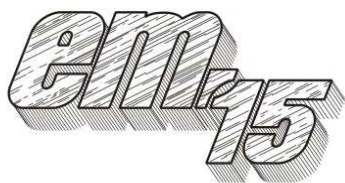


## XII Międzynarodowa Konferencja - Electromachining 2015



UNIwersytet Technologiczno-Przyrodniczy  
Wydział Inżynierii Mechanicznej, Zakład Inżynierii Produkcji  
STOWARZYSZENIE INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW  
MECHANIKÓW POLSKICH – Koło Uczelniane UTP

85-789 Bydgoszcz, ul. Kaliskiego 7  
tel. (0 52) 340-87-47, fax. (0 52) 340-82-45,  
e-mail: tomasz.paczkowski@utp.edu.pl

## Efektywność oddziaływania reduktora w mieszance egzotermicznej na właściwości stopu

The reducer efficiency effect contained in exothermic mixture on alloy's properties

TOMASZ LIPIŃSKI

W pracy przedstawiono wyniki badań efektywności oddziaływania reduktorów wprowadzonych do mieszanki w celu wywołania efektu egzotermicznego. Reduktory i mieszankę dobrano tak, aby składniki powstałe w wyniku reakcji podnosiły podstawowe właściwości mechaniczne obrabianego stopu. Uwzględniano również efekty cieplne powstałe w wyniku przebiegu reakcji.

**SŁOWA KLUCZOWE:** procesy egzotermiczne, entalpia, właściwości mechaniczne.

*The article discusses the results of the effectiveness of the impact of reducing agents introduced into the mixture for the creation of the exothermic reaction. Reducers and mixture was chosen for the increased of basic mechanical properties of alloy by the components resulting from the chemical reaction and exothermic effect. Thermal effects resulting from the reaction are taken into account as well.*

**KEYWORDS:** exothermic processes, enthalpy, mechanical properties.

### Wprowadzenie

Stopy metali nieżelaznych znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle. Jedną z popularniejszych ich grup stanowią odlewnicze stopy aluminium. Posiadają one szereg zalet, do których zaliczyć można między innymi: niską cenę, niską temperaturę odlewania, szerokie możliwości zastosowania zależne od zawartości krzemu i innych pierwiastków stopowych, dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne. Po wytworzeniu powierzchniowej warstwy  $Al_2O_3$  posiadają one dobrą odporność na działanie czynników korozyjnych i niektórych środowisk kwaśnych. Niestety ich wadą jest tworzenie w procesie stygnięcia równowagowego gruboziarnistych

faz pierwotnych i gruboziarnistej eutektyki. W zależności od zawartości w stopie krzemu opracowano szereg procesów poprawiających ich właściwości użytkowe.

Mikrostruktura niemodyfikowanych stopów Al-7%Si składa się z dużych pierwotnych dendrytów fazy  $\alpha$  oraz eutektycznych kryształów fazy  $\alpha$  i  $\beta$ . Układ ten nadaje stopowi nieduże właściwości wytrzymałościowe, ograniczające jego zastosowanie. Niekorzystne właściwości mechaniczne siluminów podeutektycznych można poprawić poprzez zastosowanie procesu modyfikacji, obróbki cieplnej, procesów technologicznych [1-8, 10-12]. W efekcie modyfikacji uzyskuje się, wynikające z rozdrobnienia mikrostruktury, polepszenie właściwości mechanicznych. Wprowadzane do stopu pierwiastki i związki chemiczne, w szeregu przypadków, pozostawiają trwały ślad w postaci chemicznego zanieczyszczenia stopu [3].

Opracowano również metody modyfikacji siluminów podeutektycznych modyfikatorami wytworzonymi ze stopów Al-Si (modyfikacja homogeniczna), zatem o składzie chemicznym obrabianego stopu, które nie pozostawiają po sobie śladu na etapie recyklingu stopu [6]. Ten niekonwencjonalny sposób modyfikacji zalecany jest do poprawy właściwości stopów czystych. Przemysłowo, w procesie produkcji stosuje się złom aluminiowy, zazwyczaj o nieznanym bliżej składzie i udziale modyfikatorów. Nie ma wówczas potrzeby dbania o czystość chemiczną stopu, który i tak jest zanieczyszczony modyfikatorami pozostawiającymi trwały efekt. Można wówczas zastosować między innymi modyfikację związkami chemicznymi dającymi efekt egzotermiczny [4, 5]. Zastosowanie tego rodzaju, również niekonwencjonalnej, metody modyfikacji umożliwia dodatkowo wprowadzenie do ciekłego stopu pierwiastków i związków chemicznych powodujących poprawę jego właściwości użytkowych. Efekty modyfikacji siluminów eutektycznych i podeutektycznych z zastosowaniem sodu, strontu i antymonu oraz innych dodatków w procesie metalurgicznym są dobrze znane, czego dowodem są liczne publikacje [8, 12]. Informacje dotyczące ich modyfikacji składnikiem wytworzo-

nym z obrabianego stopu za pomocą mieszanki egzotermicznej oraz efektu oddziaływania wydzielającego się w procesie modyfikacji i krzepnięcia stopu ciepła nie są natomiast tak liczne. Dlatego celowym jest podjęcie tematu wpływu modyfikatorów egzotermicznych, ich składników oraz produktów i efektów cieplnych reakcji na stopy odlewnicze. Prezentowane badania mogą więc stanowić przykład niekonwencjonalnego zastosowania konwencjonalnej metody (modyfikowania własności) [9].

### Cel i metodyka badań

Celem badań było porównanie oddziaływania boraksu i boraksu z reduktorami wywołującymi reakcje egzotermiczne na mikrostrukturę i podstawowe właściwości mechaniczne stopu po modyfikacji.

Badania przeprowadzono na przemysłowym stopie Al-Si9Mg dostarczonym w gąskach. Stop poddawano obróbce w formie odlewniczej (metoda Inmold). Do obróbki zastosowano mieszankę egzotermiczną, której główne składniki oraz przedział zmian przedstawiono w tab. 1. Badania przeprowadzono na podstawie planu czynnikowego 2<sup>3</sup>. Udział reduktorów Al i Mg obliczano zgodnie z równaniami (1) i (2) i powiększono o 5%. Schemat formy odlewniczej przedstawiono na rys. 1.

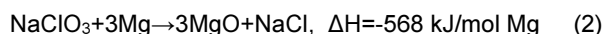
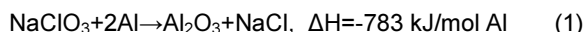
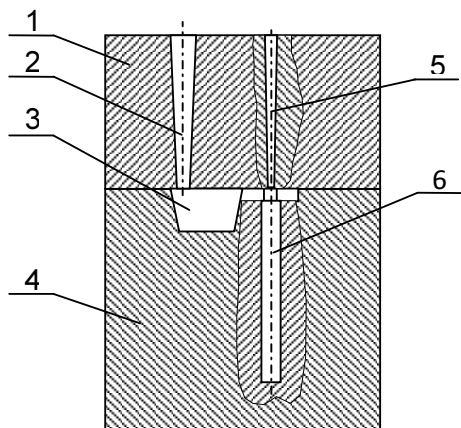


Tabela 1. Udział wagowy składników mieszanki

Składnik	Poziomy zmian udziału składnika [%]			
	Podstawowy	Zmian	Niższy	Wyższy
	0	-	-1	+1
NaCl <sub>3</sub>	0,7	0,3	0,4	1,0
NaCl <sub>3</sub> +Al	0,7	0,3	0,4	1,0
NaCl <sub>3</sub> +Mg	0,7	0,3	0,4	1,0



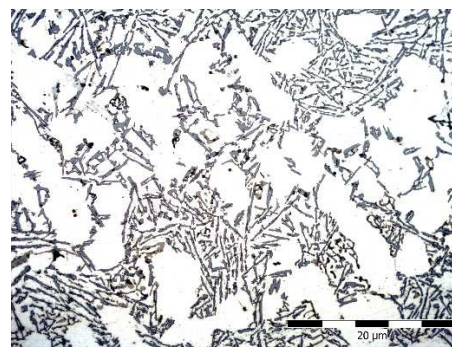
Rys. 1. Schemat formy odlewniczej: 1 – skrzynka górna, 2 – wlew główny, 3 – komora reakcyjna, 4 – skrzynka dolna, 5 – przelew, 6 – próbka do badań wytrzymałościowych

Modyfikator przygotowano poprzez wymieszanie poszczególnych jego składników w proporcjach odpowiadających punktom planu badań. Przygotowany modyfikator po sprasowaniu umieszczano w komorze reakcyjnej formy odlewniczej. Formę wykonaną ręcznie z masy formierskiej zalewano ciekłym stopem o temperaturze 1123 K. Z każdego eksperymentu otrzymywano po dwie próbki o wymiarach  $\phi 8 \times 120$  mm. Z dolnej części każdej z próbek odcinano 10 mm. Na powierzchni cięcia przygotowano zgląd metalograficzny do badań mikrostruktury. Z górnej części odlewu

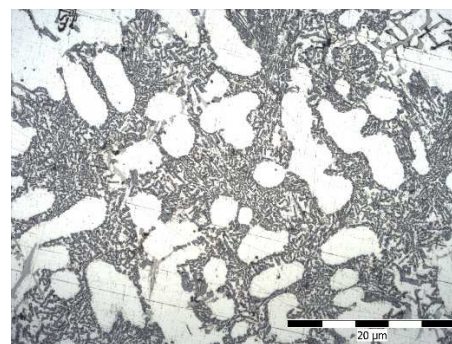
przygotowywano próbkę do badań mechanicznych. Badania twardości prowadzono na główkach próbek wytrzymałościowych, po zeszlifowaniu poboczniczy na głębokość 2 mm. Badania wytrzymałościowe prowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZD-30 wg PN-EN 6892-1:2010 Metale. Próba rozciągania. Część 1: Metoda badania w temperaturze pokojowej. Próbkę twardości prowadzono zgodnie z PN-EN ISO 6506-1:2014-12 Metale. Pomiar twardości sposobem Brinella. Część 1: Metoda badań na twardościomierzu HPO używając kulki  $\phi 2.5$  mm. Badania mikroskopowe prowadzono na mikroskopie optycznym Olympus IX70.

### Wyniki badań i ich analiza

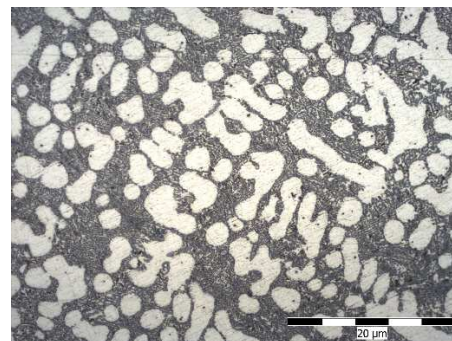
Przykładowe mikrostruktury stopu AlSi9Mg przedstawiono na rys. 2-4.



Rys. 2. Mikrostruktura stopu AlSi9Mg po obróbce 0,4% (NaClO<sub>3</sub>+Mg) + 0,4% (NaClO<sub>3</sub>+Al) + 0,4% (NaClO<sub>3</sub>)



Rys. 3. Mikrostruktura stopu AlSi9Mg po obróbce 1,0% (NaClO<sub>3</sub>+Mg) + 1,0% (NaClO<sub>3</sub>+Al) + 0,4% (NaClO<sub>3</sub>)

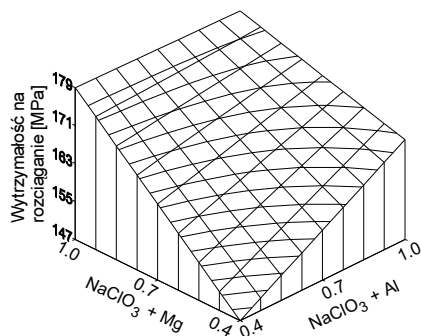


Rys. 4. Mikrostruktura stopu AlSi9Mg po obróbce 1% (NaClO<sub>3</sub>+Mg) + 0,4% (NaClO<sub>3</sub>+Al) + 0,4% (NaClO<sub>3</sub>)

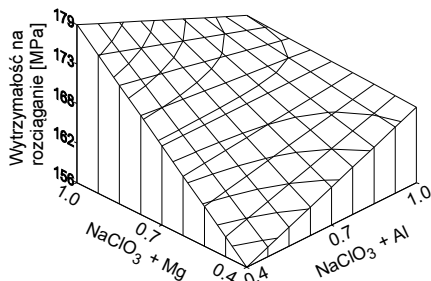
Po obróbce stopu AlSi9Mg mieszanką o składzie: 0,4% (NaClO<sub>3</sub>+Mg) + 0,4% (NaClO<sub>3</sub>+Al) + 0,4% (NaClO<sub>3</sub>) mikrostruktura jest częściowo zmodyfikowana. Występuje iglasta eutektyka ( $\alpha+\beta$ ) na tle dendrytów fazy  $\alpha$  (rys. 2). Po zwiększeniu udziałów (NaClO<sub>3</sub>+Mg) i (NaClO<sub>3</sub>+Al) do 1% nastąpił

dalszy wzrost stopnia zmodyfikowania mikrostruktury (rys. 3). Nastąpiło rozdrobnienie eutektycznej fazy  $\beta$ , wymiary dendrytów fazy  $\alpha$  nie uległy istotnej zmianie. Po skorygowaniu w mieszance składnika ( $\text{NaClO}_3 + \text{Al}$ ) do 0,4% stwierdzono dalsze rozdrobnienie eutektyki stopu oraz rozdrobnienie pierwotnej fazy  $\alpha$ .

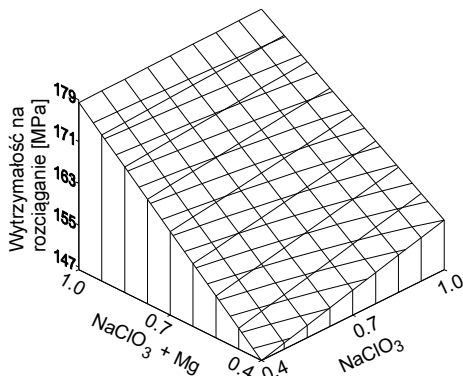
Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie stopu  $\text{AlSi9Mg}$  przedstawiono na rys. 5+10. Największą wytrzymałość na rozciąganie  $R_m = 179$  MPa otrzymano po obróbce stopu mieszanką o składzie: 1,0% ( $\text{NaClO}_3 + \text{Mg}$ ) + 0,4% ( $\text{NaClO}_3 + \text{Al}$ ) + 0,4% ( $\text{NaClO}_3$ ) – rys. 5. Z analizy wyników wytrzymałości wynika, że najefektywniej ze składnikami mieszanki  $\text{NaClO}_3$  oddziaływał reduktor Mg. Przy zawartości 1,0% ( $\text{NaClO}_3 + \text{Mg}$ ) wzrost udziału ( $\text{NaClO}_3 + \text{Al}$ ) powodował zmniejszenie wytrzymałości  $R_m$ . Natomiast zwiększenie ilości  $\text{NaClO}_3$  w mieszance wywoływało wzrost  $R_m$ . Efekt ten może wynikać z powstania  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub z przekroczenia wartości energetycznej w zakresie, w którym wzmacnia ona korzystne zmiany analizowanego parametru  $R_m$ .



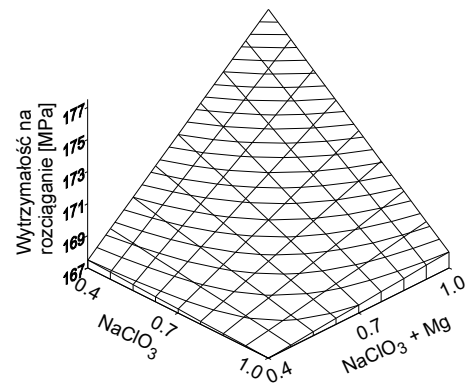
Rys. 5. Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) stopu  $\text{AlSi9Mg}$  po obróbce  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 = 0,4\%$



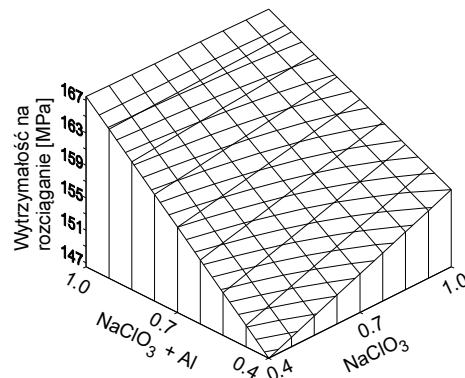
Rys. 6. Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) stopu  $\text{AlSi9Mg}$  po obróbce  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 = 1,0\%$



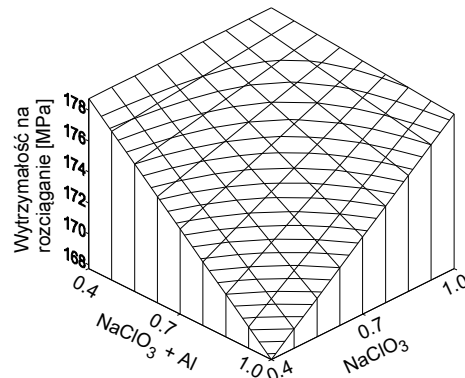
Rys. 7. Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) stopu  $\text{AlSi9Mg}$  po obróbce  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} = 0,4\%$



Rys. 8. Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) stopu  $\text{AlSi9Mg}$  po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} = 1,0\%$



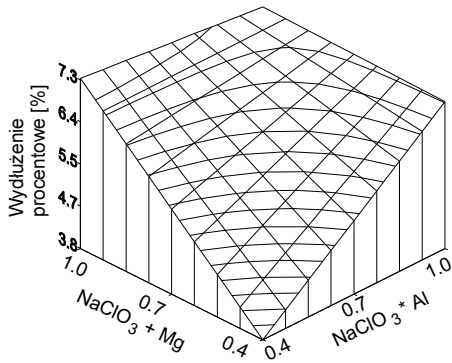
Rys. 9. Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) stopu  $\text{AlSi9Mg}$  po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} = 0,4\%$



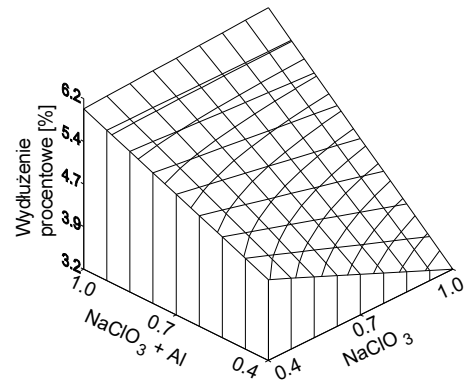
Rys. 10. Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) stopu  $\text{AlSi9Mg}$  po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} = 1,0\%$

Wydłużenie procentowe po obróbce siluminu mieszanką dającą efekt egzotermiczny przedstawiono na rys. 11+16. Największe wydłużenie  $A = 7.3\%$  otrzymano, podobnie jak dla  $R_m$ , po obróbce stopu mieszanką o składzie: 1,0% ( $\text{NaClO}_3 + \text{Mg}$ ) + 0,4% ( $\text{NaClO}_3 + \text{Al}$ ) + 0,4% ( $\text{NaClO}_3$ ).

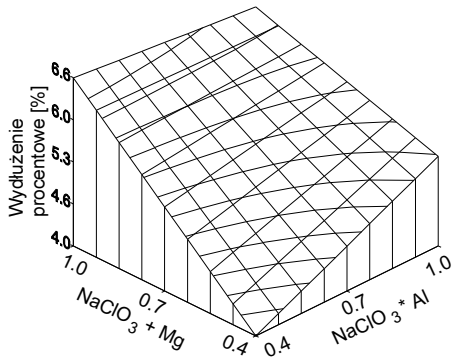
Twardość Brinella po obróbce siluminu mieszanką dającą efekt egzotermiczny przedstawiono na rys. 17+22. Największą twardość  $H = 66$  HB otrzymano również, podobnie jak dla  $R_m$  i  $A$  po obróbce stopu mieszanką o składzie: 1,0% ( $\text{NaClO}_3 + \text{Mg}$ ) + 0,4% ( $\text{NaClO}_3 + \text{Al}$ ) + 0,4% ( $\text{NaClO}_3$ ). Zmiany twardości oscylują w zakresie od 54 do 66 HB. Dla tego parametru ze wzrostem ilości ( $\text{NaClO}_3 + \text{Al}$ ) nastąpił wzrost twardości. Najprawdopodobniej obok zmian morfologii faz o efekcie decydują powstałe podczas reakcji cząstki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



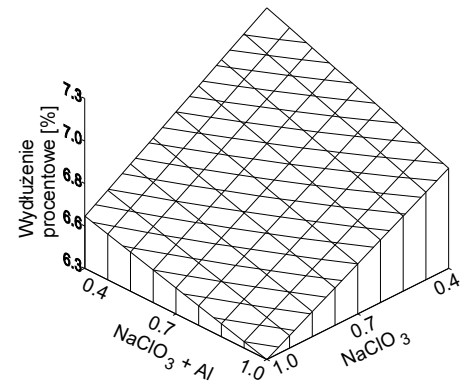
Rys. 11. Wydłużenie procentowe (A) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3+\text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 = 0,4\%$



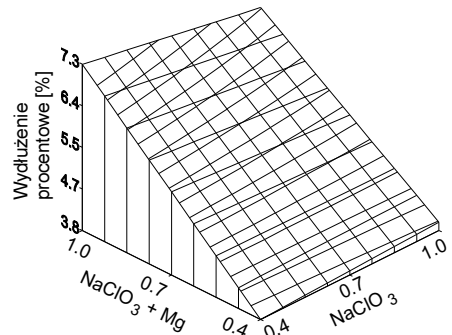
Rys. 15. Wydłużenie procentowe (A) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Mg} = 0,4\%$



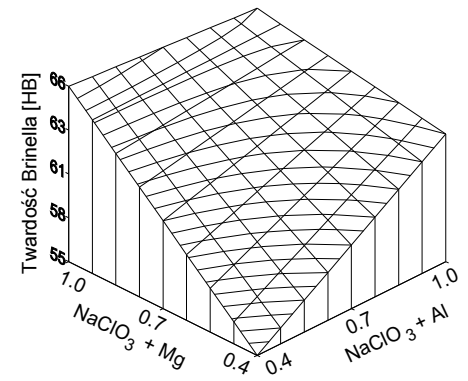
Rys. 12. Wydłużenie procentowe (A) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3+\text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 = 1,0\%$



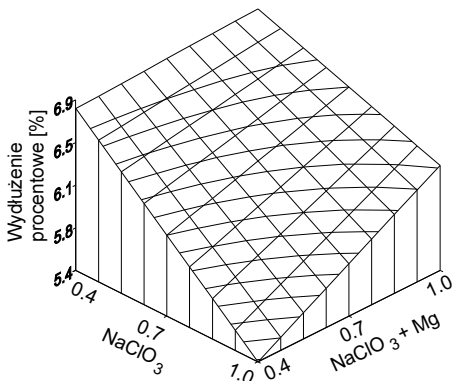
Rys. 16. Wydłużenie procentowe (A) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Mg} = 1,0\%$



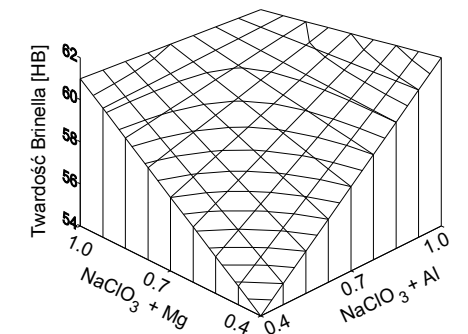
Rys. 13. Wydłużenie procentowe (A) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Al} = 0,4\%$



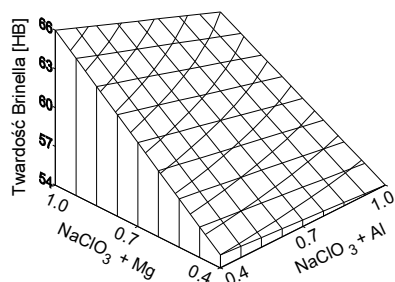
Rys. 17. Twardość Brinella (HB) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3+\text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 = 0,4\%$



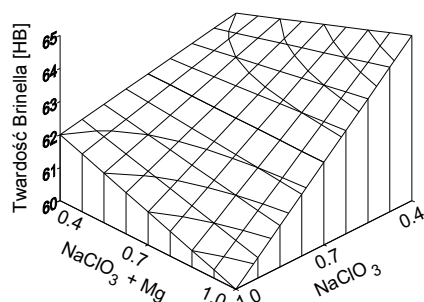
Rys. 14. Wydłużenie procentowe (A) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Al} = 1,0\%$



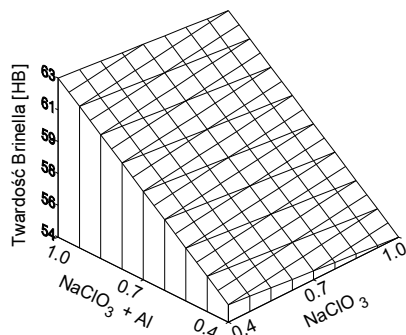
Rys. 18. Twardość Brinella (HB) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3+\text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3+\text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 = 1,0\%$



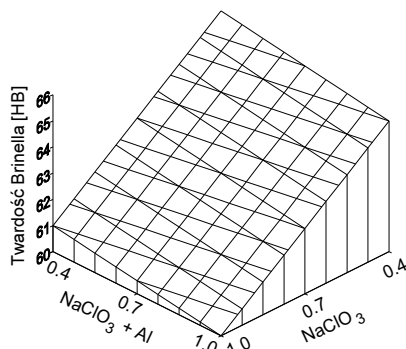
Rys. 19. Twardość Brinella (HB) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} = 0,4\%$



Rys. 20. Twardość Brinella (HB) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} = 1,0\%$



Rys. 21. Twardość Brinella (HB) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} = 0,4\%$



Rys. 22. Twardość Brinella (HB) stopu AlSi9Mg po obróbce  $\text{NaClO}_3 \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Al} \in <0,4; 1,0>$  [%],  $\text{NaClO}_3 + \text{Mg} = 1,0\%$

## Podsumowanie

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że efektywność oddziaływania mieszanki zależy od jej składu, a zatem od jakości reduktora, gdyż jedynie on był zmienną poszczególnych składników mieszanki.

Zastosowanie magnezu jako reduktora w mieszance egzotermicznej, jest korzystniejsze niż aluminium, pomimo gorszego efektu energetycznego przebiegu reakcji.

Najlepsze właściwości mechaniczne otrzymano dla mieszanki o składzie: 1,0% ( $\text{NaClO}_3 + \text{Mg}$ ) + 0,4% ( $\text{NaClO}_3 + \text{Al}$ ) + 0,4% ( $\text{NaClO}_3$ ). Zastosowanie wysokoenergetycznej mieszanki z reduktorem w postaci Al zwiększyło twardość stopu AlSi9Mg, najprawdopodobniej na skutek powstania fazy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zestawienie dwóch reduktorów jednocześnie (Al i Mg) powoduje wzrost wielkości eutektycznej fazy  $\beta$ , a tym samym pogorszenie badanych właściwości.

Porównując wyniki badań z wynikami prac [4,5] stwierdzono, że pomimo korzystnego wpływu reduktorów w mieszance oraz mieszanki dającej efekt egzotermiczny na mikrostrukturę i właściwości modyfikowanego stopu, efektywność oddziaływania efektu cieplnego na zmianę mikrostruktury zależy od zastosowanych związków chemicznych. Należy sądzić, że efekt egzotermiczny może powodować poprawę właściwości stopów do pewnego zakresu, właściwego dla stopu oraz składników mieszanki egzotermicznej, po przekroczeniu, którego jego efektywność maleje lub wręcz pogarsza właściwości stopu. Poprawianie właściwości stopu Al-Si poprzez obróbkę pierwiastkami i związkami chemicznymi dającymi efekt egzotermiczny należy zatem prowadzić indywidualnie dostosowując się do warunków technologicznych.

## LITERATURA

- Chen Y., Pan Y., Lu T., Tao S., Wu J., Effects of combinative addition of lanthanum and boron on grain refinement of Al-Si casting alloys. *Materials and Design* 64, 423–426, 2014.
- Cupryś R., Major B., Wołczyński W., Transition of Flake into Fibre Structure in Eutectic Al-Si. *Materials Science Forum Vols. 329-330*, 161-166, 2000.
- Kurz W., Fisher D.J., *Fundamentals of Solidifications*. Trans Tech Publications 1992.
- Lipiński T., Bramowicz M., Szabracki P., The Microstructure and Mechanical Properties of Al-7%SiMg Alloy Treated with an Exothermic Modifier Containing Na and B. *Solid State Phenomena* 203-204, 250-253, 2013.
- Lipiński T., Szabracki P., Modification of the hypo-eutectic Al-Si alloys with an exothermic modifier. *Archives of Metallurgy and Materials* 58(2), 453-458, 2013.
- Lipiński T., Microstructure and Mechanical Properties of the AlSi13Mg1CuNi Alloy with Ecological Modifier. *Manufacturing Technology* 11(11), 40-44, 2011.
- Sheng M., Tao Z., Jia P., Leng J., Geng H., Effects of Y and Y Combined with Al-5Ti-1B on the Microstructure and Mechanical Properties of Hypoeutectic Al-Si Alloy. *The Minerals, Metals & Materials Society* 67(2), 330-335, 2015.
- Sreeja Kumari S.S., Pillai R.M., Pai B.C. *Structure and properties of calcium and strontium treated Al-7Si-0.3Mg alloy: A comparison*. *Journal of Alloys and Compounds* 460, 472–477, 2008.
- Styp-Rekowski M., Techniki wytwarzania skoncentrowanymi nośnikami energii – hybrydowe i niekonwencjonalne metody obróbki. *Obróbka Metalu* nr 2, 10-14, 2014.
- Wołczyński W., Cupryś R., The analysis of the influence of the gibbs free energy onto the lamella-rod transition in Al-Si alloy. *Archives of Metallurgy Volume* 44 (3), 339-353, 1999.
- Wołczyński W., Guzik E., Eutectic solidification as explained by the thermodynamics of irreversible processes. *Archives Of Foundry Engineering* 9, 113-116, 2009.
- Zhang X.H., Su G.C., Ju C.W., Wang W.C., Yan W.L. 2010. Effect of modification treatment on the microstructure and mechanical properties of Al-0.35%Mg-7.0%Si cast alloy. *Materials and Design* 31: 4408–4413.