

J. CZOCHRAŁSKI i J. KACZYŃSKI

Wpływ metali ziem alkalicznych na silumin

L'influence des métaux des terres alcalines sur l'alpax

TREŚĆ: Przedstawiono dotychczasowe badania nad uszlachetnianiem siluminu z uwzględnieniem prac dotyczących działania wapnia oraz strontu i baru na silumin i na jego składniki. Przeprowadzono próby uszlachetniania, wprowadzając do stopionego siluminu nieznaczne ilości wapnia, strontu i baru. Otrzymano efekt uszlachetnienia dodatkiem 0,05% Sr, przyczem osiągnięto wytrzymałość na rozciąganie $R_r=19,2$ kg/mm², wydłużenie $A_{10}=7\%$.

I. Wstęp.

Silumin, eutektyczny stop aluminium z krzemem (13% Si), zawdzięcza swe zastosowanie techniczne odkryciu A. Pacz'a, który w r. 1920 opatentował sposób uszlachetniania tego stopu zapomocą fluorku sodowego, osiągając zmianę struktury i wzrost własności wytrzymałościowych. Od tej chwili rozpoczęły się liczne badania nad procesem uszlachetniania siluminu, które nie doprowadziły jednak do teoretycznego wyjaśnienia istoty tego zjawiska. Stwierdzono, że czynnikiem uszlachetniającym jest sód, bądź to w postaci metalicznej, bądź też w postaci soli (z wyjątkiem NaCl i Na₂SO₄).

Czochrałski¹⁾ określił warunki procesu uszlachetniania i wpływ zawartości sodu na strukturę i własności mechaniczne siluminu. Jego wnioski zostały potwierdzone przez późniejsze badania analityczne Scheuera²⁾.

Próby zastąpienia sodu innymi pierwiastkami, wykonane przez Weltera³⁾, Petit'a⁴⁾ i Kotô⁵⁾,

którzy poddawali badaniu wpływ: K, Li, Ca, Mg, Zn, Cd, Cu, Ti, Sn, Ce, Pb, As, Sb, P, S, Mn, Fe, Ni, Co, oraz stopów: Cu-Mn, Cu-Mg, Cu-P, dały korzystny efekt jedynie w przypadku potasu i częściowo litu. Usiłowania uszlachetnienia siluminu na drodze termicznej, przez szybkie chłodzenie krzepnącego stopu, nie dały dodatnich wyników. Silumin, poddany przez Weltera⁶⁾ krzepnięciu pod ciśnieniem 13000 do 20000 atm., wykazał natomiast budowę i własności wytrzymałościowe zbliżone do własności stopu ulepszanego sodem.

Wpływ dodatku wapnia był niejednokrotnie przedmiotem badań. Welter³⁾ i Grogan⁷⁾ stwierdzili ujemne działanie tego metalu na własności mechaniczne. Shinoda⁸⁾ i Doan⁹⁾ znaleźli, że stop zawierający Ca tworzy potrójną eutektykę 11,5% Si i 0,9% Ca między Al, Si i CaSi₂.

Jeżeli chodzi o pozostałe wapniowce: Sr i Ba, to poza danymi patentowymi niema żadnych wskazówek co do ich działania na silumin. Jedynie z pracy Wöhler'a i Schuff'a¹⁰⁾ wiadomo, że w temperaturze około 1000° zarówno Sr jak i Ba mogą tworzyć z krzemem związki SrSi, SrSi₂, Ba₂Si₂, BaSi₂ i BaSi₃. Pozatem Alberti¹¹⁾ oraz Anders i Alberti¹²⁾ podali częściowy wykres termiczny układu Ba-Al.

⁶⁾ G. Welter, Przegląd Techniczny, 70, 153, (1931).

⁷⁾ J. D. Grogan, J. Inst. Metals, 36, 269 (1926).

⁸⁾ G. Shinoda, J. Inst. Metals, 41, 441 (1929).

⁹⁾ G. Doan, Z. Metallkunde, 18, 350 (1926).

¹⁰⁾ L. Wöhler u. W. Schuff, Z. anorg. allgem. Chem., 209, 33 (1932).

¹¹⁾ E. Alberti, Z. Metallkunde, 26, 6 (1934).

¹²⁾ K. Anders u. E. Alberti, Z. Metallkunde, 27, 126, (1935).

¹⁾ J. Czochrałski, Z. Metallkunde, 13, 507 (1921); 15, 200 (1923); 18, 50 (1926); 19, 14 (1927).

²⁾ E. Scheuer, Z. Metallkunde, 25, 139 (1933).

³⁾ G. Welter, J. Inst. Metals, 36, 324 (1926).

⁴⁾ M. Petit, Rev. metall., 23, 418 (1926).

⁵⁾ H. Kotô, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., (A), 18, 1 (1935).

II. Część doświadczalna.

Sporządzono stop wyjściowy z aluminium rafinowanego (99,992% Al) i krzemu technicznego Kahlbauma. Analiza chemiczna wykazała zawartość Si=13,0% oraz zanieczyszczenia: Fe od 0,08 do 0,11% i Ca od 0,01 do 0,017%. Punkt krzepnięcia wynosił 573°, wytrzymałość na rozciąganie w stanie odlanym $R_r=15,8 \text{ kg/mm}^2$, wydłużenie: $A_{10}=2,6\%$ (złom przedstawiony jest na fot. 1a, Pl. XXXIII).

Do prób uszlachetniania służyły metale Mercka (stront elektrolityczny, bar z amalgamatu).

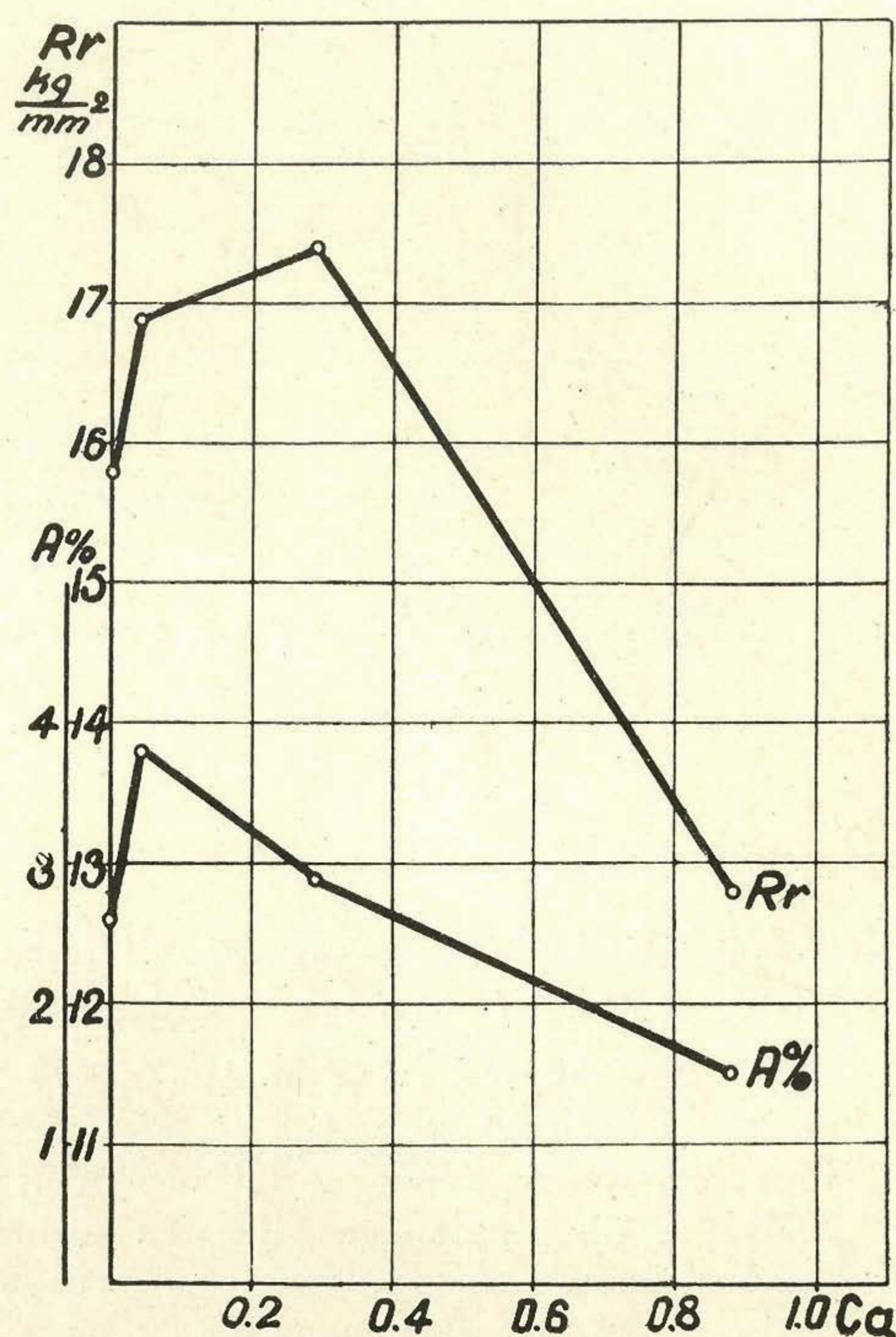
Doświadczenia przeprowadzano w następujący sposób: 120 do 130 g siluminu topiono w tyglu grafitowo-szametowym w elektrycznym piecu oporowym i przegrzewano do 850°. Po wprowadzeniu wapnia, baru lub strontu zapomocą żelaznego dzwona, obniżano temperaturę do 750° i odlewano do formy piaskowej, otrzymując 2 cylindryczne próbki wytrzymałościowe o średnicy 8 mm, długości pomiarowej 80 mm. Próbki te poddawano badaniom wytrzymałości na rozciąganie nie stosując obróbki mechanicznej ani cieplnej.

Mikrostrukturę badano na szlifach wyciętych z różnych miejsc próbki. Trawiono 0,1 lub 0,5 procentowym roztworem kwasu fluorowodorowego i rozcieńczonym HCl. Zawartość wprowadzonego dodatku sprawdzano analitycznie, w przypadkach wątpliwych zaś również spektroskopowo.

Ponieważ wpływ wapnia na silumin jest dostatecznie zbadany, przeto dla porównania wykonano tylko trzy wytopy zawierające: 0,04, 0,29 i 0,88% Ca. Wyniki podane są na rys. 1. Złom próbki o zawartości 0,88% Ca przedstawiony jest na fot. 1 b (Pl. XXVIII).

Próbki zawierające wapń posiadały budowę niejednorodną; obok pierwotnej niezmięnionej występowała struktura drobnoeutektyczna z wydzielonemi dendrytami Al. Stop o zawartości 0,88% Ca wykazał ponadto obecność nowej fazy (prawdopodobnie CaSi_2) w postaci kryształów iglastych (fot. 2, Pl. XXVIII).

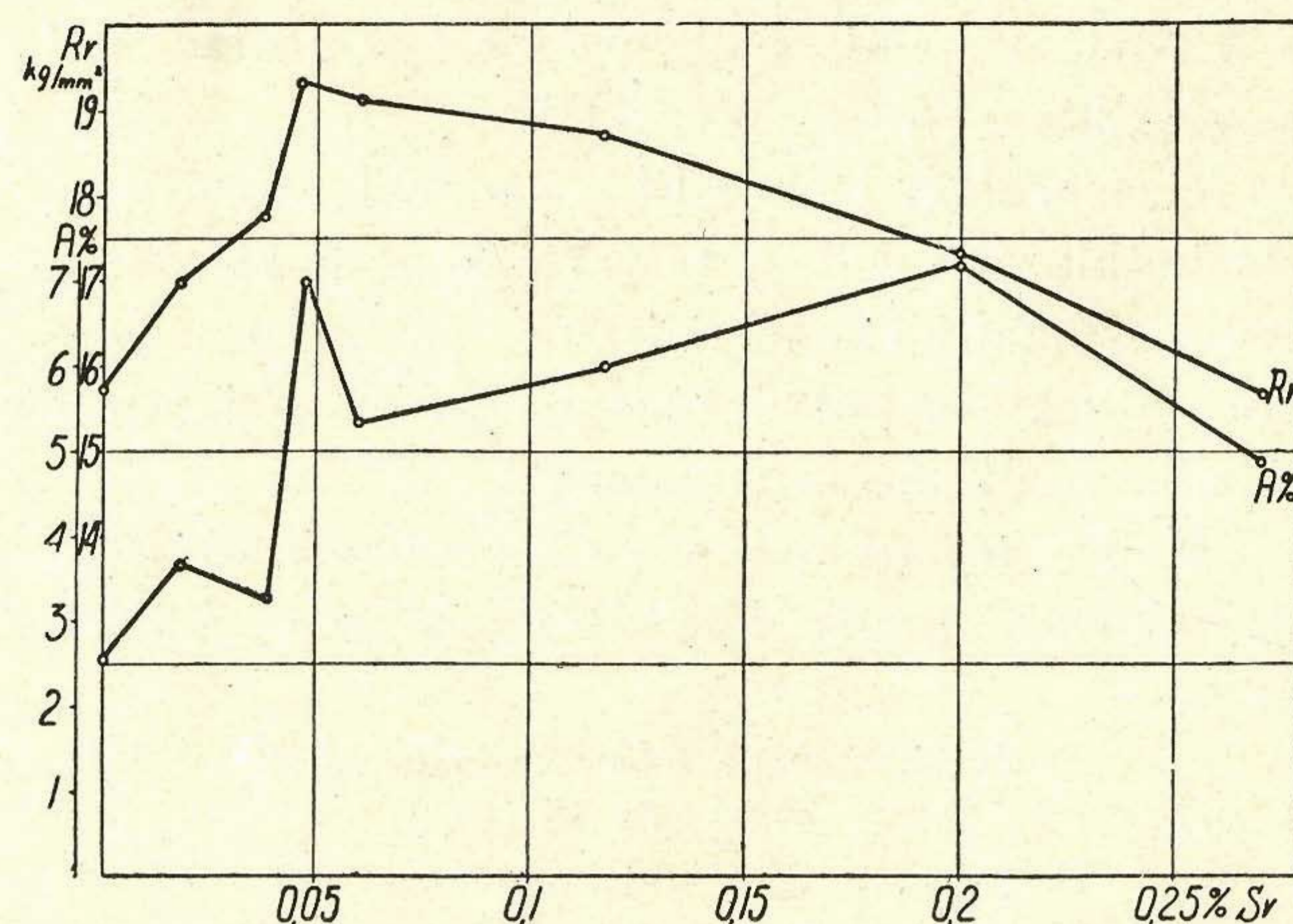
Z powyższych danych wynika, że zawartość wapnia rzędu 0,2% nie wywiera szkodliwego wpływu na własności siluminu, natomiast większa zawartość Ca, prawdopodobnie wskutek powstania nowej fazy CaSi_2 , powoduje gwałtowny spadek własności mechanicznych.



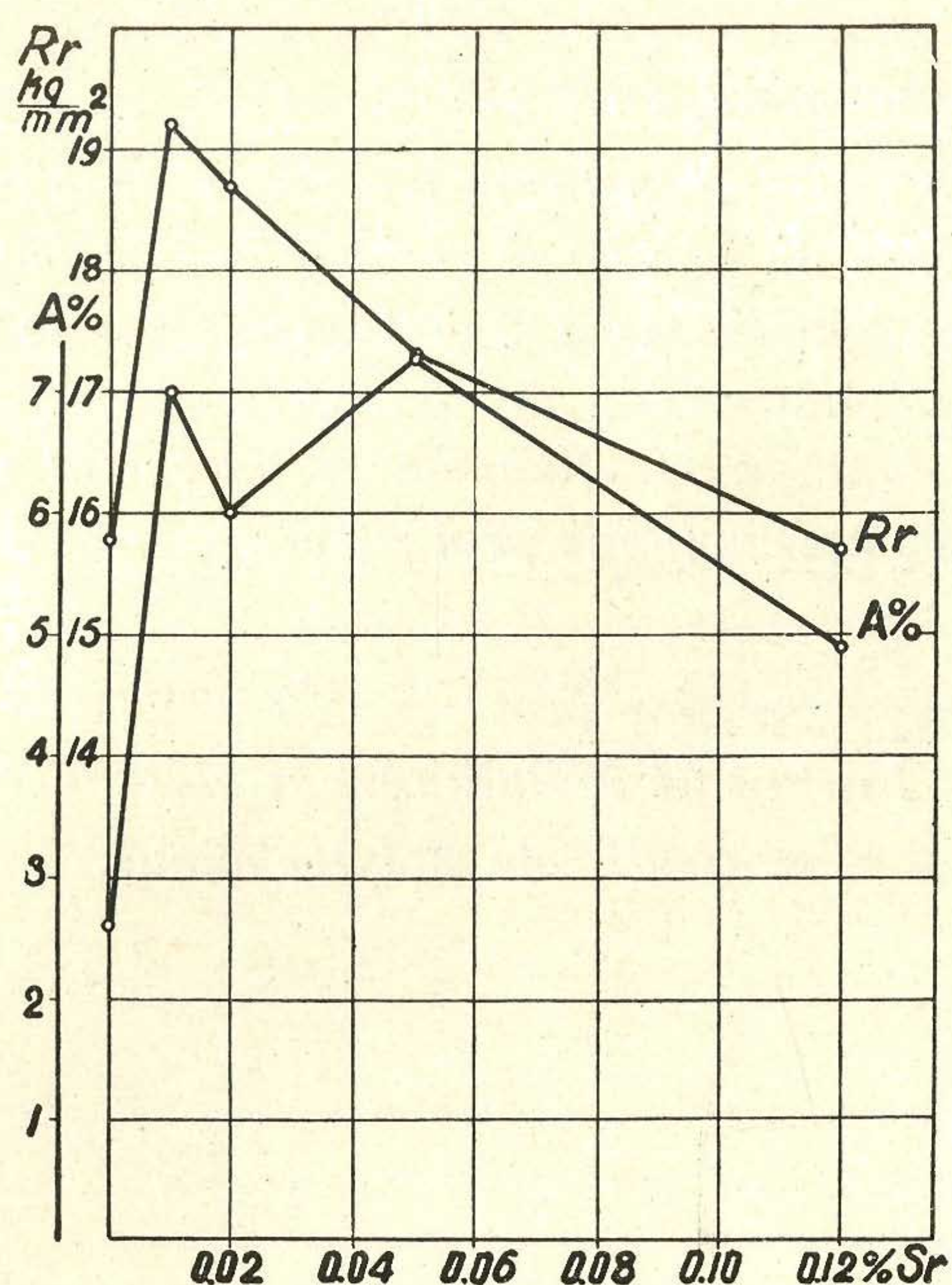
Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od zawartości Ca w procentach.

Wpływ strontu badano na 7 wytopach wykonanych przy użyciu dodatków: 0,019; 0,039; 0,047; 0,06; 0,117; 0,20; 0,27% Sr. Analiza chemiczna, wykonana przez Chemiczny Instytut Badawczy, wykazała w tych próbkach zawartość: 0,01; 0,01; 0,01; 0,02; 0,02; 0,05; 0,12% Sr.

Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia podane są na rys. 2 i 3, wygląd złomu próbki uszlachetnionej dodatkiem 0,047% strontu, na fot. 1c (Pl. XXXVIII).



Rys. 2. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od ilości dodanego Sr w procentach.



Rys. 3. Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie (A) siluminu w zależności od analitycznie stwierdzonej zawartości Sr w procentach.

Badania mikrograficzne wykazały, że całkowitą zmianę struktury siluminu powoduje dodatek strontu w ilości 0,047% (według analizy 0,01%) (Fot. 4, Pl. XXVIII), podczas gdy przy użyciu 0,039% Sr struktura pozostaje jeszcze normalna (Fot. 3). Wytopy z dodatkiem 0,047 do 0,2% strontu posiadały również budowę całkowicie uszlachetnioną, przy użyciu zaś 0,27% Sr pojawiły się wydzielania kryształów luźno rozmieszczonych na tle drobnoziarnistej eutektyki. Kryształy te przy dłuższym przebywaniu próbki w wilgotnej atmosferze przybierały barwę jasno żółtą.

Zestawiając wyniki badań mikrograficznych z próbami wytrzymałościowymi można stwierdzić, że stront działa uszlachetniająco na silumin, wywołując przy zastosowaniu dodatku około 0,05% Sr podobny efekt, jaki osiąga się przy użyciu sodu.

Próby uszlachetniania siluminu zapomocą baru nie powiodły się. W wytopach z dodatkami: 0,053, 0,16 i 0,5% Ba zarówno analiza chemiczna jak i spektrograficzna nie stwierdziła obecności baru, struktura tych prób zaś pozostała normalną (Fot. 5, Pl. XXVIII). Przyczyną tego był prawdopodobnie nieodpowiedni materiał, mianowicie Ba z amalgamatu w postaci drobnego proszku, który w czasie doświadczenia ulegał utlenieniu.

III. Wnioski.

1) Z uwzględnionych w niniejszej pracy pierwiastków grupy ziem alkalicznych (Ca , Sr , Ba) jedynie stront działa uszlachetniająco na silumin.

2) Uszlachetnienie strontem wywołuje w budowie i własnościach siluminu podobne zmiany jak modyfikacja zapomocą sodu.

3) Efekt uszlachetnienia zachodzi przy pewnym optymalnym dodatku strontu, poniżej którego działanie jest niezupełne, przy wyższych zawartościach zaś następuje spadek własności mechanicznych. W danych warunkach doświadczeń zupełny efekt uszlachetnienia osiągnięto dodatkiem 0,047% Sr (zawartość Sr w skrzepłym stopie 0,01%).

4) Wyjaśnienie istoty procesu modyfikacji siluminu pod wpływem strontu nie jest w obecnej chwili możliwe ze względu na nieznaną strukturę termicznych układów: $Al-Sr$ i $Sr-Si$, natomiast stwierdzone w niniejszej pracy podobieństwo działania strontu do wpływu sodu nie potwierdza tych hipotez uszlachetniania, które, opierając się na niskim punkcie topliwości sodu, przypisują mu czysto mechaniczne działanie. Wysoki punkt topliwości strontu (757°) zdaje się wykluczać możliwości działania modyfikatora jako koloidu ochronnego lub t. p.

Warszawa, 1936,

Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa
Politechniki Warszawskiej.

L'influence des métaux des terres alcalines sur l'alpax

par J. CZOCHRAŁSKI et J. KACZYŃSKI

R é s u m é

1) On a exécuté des essais ayant pour sujet l'affinage de l'alpax contenant 13% Si , 0,1% Fe , 0,10% Ca , le reste Al , en ajoutant des doses minimales des métaux Ca , Sr , ou Ba , dans

une température de 850°. L'étude des alliages affinés a été réalisée au moyen d'analyses métallographiques et d'essais mécaniques sur des échantillons coulés dans le sable.

2) On a pu constater, que parmi les éléments de la groupe de terres alcalines mentionnés dans ce travail, seul le strontium a une influence avantageuse sur l'affinage de l'alpax. Les résultats des essais mécaniques: la charge de rupture R et l'allongement A par rapport à la quantité ajoutée du Sr et de sa teneur dans l'échantillon d'après l'analyse chimique, sont représentés sur les figures No. 2 et 3, tandis que la structure micrographique est reproduite sur la foto. 3 (Pl. XXVIII). Il résulte donc des faits susmentionnés que le strontium agit d'une façon semblable au sodium. L'effet total de l'affinage a

été obtenu en ajoutant 0,047% Sr (d'après l'analyse le montant est 0,01%).

Le fait que la façon d'agir du strontium et l'influence du sodium se ressemblent ne confirme pas ces hypothèses qui sont basées sur le point bas de solidification du dernier élément, et qui lui prêtent un fonctionnement purement mécanique comme colloïde protecteur.

Warszawa, 1936.

Institut de Métallurgie et Métallographie
à l'Ecole Polytechnique.