

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **216825**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **396030**

(51) Int.Cl.
B22C 9/04 (2006.01)
B22D 27/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **19.08.2011**

(54)

Sposób wytwarzania odlewów precyzyjnych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.03.2013 BUP 05/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.05.2014 WUP 05/14

(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT ODLEWNICTWA, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
EDWARD CZEKAJ, Kraków, PL
ALEKSANDER KARWIŃSKI, Kraków, PL

PL 216825 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania odlewów precyzyjnych, zwłaszcza w formach ceramicznych, ze stopów na osnowie aluminium, magnezu, miedzi, cynku i żelaza.

Po zalaniu wnęki formy ceramicznej ciekłym stopem wymagane jest szybkie, objętościowe lub kierunkowe, jego schłodzenie w celu uzyskania odlewów o zwartej budowie bez porowatości, charakteryzujących się względnie jednorodną i drobnoziarnistą strukturą, a w konsekwencji podwyższonymi właściwościami mechanicznymi.

Stosowane w odlewnictwie precyzyjnym formy ceramiczne cechują się słabym przewodnictwem cieplnym i w związku z tym czas krzepnięcia ciekłego metalu jest stosunkowo długi. Na skutek wolnego krzepnięcia powstaje gruboziarnista struktura, która jest przyczyną zmniejszonych właściwości mechanicznych odlewu.

W celu uzyskania wymaganej zwartości struktury odlewu należy zapewnić kierunkowe krzepnięcie metalu. Na przykład, sposób wytwarzania odlewów precyzyjnych według opisu patentowego DE-OS 3629079 polega na tym, że zastosowano formy ceramiczne z wbudowanymi w określonych miejscach pojemnikami typu kieszeni. Przed zalaniem formy ciekłym metalem kieszenie wypełnia się śrutem stalowym. Ze względu na zwiększoną w odniesieniu do pojemności stopu aluminium pojemność cieplną śrutu, zapewnia on intensywne odprowadzanie ciepła z ciekłego metalu, pozwalające na wykonywanie odlewów z obszarami kierunkowego krzepnięcia. W opisie patentowym EP571703, jako czynnik chłodzący formę ceramiczną zalaną ciekłym stopem stosuje się płynne chłodziwo, korzystnie w stanie ciekłym, o zmiennym stopniu przegrzania, którego temperatura wrzenia jest niższa od temperatury zalewanego metalu. Płynne chłodziwo musi charakteryzować się odpowiednią lepkością i stanowi mieszaninę substancji o różnych temperaturach wrzenia. Jako przykład podaje się kompozycję zawierającą: wosk, glikol, ester i/lub olej. Ze względu na łatwopalność składników płynu chłodzącego proces prowadzi się w zamkniętym zbiorniku, w obojętnej atmosferze gazowej. Zgodnie z opisem patentowym US6622774, zalane stopem aluminium formy ceramiczne chłodzi się w kąpieli olejowej, która posiada wysoką temperaturę zapłonu oraz małą lepkość. Z kolei w opisie US2008/0011442 wypełnioną ciekłym metalem ceramiczną formę odlewniczą przetrzymuje się pod ciśnieniem co najmniej 20 MPa w czasie około 300 sekund, a potem wprowadza do ciekłego chłodziwa o temperaturze -100°C lub niższej. Korzystnym jest poddawanie krzepnącego metalu oddziaływaniu ultradźwięków lub innemu alternatywnemu procesowi.

Sposób wytwarzania odlewów precyzyjnych, zwłaszcza w formach ceramicznych, ze stopów na osnowie Al, Mg, Cu, Zn i Fe, według wynalazku polega na tym, że wygrzewa się formę ceramiczną w temperaturze z zakresu $800-1000^{\circ}\text{C}$ w czasie 2-4 godzin, następnie formę się chłodzi do temperatury w przedziale $20-950^{\circ}\text{C}$ i przetrzymuje w tej temperaturze przez 10-40 min, po czym zalewa się ciekłym stopem przegrzany o 50 do 200°C ponad punkt początkowy topnienia i po 10-100 s, ze stałą lub zmienną prędkością, wprowadza do ciekłego medium chłodzącego, którym jest 1-99-procentowy obj. wodny roztwór ciekłego polimeru o temperaturze z przedziału $15-85^{\circ}\text{C}$.

Korzystnie ciekłym polimerem jest polimer typu PAG lub PVP, lub ACR, lub PEO. Korzystne jest stosowanie form ceramicznych z materiałów ogniotrwałych glinokrzemianowych lub wysokoglinowych, a zwłaszcza form wykonanych na bazie piasku syntetycznego, na przykład Molochite.

Ciekłe polimery są to roztwory, zawiesiny lub stopy polimerów należące do szczególnej grupy cieczy charakteryzujących się mierzalną trwałością postaci, przejawiają pewne cechy ciała stałego i odznaczają się mierzalną elastycznością. Stanowią one wielocząsteczkowe związki węgla i wodoru, zawierające ponadto tlen, azot, fosfor i siarkę, a także modyfikatory, inhibitory i inne dodatki. Ciekłe polimery wykazują nienewtonowskie właściwości cieczy w zakresie szybkich prędkości ścinania, co oznacza, że krzywe ich płynięcia nie są liniami prostymi.

Zastosowane medium chłodzące ma prawie 2-krotnie większe ciepło właściwe niż oleje hartownicze, przez co przyrost temperatury ośrodka, dla danej masy wsadu, będzie w przybliżeniu o połowę mniejszy.

Wodny roztwór ciekłych polimerów penetrując poprzez ścianki formy ceramicznej, w zetknięciu z ciekłym metalem tworzy ciekłą oddzielającą powłokę polimerową, powodującą utrzymanie odlewów o bardzo dobrej jakości powierzchni. Zewnętrzne powierzchnie odlewów, przy zastosowaniu sposobu według wynalazku, nie są zanieczyszczone olejem, woskiem, nie wymagają więc odtłuszczenia czy innego procesu czyszczenia. Resztki medium chłodzącego, mogące występować na odlewach przy większych stężeniach koncentratu w kąpieli chłodzącej, nie ulegają zwęgleniu, ale w pełni rozkładają

się w wysokich temperaturach, tworząc parę wodną i tlenki węgla. Prędkość chłodzenia zależy od rodzaju polimeru, jego stężenia i temperatury roztworu wodnego. Zastosowane medium chłodzące jest niepalne oraz przyjazne dla środowiska. Ze względu na jego właściwości, realizacja sposobu według wynalazku nie wymaga stosowania szczelnie zamkniętych przestrzeni, a jedynie instalacji odciągowej, natomiast większe zadymienie powstaje jedynie przy przedwczesnym wyjęciu formy z medium chłodzącego.

Zanurzany odlew w chłodziwie polimerowym krystalizuje i stygnie od dolnej części do górnej, a wlew główny krystalizuje jako ostania część odlewu, pełniąc jednocześnie rolę układu zasilającego. Szybka objętościowa krystalizacja i stygnięcie ze stanu ciekłego występuje w przypadku natychmiastowego zanurzenia całej formy ceramicznej zalanej ciekłym stopem do medium chłodzącego i stosuje się do odlewów z praktycznie równą grubością ścianek oraz łagodnym przejściem z jednego przekroju do sąsiedniego. Szybka kierunkowa krystalizacja następuje przy zanurzaniu zalanej ciekłym stopem formy ceramicznej, ze stałą lub zmienną prędkością, do ciekłego medium chłodzącego.

Formy ceramiczne z materiałów ogniotrwałych glinokrzemianowych lub wysokoglinowych, charakteryzują się stabilnością właściwości w trakcie zmian temperatury. Wyższa temperatura formy ceramicznej sprzyja lepszej lejności stopów, a zatem pozwala na wytwarzanie cienkościennych lub supercienkościennych odlewów.

Odlewy wykonane sposobem według wynalazku posiadają bardzo dobrą jakość powierzchni zewnętrznej, charakteryzującą się małym stopniem chropowatości oraz połyskiem, bez wad typu mikroporowatość gazowa. Kierunkowość krzepnięcia zapewnia ich dobrą wewnętrzną zwartość mierzoną gęstością. Charakteryzuje je ponadto duża jednorodność makro- i mikrostruktury w przekrojach ścianek, których grubość nie jest większa niż 2-3 razy. Struktura ich jest bardziej rozdrobniona, w odniesieniu do podobnych odlewów krzepnących według tradycyjnych metod precyzyjnego odlewania, w szczególności zmniejszeniu ulegają średnie odległości pomiędzy wtórnymi ramionami dendrytów, a w stopach eutektycznych powstaje drobnoziarnista eutektyka. Wszystkie te czynniki wpływają na wzrost parametrów wytrzymałościowych R_m i $R_{p0,2}$ oraz plastyczności A_5 w próbie rozciągania; ich wielkości zależą od rodzaju stopu oraz warunków chłodzenia.

Przykłady sposobu otrzymywania odlewów precyzyjnych według wynalazku

Przykład 1

Forma ceramiczna doświadczalnego odlewu stożkowego – $\varnothing 20 \times \varnothing 30 \times 100$ mm wykonana jest z mączki kwarcowej i pisaku kwarcowego, o zawartości SiO_2 powyżej 90% wag., ze spoiwem w postaci wodnego roztworu krzemionki koloidalnej o zawartości od 20 do 40% wag. SiO_2 - typu LUDOX® PX30. Formę wygrzewa się w temperaturze $800\div 850^\circ\text{C}$ w ciągu 2 godzin. Następnie wolno chłodzi do temperatury 750°C i przetrzymuje w tej temperaturze przez 15 min, po czym zalewa się stopem aluminium, podeutektycznym siluminem EN AC-AISI7Mg0,6, o temperaturze $700\text{--}720^\circ\text{C}$. Zalaną ciekłym stopem formę ceramiczną po 10 s wprowadza się ze stałą prędkością 7,5 mm/s do 20% obj. wodnego roztworu ciekłego polimerowego środka hartowniczego typu Aqua-Quench 260 o temperaturze 20°C .

Zastosowanie wodnego roztworu ciekłego polimeru powoduje, że jego reakcja z ceramiczną formą i ciekłym stopem aluminium jest bardzo słaba, a otrzymany odlew jest zwarty, bez wewnętrznych porowatości typu gazowego, a powierzchnia zewnętrzna jest tylko nieznacznie chropowata, jasna i błyszcząca.

Przykład 2

Formę ceramiczną odlewu stożkowego, jak w przykładzie 1, wykonaną z materiału glinokrzemianowego wypełniacza w postaci syntetycznego materiału o nazwie handlowej Molochite oraz spoiwa LUDOX®PX30, wygrzewa się w temperaturze 900°C przez 2 godziny, a następnie schładza do temperatury pokojowej. Po podgrzaniu jej do temperatury 300°C , przetrzymuje w tej temperaturze przez 15 minut i zalewa się ciekłym odlewniczym stopem magnezu MgAl9Zn1 o temperaturze z zakresu $690\text{--}710^\circ\text{C}$. Potem po 10 s formę z ciekłym metalem wprowadza się ze stałą prędkością 7,5 mm/s do wodnego 20% obj. wodnego roztworu ciekłego polimeru POLIHARTENOL-E8 o temperaturze 20°C .

Po krystalizacji i ochłodzeniu stopu w medium chłodzącym, skorupa formy nie wykazuje oznak przywierania do zewnętrznej powierzchni odlewu. Odlew jest zwarty, bez porowatości zewnętrznych i wewnętrznych, o gęstości bliskiej teoretycznej dla danego składu chemicznego stopu. Przy uderzeniu metalowym narzędziem odlew wydaje wyraźny metaliczny dźwięk, typowy dla odlewów kokilowych. Powierzchnia zewnętrzna próbki jest o małej chropowatości i lekko błyszcząca.

Przykład 3

Formę ceramiczną, w kształcie stożka wykonaną na osnowie Molochite'u jako wypełniacza, ze spoiwem LUDOX® PX30, wygrzewa się w temperaturze 950°C przez 3 godziny, a następnie schładza do temperatury 700°C, przetrzymuje się w tej temperaturze przez 20 minut i zalewa ciekłym żeliwem chromowo-molibdenowym o temperaturze 1450°C, zawierającym w procentach wag.: 3,35 C; 0,53 Si; 92 Mn; 9,5 Cr; 0,14 Ni; 1,53 Mo; reszta Fe. Następnie, po 15 s, formę z ciekłym żeliwem z prędkością 5 mm/s wprowadza się do wodnego roztworu ciekłego polimeru typu THER-MISOL QZS 700 o stężeniu 19,14-procent obj. o temperaturze 50°C.

Kierunkowe chłodzenie spowodowało lepszą zwartość: średnia gęstość odlewu wynosi $\rho = 7,51 \text{ g/cm}^3$, a średnia wartość twardości równa jest 664 HV. Dla porównania właściwości odlewu z formy piaskowej wynoszą: $\rho = 7,45 \text{ g/cm}^3$, a średnia wartość twardości równa jest 547 HV. Przyspieszona krystalizacja i stygnięcie sprzyjało sferoidyzacji pierwotnych i eutektycznych węglików na tle osnowy ferrytycznej.

Przykład 4

Formę ceramiczną, wykonaną z glinokrzemianowego wypełniacza o nazwie Molochite oraz spoiwa LUDOX® PX30 na bazie krzemionki koloidalnej, wygrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 900°C. Następnie formę studzi się do temperatury pokojowej, a potem podgrzewa do 400°C. Przetrzymuje się w tej temperaturze przez 30 min i zalewa formę ciekłym stopem AC-AISI7Mg 0,3 o temperaturze z zakresu 710-740°C. Po 15 s zalaną ciekłym stopem formę opuszcza się, ze średnią prędkością ok. 5 mm/s, do zbiornika wypełnionego polimerowym chłodziwem, stanowiącym 20-procentowy wodny roztwór POLIHARTENOLu-E8 o temperaturze pokojowej.

Mikrostruktura otrzymanego odlewu jest bardziej rozdrobniona w stosunku do mikrostruktury odlewu krzepnącego w samonośnej formie ceramicznej o temperaturze 400°C. Ogólna jakość powierzchni zewnętrznej odlewów w obydwu przypadkach była bardzo dobra: charakteryzuje się małą chropowatością i jest jasna i błyszcząca. Odlew otrzymany sposobem według wynalazku jest bardziej zwarty, bez wad wewnętrznych i charakteryzuje się większą gęstością od 0,01 do 0,04 g/cm^3 , w zależności od grubości ścianki w odniesieniu do tradycyjnie wykonywanego odlewu. Szybsza krystalizacja wpływa na zmniejszenie dendrytów α_{Al} -roztworu stałego aluminium; szczególnie wyraźny jest efekt przechłodzeniowej modyfikacji eutektyki ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$). Zaobserwowano też, że w siluminach podeutektycznych typu AC-AISI7Mg 0,3 wielkości DAS czy SDAS, tj., odległości międzydendrytyczne I-go i II-go rzędu, lepiej korelują z prędkością krzepnięcia aniżeli wielkość ziarna. W odlewie otrzymanym sposobem według wynalazku, ze stopu AISi7Mg 0,3, średnia odległość ramion dendrytów wynosi 40 μm . Wzrost prędkości krzepnięcia w sposobie według wynalazku przełożył się na wzrost mechanicznych właściwości: $R_m = 280 \text{ MPa}$; $R_{p0,2} = 235 \text{ MPa}$, $A_5 = 4,0\%$; a przykładowo w odlewie krzepącym w tradycyjnej formie ceramicznej o temperaturze pokojowej, średnia odległość ramion dendrytów wynosi 47 μm , a właściwości mechaniczne: $R_m = 245 \text{ MPa}$; $R_{p0,2} = 195 \text{ MPa}$, $A_5 = 2,5\%$.

Przykład 5

Trzy formy ceramiczne, wykonane na osnowie Molochite'u ze spoiwem typu LUDOX® PX30, wygrzewa się w temperaturze 900°C przez 2,5 godziny, a następnie schładza się do temperatury 500°C, przetrzymuje w tej temperaturze przez 15 minut, a potem zalewa się ciekłym stopem miedzi gatunków: BA1044, B555, M059 zgodnie z PN-91/H-87026, przegrzany o 100-150°C ponad punkt początkowy topnienia. Po 30 s od zakończenia wypełniania wnęki formy, wprowadza się ją z prędkością 8,5 mm/s do polimerowego chłodziwa na bazie POLIHARTENOLu-E8, o stężeniu 15-25-procent obj. H_2O o temperaturze 35°C.

Powierzchnia zewnętrzna odlewów ze stopów miedzi charakteryzuje się małą chropowatością i jest błyszcząca, szczególnie w przypadku brązu aluminiowego BA1044. Szybkie kierunkowe krzepnięcie odlewów ze stopów miedzi zmniejsza w mikrostrukturze zarówno wielkości ziaren, jak też odległości SDAS. Na przykład w stopie B555 odległości te uległy zmniejszeniu: z 33 μm - dla odlewu otrzymanego sposobem według wynalazku, do 26 μm w odniesieniu do odlewów swobodnie chłodzonych w samonośnej formie w molochitowej o temperaturze ok. 500°C. Warunki chłodzenia miały istotny wpływ na twardość odlewów ze stopów miedzi; o ile HV stopu BA1044 w formie samonośnej wynosiło 232 jednostek, to w formie krzepnącej kierunkowo w ciekłym polimerowym ośrodku - 253. Po szybkim kierunkowym krzepnięciu ogólnie ulegały podwyższeniu parametry wytrzymałościowe R_m i $R_{p0,2}$, plastyczność A_5 oraz twardość HV badanych stopów miedzi. Dodatkowy wzrost mechanicznych właściwości jest możliwy po korektach podstawowego składu chemicznego, zabiegach modyfikacji oraz zastosowaniu obróbki cieplnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania odlewów precyzyjnych, zwłaszcza w formach ceramicznych, ze stopów na osnowie Al, Mg, Cu, Zn i Fe, polegający na wygrzewaniu formy ceramicznej w temperaturze z zakresu 800-1000°C w czasie 2-4 godzin, następnie chłodzeniu formy do temperatury w przedziale 20-950°C i przetrzymywaniu w tej temperaturze przez 10-40 min i zalaniu formy ciekłym stopem przegrzanym od 50 do 200°C ponad punkt początkowy topnienia i po 10-100 s, ze stałą lub zmienną prędkością, wprowadzeniu do ciekłego medium chłodzącego, **znamienny tym**, że ciekłym medium chłodzącym jest 1-99% obj. wodny roztwór ciekłego polimeru o temperaturze z przedziału 15-85°C.

2. Sposób wytwarzania odlewów precyzyjnych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że korzystnie ciekłym polimerem jest polimer typu PAG, lub PV, lub ACR, lub PEO.

3. Sposób wytwarzania odlewów precyzyjnych, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że korzystne jest stosowanie form ceramicznych z materiałów ogniotrwałych glinokrzemianowych lub wysokoglinowych, a zwłaszcza form wykonanych na bazie piasku syntetycznego, na przykład Molochite.

