

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **218945**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **391840**

(51) Int.Cl.
C22C 21/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **14.07.2010**

(54) **Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy
wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
16.01.2012 BUP 02/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
27.02.2015 WUP 02/15

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

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

PL 218945 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, przeznaczony zwłaszcza na tłoki mało- i średnioobciążonych benzynowych silników spalinowych oraz części konstrukcyjne maszyn i urządzeń pracujących w podwyższonej i/lub wysokiej temperaturze.

Do wykonywania tłoków silników spalinowych i innych detali, od których wymagane są odpowiednie poziomy takich właściwości jak żarowytrzymałość, wytrzymałość i plastyczność w próbie rozciągania w temperaturze pokojowej, twardość, odporność na zmęczenie cieplno-mechaniczne oraz stabilność wymiarowa względem odwracalnych i nieodwracalnych odkształceń w warunkach obciążeń cieplnych, stosuje się silu-miny stopowe z niklem. W znanych okołoeutektycznych siluminach tłokowych zawartości podstawowych dodatków stopowych i/lub zanieczyszczeń mieszczą się w następujących granicach, w % wagowych: 10,5-13,5 Si, 0,5-4,5 Cu, 0,7-1,5 Mg, 0,0-3,0 Ni, 0,30-0,90 lub $\leq 0,50$ Mn, 0,05-0,25 lub $\leq 0,25$ Ti, $\leq 0,50$ Fe, Zn $\leq 1,20$, reszta Al.

Znanym stosowanym siluminem odlewniczym, przeznaczonym zwłaszcza na tłoki silników spalinowych, jest silumin wg opisu PL 190504, zawierający w % wagowych: 11,5-18,0 Si, 0,80-1,30 Cu, 0,10-2,00 Mg, 0,10-3,0 Ni, 0,20-0,40 Mn, do 1,5 Fe, do 0,40 Ti, do 0,60 Zn, do 0,20 Sn, do 0,60 Cr, do 1,2 Co, 0,0035-0,0150 P, do 0,0030 Ca, do 0,0010 Na, do 0,0010 Sr, reszta Al. Typowymi siluminami okołoeutektycznymi są na przykład znane stopy: w Niemczech KS 1275, Mahle 124, Nüral 3210, w USA SAE 321 i SAE 334, w Rosji AK12M2, w W. Brytanii stop LM13, w których zawartości składników stopowych mieszczą się w granicach, w % wagowych: 10-13,0 Si, 0,7-3,0 Cu, 0,1-1,5 Mg, 0,0-1,5 Ni, $\leq 0,5$ Mn, $\leq 0,7-1,3$ Fe, $\leq 0,2-1,2$ Zn, $\leq 0,01$ Pb, $\leq 0,01$ Sn, reszta Al. Polski stop EN AC-4800 AlSi₁₂CuNiMg, zgodnie z PN-EN1706: 2001, zawiera, w % wagowych: 10,5-13,5 Si, 0,8-1,5 Cu, 0,8-1,5 Mg, 0,7-1,3 Ni, $\leq 0,35$ Mn, $\leq 0,7$ Fe, $\leq 0,35$ Zn, $\leq 0,25$ Ti, reszta Al. Wszystkie wymienione znane tłokowe siluminy stopowe zawierają drogi i deficytowy nikiel. Zapewnia on wymaganą żarowytrzymałość i żaroodporność oraz mniejsze wartości parametrów rozszerzalności cieplnej w zakresie roboczych temperatur tłoków, sięgających 350°C-425°C.

Okołoeutektyczne siluminy stopowe znane z opisów patentowych, na przykład silumin według opisu US 6 399 020, o ograniczonej zawartości niklu, składa się, w % wagowych, z: 11,0-14,0 Si, 5,6-8,0 Cu, 0,5-1,5 Mg, 0,05-0,9 Ni, 0,0-0,8 Fe, 0,0-1,0 Mn, 0,05-1,2 Ti, 0,12-1,2 Zr, 0,05-1,20 V, 0,05-0,90 Zn, 0,001-0,1 Sr, reszta Al, a inny beznikłowy silumin, znany z opisu nr CN101538667, składa się, w % wagowych, z: 11-12 Si, 2,5-3,0 Cu, 0,7-0,8 Mg, 0,25-0,40 Mn, 0,15-0,25 Zn, 0,09-0,19 Ni, 0,09-0,28 Ti, 0,09-0,19 Cr, reszta Al.

W znormalizowanych okołoeutektycznych siluminach stopowych żelazo i cynk traktowane są jako szkodliwe domieszki, i zawartość żelaza nie przekracza 0,3-0,7% wagowych a cynku 0,2-1,2% wagowych.

Obecność żelaza w okołoeutektycznym siluminie stopowym z niklem powoduje obniżenie jego wytrzymałościowych i plastycznych właściwości. W znanych okołoeutektycznych siluminach stopowych stosunek średniej zawartości manganu do średniej zawartości żelaza nie przekracza wartości 0,5. Cynk jest niekorzystnym składnikiem siluminu, głównie ze względu na niskie temperatury przemian fazowych z jego udziałem. Obecność Zn sprzyja też większej rozszerzalności cieplnej siluminów.

Znane odlewnicze okołoeutektyczne siluminy, typu tłokowego, zawierające nikiel, charakteryzują się następującymi właściwościami: żarowytrzymałością - ocenianą czasową granicą wytrzymałości na długotrwałe obciążenie $R_{z/300^{\circ}\text{C}/100\text{h}} = 35-50$ MPa i/lub długotrwałą twardością na gorąco $HB_{10/2452/1\text{h}}^{350^{\circ}\text{C}} = 11,0-14,0$ HB, $R_m = 180-260$ MPa, $R_{p0,2} = 150-220$ MPa, twardością według Brinella 85-135 HB, $A_5 = 0,2-1,5\%$, odpornością na zmęczenie mechaniczne $Z_g = 80-150$ MPa, $R_m^{350^{\circ}\text{C}} = 60-85$ MPa, $A_5^{350^{\circ}\text{C}} = 2-10\%$, $\alpha_{\text{tech}}^{20-300^{\circ}\text{C}} = 20,5-21,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{fiz}}^{300^{\circ}\text{C}} = 23,0-25,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, trwałymi zmianami wymiarowymi $\left| \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{100\text{h}}^{500^{\circ}\text{C}} = 0,10-1,0\%$.

Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, według wynalazku, składa się, w % wagowych, z 11,00-13,50 Si, 2,0-4,0 Cu, 0,50-1,00 Mg, 0,40-0,80 Mn, 0,50-1,20 Fe, 0,50-1,20 Zn i zanieczyszczeń w postaci $\leq 0,10$ Sn i innych pierwiastków do 0,30, resztę stanowi Al, przy czym stosunek zawartości Cu : Mg wynosi 2,0-8,0 : 1,0, a stosunek zawartości Mn : Fe wynosi 0,3-3,0 : 1,0.

W innym korzystnym rozwiązaniu odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, według wynalazku, składa się, w % wagowych, z 11,00-13,00 Si, 2,0-4,0 Cu, 0,50-1,00 Mg, 0,40-0,80 Mn, 0,50-1,20 Fe, 0,50-1,20 Zn oraz 0,001-0,500 pierwiastków z IIIB-VB grupy i 4-7 okresu układu okresowego i/lub B, i/lub pierwiastków z IA i IIA grupy i 2-7 okresu układu okresowego i/lub As i/lub Sb i/lub Pb i/lub Bi, i/lub pierwiastków z IVA-VIA i 2-6 układu okresowego i zanieczyszczeń w postaci $\leq 0,10$ Sn i innych pierwiastków do 0,30, resztę stanowi Al, przy czym stosunek zawartości Cu : Mg wynosi 2,0-8,0 : 1,0, a stosunek zawartości Mn : Fe wynosi 0,3-3,0 : 1,0.

Korzystnie, pierwiastkiem z IIIB-VB grupy i 4-7 okresu układu okresowego jest Ti i/lub Zr, i/lub Sc i/lub lantanowce i/lub aktynowce.

Korzystnie, pierwiastkiem z IA-IIA grupy i 2-7 okresu układu okresowego jest Na i/lub K i/lub Sr.

Korzystnie, pierwiastkiem z IV-VIA grupy i 2-6 okresu układu okresowego jest P i/lub S.

Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, według wynalazku, przy zachowaniu odpowiednich stosunków wagowych, pomimo zawartości żelaza i cynku w ilości 0,50-1,20% wagowych ma następujące właściwości:

żaro-wytrzymałość $HB_{10/2452/1h}^{350^{\circ}C} = 12,0-14,0HB$, $R_m = 200-240$ MPa, $A_5 = 0,5-1,5\%$, twardość wg Brinella = $= 95-130$ HB, $A_5^{350^{\circ}C} = 7-10\%$, współczynniki rozszerzalności cieplnej $\alpha_{tech}^{20-300^{\circ}C} = 20,5-21,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ i $\alpha_{fiz}^{300^{\circ}C} = 22,0-24,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ oraz nieodwracalne zmiany wymiarowe $\left| \frac{\Delta V}{V_0} \right|_{100h}^{500^{\circ}C} \leq 0,20\%$.

Posiada więc właściwości porównywalne do właściwości siluminu nikłowego o zawartości około 1% Ni otrzymywanego z czystych materiałów wyjściowych, nie zawierających żelaza i cynku. Do otrzymywania odlewniczego okołoeutektycznego siluminu stopowego wykorzystuje się złom obiegowy i surowce wtórne z zawartością żelaza i cynku. Zaletą odlewniczego okołoeutektycznego siluminu stopowego, według wynalazku, jest odpowiedni poziom żarowytrzymałości, wytrzymałości i plastyczności w próbie rozciągania, twardości, odporności na zmęczenie cieplno-mechaniczne, a także stabilność wymiarowa tak względem odwracalnych, jak i szczególnie w odniesieniu do nieodwracalnych zmian wymiarowych w warunkach obciążeń cieplnych.

Poprzez wprowadzenie pierwiastków z IIIB-VB grupy i 4-7 okresu układu okresowego i/lub B następuje rozdrobnienie ziaren α_{Al} roztworu stałego. Pierwiastki z IA i IIA grupy i 2-7 okresu układu okresowego i/lub As, Sb, Pb, Bi powodują modyfikację eutektyki krzemowej ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$). Rozdrobnienie kryształów krzemu pierwotnego następuje natomiast poprzez wprowadzenie niewielkich ilości pierwiastków z IVA-VIA grupy i 2-6 okresu układu okresowego. Rozdrobnienie ziaren α_{Al} roztworu stałego oraz eutektyki krzemowej ($\alpha_{Al} + \beta_{Si}$) zwiększa wytrzymałość R_m , $R_{p0,2}$ o 10-30%, oraz szczególnie plastyczności A_5 o 100-300%, co skutkuje wzrostem odporności siluminu według wynalazku na cieplno-mechaniczne zmęczenie.

Natomiast modyfikacja siluminu pierwiastkami metali alkalicznych lub metalami ziem alkalicznych powoduje ukierunkowanie siluminu według wynalazku w stronę siluminu podeutektycznego. Wprowadzanie rozdrabniaczy kryształów krzemu pierwotnego sprowadza natomiast silumin w stronę lekko nadeutektycznego, z niewielką ilością wydzielnicy kryształów krzemu pierwotnego, przy czym krzem eutektyczny ma charakter struktury ziarnistej, co zmniejsza skłonność stopu według wynalazku do tworzenia mikroporowatości skurczowej i gazowej, sprzyja podwyższeniu żarowytrzymałości oraz wysokotemperaturowej wytrzymałości zmęczeniowej, a także polepsza właściwości trybologiczne, głównie odporność na ścieranie. Odlewane do form metalowych części konstrukcyjne z beznikłowego siluminu około eutektycznego według wynalazku, poddawane obróbce cieplnej - polegającej na sztucznym starzeniu w temperaturze 210-240°C, przez 6-8 godzin - charakteryzują się dobrą stabilnością wymiarową w warunkach obciążeń cieplnych, zwłaszcza w odniesieniu do trwałych zmian wymiarowych.

Okołoeutektyczny silumin według wynalazku, ze względu na brak w nim zawartości niklu oraz wykorzystywane surowce wtórne do jego wytwarzania jest szczególnie oszczędnościowym stopem aluminium.

Przykłady składu chemicznego odlewniczego beznikłowego okołoeutektycznego siluminu stopowego wytwarzanego z wtórnych materiałów wsadowych według wynalazku.

Przykład I

Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, o składzie w % wagowych: 12,50 Si, 2,50 Cu, 1,00 Mg, 0,60 Mn, 0,70 Fe, 1,00 Zn,

0,04 Sn, reszta Al, posiada następujące właściwości: $HB_{10/2452/1h}^{350^{\circ}\text{C}} = 12,3$ HB, $R_m = 208$ MPa, $R_{p0,2} = 187$ MPa, $A_5 = 0,7\%$, $A_5^{350^{\circ}\text{C}} = 7,5\%$, twardość wg Brinella = 103 HB, $\alpha_{\text{tech}}^{20-300^{\circ}\text{C}} = 21,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{fiz}}^{300^{\circ}\text{C}} = 23,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\left| (\Delta V / V_0)_{100h}^{500^{\circ}\text{C}} \right| = +0,01\%$.

Przykład II

Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, zawierający w % wagowych: 13,00 Si, 3,30 Cu, 0,70 Mg, 0,70 Mn, 0,85 Fe, 0,80 Zn, 0,02 Sn, reszta Al, posiada następujące właściwości: $HB_{10/2452/1h}^{350^{\circ}\text{C}} = 12,6$ HB, $R_m = 225$ MPa, $R_{p0,2} = 195$ MPa, $A_5 = 0,9\%$, twardość wg Brinella = 105 HB, $A_5^{350^{\circ}\text{C}} = 7,3\%$, $\alpha_{\text{tech}}^{20-300^{\circ}\text{C}} = 21,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{fiz}}^{300^{\circ}\text{C}} = 23,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\left| (\Delta V / V_0)_{100h}^{500^{\circ}\text{C}} \right| = +0,03\%$.

Przykład III

Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, o składzie w % wagowych: 12,00 Si, 3,00 Cu, 0,80 Mg, 0,80 Mn, 1,00 Fe, 0,90 Zn, 0,04 Sn, 0,08 Ti, 0,05 Sr, reszta Al, posiada następujące właściwości: $HB_{10/2452/1h}^{350^{\circ}\text{C}} = 12,1$ HB, $R_m = 215$ MPa, $R_{p0,2} = 190$ MPa, $A_5 = 1,2\%$, $A_5^{350^{\circ}\text{C}} = 8,2\%$, twardość wg Brinella = 100 HB, $\alpha_{\text{tech}}^{20-300^{\circ}\text{C}} = 21,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{fiz}}^{300^{\circ}\text{C}} = 23,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\left| (\Delta V / V_0)_{100h}^{500^{\circ}\text{C}} \right| = -0,05\%$.

Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, według wynalazku, dzięki właściwościom porównywalnym do siluminu EN AC-48000 z niklem może być jego zamiennikiem, i w związku z tym znajduje zastosowanie na tłoki mało- i średnioobciążonych benzynowych silników spalinowych. Wykonuje się z niego ponadto odlewy wytwarzane grawitacyjnie w formach piaskowych oraz metalowych, pracujące w podwyższonej lub wysokiej temperaturze, takie jak segmenty aparatury chemicznej, elementy grzewcze i armaturowe, detale dla przemysłu samochodowego, lotniczego i kosmicznego, elementy sprzętu gospodarstwa domowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, zawierający Al, Si, Cu, Mg, Mn, Fe i Zn, **znamienny tym**, że składa się, w % wagowych, z 11,00-13,50 Si, 2,0-4,0 Cu, 0,50-1,00 Mg, 0,40-0,80 Mn, 0,50-1,20 Fe, 0,50-1,20 Zn i zanieczyszczeń w postaci $\leq 0,10$ Sn i innych pierwiastków do 0,30, resztę stanowi Al, przy czym stosunek zawartości Cu : Mg wynosi 2,0-8,0 : 1,0, a stosunek zawartości Mn : Fe wynosi 0,3-3,0 : 1,0.

2. Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy wytwarzany z wtórnych materiałów wsadowych, zawierający Al, Si, Cu, Mg, Mn, Fe i Zn, **znamienny tym**, że składa się, w % wagowych, z 11,00-13,50 Si, 2,0-4,0 Cu, 0,50-1,00 Mg, 0,40-0,80 Mn, 0,50-1,20 Fe, 0,50-1,20 Zn oraz z 0,001-0,500 pierwiastków z IIIB-VB grupy i 4-7 okresu układu okresowego i/lub B, i/lub pierwiastków z IA i IIA grupy i 2-7 okresu układu okresowego i/lub As i/lub Sb i/lub Pb i/lub Bi, i/lub pierwiastków z IVA-VIA i 2-6 układu okresowego i zanieczyszczeń w postaci $\leq 0,10$ Sn i innych pierwiastków do 0,30, resztę stanowi Al, przy czym stosunek zawartości Cu : Mg wynosi 2,0-8,0 : 1,0, a stosunek zawartości Mn : Fe wynosi 0,3-3,0 : 1,0.

3. Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy według zastrz. 2, **znamienny tym**, że pierwiastkiem z IIIB-VB grupy i 4-7 okresu układu okresowego jest Ti i/lub Zr, i/lub Sc i/lub lantanowce i/lub aktynowce.

4. Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy według zastrz. 2, **znamienny tym**, że pierwiastkiem z IA-IIA grupy i 2-7 okresu układu okresowego jest Na i/lub K i/lub Sr.

5. Odlewniczy beznikłowy okołoeutektyczny silumin stopowy według zastrz. 2, **znamienny tym**, że pierwiastkiem z IV-VIA grupy i 2-6 okresu układu okresowego jest P i/lub S.