VPLYV RÝCHLOSTI OCHLADZOVANIA A OBSAHU MN A FE NA ŠTRUKTÚRU A MECHANICKÉ VLASTNOSTI SILUMÍNU

Petrík J., Szarvasy P., Špeťuch V.

Ústav metalurgie a materiálov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita Košice, Slovensko

THE INFLUENCE OF COOLING RATE AND MN AND FE CONTENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AL-SI ALLOY

Petrík J., Szarvasy P., Špeťuch V.

Institute of Metallurgy and Materials, Metallurgical Faculty, Technical University Košice, Slovak Republic

Abstract

Increasing of iron content in row materials and in metallurgical semiproducts in consequence of using of bad mill scrap is very significant problem of alluminium casting alloys. The importance of this effect is accented by the fact, that the negative influence of iron on the mechanical and technological properties is more significant than it of other secondary elements, frequently existing in alluminium alloys. A reliable and economic method of iron elimination from alluminium alloys isn't well - known yet.

Iron forms brittle intermetallic compounds with aluminium and silicium which seriously impair mechanical properties of Al - Si alloys. Extrahazardous are long needles of $FeSiAl_5$ phase (sometimes marked as β phase). This hard and brittle intermetallic compound effects the premature failure of the matrix by notch effect at tensile stress. The negative effect of iron can be eliminated by superheating of the melt, increasing of cooling rate or by additon of suitable metal, for example manganese, chromium, cobalt or beryllium. Manganese is the first of all prectically used for this purpose. The addition of manganese changes the morphology of the iron containing phases from needles to less harmful skeleton shaped "chinese script" particles

The influence of iron (0.3 and 1.4%), manganese (up to 0.8%) and cooling rate (18, 2 and 0.03°Cs^{-1}) on microstructure and mechanical properties of the Al alloy with 9.75% Si and 0.2% Mg were evaluated. AlSiSr10 master alloy containing 8.35% Sr was used as modifier, the final concentration of Sr was 0.015% in the castings. The pouring temperature was 760°C. The cooling rate was regulated by initial temperature of the moulds, or in the extreme case by cooling in the furnace. The hardness HV10 was evaluated according to STN 42 0374 (ISO 6507-1). The tensile tests were made according STN 42 0310, six specimens were used for every content of iron and manganese. Polished metalographic samples were etched with 25% H_2SO_4 at 75°C and consequently with 0.5% HF. The morphology of eutectic Si (β phase) according to STN 42 0491, its interparticle spacing λ_β, dimensions and shape of intermetallic iron containing phases were evaluated.

The eutectic silicium - β phase has perfect oval shape if the cooling rate is 18 or 2°Cs^{-1}, but cooling rate 0.03°Cs^{-1} (in the furnace) results in practicaly non-modified needle shaped eutectic silicium.

The needle shaped particles don't arise if the iron content is less than 0.3%. The number of skeleton shaped particles of "chinese script" increases with increasing of manganese content. Their dimensions are more sensitive on manganese content if iron content is low.

The creation of long needles of intermetallic phase $FeSiAl_5$ in alloy with 1.4% iron, overshooting eutectic cells and dendrits of aluminium matrix, was practicaly repressed if the cooling rate was 18°Cs^{-1} and the content of manganese was more than 0.4%. But, on the other hand, creation of "chinese script" was observed in this case. The particles of "chinese script" are less deleterious than needles of intermetallic phase $FeSiAl_5$ indeed, but in regard to frequent occurrence of cracks their presence is not wellcome as well as the presence of needles of $FeSiAl_5$ phase. The influence of manganese decreases with decreasing cooling rate. Even maximal content of manganese isn't able to avoid the creation of $FeSiAl_5$ phase needles completely, the influence of manganese on their shortening is repressed if the cooling rate is 0.03°Cs^{-1}.

Because of the risk of results distortion by porosity of the castings cooled with cooling rate 0.03°Cs^{-1}, the tensile tests were not done in this case.

As for mechanical properties the hardness increases as a result of increasing cooling rate and iron content, the influence of manganese is less significant. The cooling rate 0.03°Cs^{-1} results in significant low hardness without influence of iron content. Ultimate tensile strength increases as a result of decreasing of iron content and increasing of cooling rate. Manganese moderately increases ultimate tensile strength with maximal values about 0.4%. The decreasing at higher manganese content is connected with precipitation of "chinese script" particles. Both elongation and reduction of the area increase with increasing manganese concentration and decreasing of cooling rate and iron concentration. The low values of plastic properties at manganese concentration between 0.3 and 0.7% is probably result of star (petal) shape particles segregation.

Key words: AlSi alloy, cooling rate, structure, mechanical properties

Abstrakt

Na elimináciu vplyvu železa, zhoršujúceho kvalitu odliatkov zo silumínu, pozitívne vplýva legovanie mangánom a zvyšovanie rýchlosti ochladzovania. Predkladaný príspevok sa zaoberá súbežným vplyvom rýchlosti ochladzovania a obsahu mangánu (0.12 - 0.8%) a železa na mikroštruktúru, tvrdosť, pevnosť a plastické vlastnosti pri základnom (okolo 0.3%) a zvýšenom (1.4%) obsahu železa, pri ktorom ani zvýšená rýchlosť ochladzovania a prítomnosť mangánu nezabránili, napriek ich skráteniu, vylúčeniu nežiadúcich ihlíc intermetalickej fázy $FeSiAl_5$. Tvrdosť odliatkov rastie s rastom rýchlosti ochladzovania a obsahu železa, vplyv mangánu je menej výrazný. Medza pevnosti rastie s poklesom obsahu železa a so zvyšovaním rýchlosti ochladzovania. Mangán mierne zvyšuje hodnoty medze pevnosti s maximom okolo 0.4% s následným poklesom vplyvom vylúčenia hrubých kostrovitých útvarov. Plastické vlastnosti sa zvyšujú s rastom obsahu mangánu, poklesom rýchlosti ochladzovania a poklesom obsahu železa.

1. Úvod

STN 42 4331 pre odliatky do kokíl predpisuje obsahy 0.2-0.4% Mg a 0.3-0.45% Mn, pričom obsah železa nemá presiahnuť 1%. Železo, ktoré sa do silumínov dostáva ako nežiaduci prvok,

predovšetkým pri použití vratného odpadu, spôsobuje vylučovanie krehkých a tvrdých intermetalických fáz, ktoré výrazne znižujú ťažnosť, lomovú húževnatosť, únavové vlastnosti a zabiehavosť. Mimoriadne nebezpečné sú dlhé ihlice $FeSiAl_5$ fázy (niektorí autori ju označujú ako β fáza), ktoré spôsobujú predčasné porušenie matrice pri ťahovom napätí v dôsledku vrubového účinku. V hutníckej praxi zatiaľ nepoznáme spoľahlivý a ekonomický spôsob ako odstrániť železo zo zliatin hliníka [1, 2].

Nežiaduce účinky železa na vlastnosti silumínov je možné čiastočne eliminovať zvýšením rýchlosti ochladzovania odliatkov alebo prídavkom prvku, ktorého zlúčeniny s Al, Fe a Si sa vylučujú v menej nebezpečnej forme ako ihlice $FeSiAl_5$ fázy. Najbežnejšie sa na tento účel používa mangán, ktorý mení morfológiu fáz s obsahom železa na častice v tvare "čínskeho písma" $(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ [1].

Pri aplikácii mangánu treba venovať pozornosť prípadnému predávkovaniu. Ak sa totiž mangán celkom nespotrebuje na vytvorenie kvaternárnej zlúčeniny, vykryštalizuje ako samostatná ternárna fáza AlMnSi v ihlicovitej forme s obdobným negatívnym účinkom ako fázy na báze železa [3, s. 50]. Okrem eliminácie nežiadúceho účinku železa, mangán v silumínoch zvyšuje mechanické vlastnosti, predovšetkým pevnosť za vyšších teplôt a koroziivzdornosť, ktorú bežné legúry spravidla znižujú.

Cieľom experimentov bolo štúdium rýchlosti ochladzovania a obsahu železa a mangánu na mikroštruktúru a mechanické vlastnosti zliatiny AlSi10MgMn.

2. Materiály a použité experimentálne metodiky

Materiál použitý na experimenty mal zloženie: 9.75% Si, 0.2% Mg, 0.017% Ca, 0.1% Zn a % 0.1 Ti. Obsah železa bol 0.3 alebo 1.4%, maximálny obsah mangánu bol 0.8%. Chemická analýza odliatkov sa ralizovala atómovou absorbčnou metódou na spektrometri Perkin Elmer 306A.

Zliatina sa tavila v grafitovom tégliku v elektrickej odporovej peci. Železo a mangán boli pridávané vo forme predzliatiny AlMn10 a AlFe9, ako modifikátor bola použitá predzliatina AlSiSr10 s obsahom 8.35% stroncia, ktorého finálny obsah v odliatkoch bol 0.015%. Teplota odlievania bola 760°C.

Vzorky sa odlievali:

do vertikálnej dvojdielnej kokily s počiatočnou teplotou 18°C, rýchlosť ochladzovania 18°Cs^{-1}

do horizontálnej otvorenej kokily s počiatočnou teplotou 18°C, rýchlosť ochladzovania 2°Cs^{-1}

do horizontálnej otvorenej kokily s počiatočnou teplotou 760°C, rýchlosť ochladzovania (kokila bola ochladzovaná v peci) 0.03°Cs^{-1}

Rýchlosť ochladzovania sa merala v intervale 760°C - 350°C. Jednoosé skúšky ťahom u vzoriek s rýchlosťou ochladzovania 18 a 2°Cs^{-1} boli vykonané podľa STN 42 0310, použilo sa po 6 vzoriek s rovnakým obsahom Fe, Mn a rýchlosťou ochladzovania. Pri rýchlosti ochladzovania 0.03°Cs^{-1} sa od skúšky ťahom upustilo z dôvodu vysokej pórovitosti odliatkov. Mikroštruktúra sa vyhodnocovala v mieste lomu skúšobnej tyče v reze rovnobežnom s osou a pre porovnanie v hlave v reze kolmom na os. Parametre mikroštruktúry sa vyhodnocovali podľa STN 42 0491, mimo toho sa vyhodnocovala medzičasticová vzdialenosť eutektického kremíka λ_β a parametre fáz s obsahom mangánu a železa. Leštené vzorky boli leptané 25% H_2SO_4 pri 75°C na zvýraznenie fáz z obsahom Fe a následne 0.5% HF na zvýraznenie častíc eutektického kremíka. Tvrdosť HV10 sa merala podľa STN 42 0374 (ISO 6507-1).

Table 1 The influence of cooling rate and Fe and Mn contents on the structure and mechanical properties

Poznámky:

L - maximálna dĺžka dendritov hliníkovej matrice

T - šírka dendritov hliníkovej matrice

Tvar β fázy sa určoval podľa STN 42 0491, kde:

I - ihlice, II - nedokonale oblé zrná, III- dokonale oblé zrná, IV-zhrubnuté zrná, V-hranaté zrná

$\phi\beta$ - priemer globulitických častíc β fázy, l_β x $š_\beta$ - dĺžka a šírka ihlíc β fázy.

3. Analýza výsledkov

Mikroštruktúra hliníkovej matrice a eutektického kremíka

Pokiaľ bola rýchlosť ochladzovania 18 a 2°Cs^{-1}, bol eutektický kremík - β fáza (odlíšiť od označenia β fáza, používaného niektorými autormi na označenie intermetalickej fázy $FeSiAl_5$) vo forme dokonale oblých zŕn, iba zriedkavo sa vyskytli krátke (do 20 μm) ihlice, čo svedčí o dokonalej modifikácii. S poklesom rýchlosti ochladzovania rástli rozmery častíc β fázy ako aj dendritov hliníkovej matrice. Pri rýchlosti ochladzovania 0.03°Cs^{-1} vplyvom predĺženej doby od aplikácie modifikátora do stuhnutia taveniny k jeho "vyhorievaniu", čo v konečnom dôsledku viedlo k vylúčeniu podmodifikovaného až nemodifikovaného eutektika s časticami eutektického kremíka v tvare vejárovite orientovaných ihlíc alebo hranatých zŕn s výrazným nárastom medzičasticovej vzdialenosti. Dendrity hliníkovej matrice sú hrubé, časté sú necelistvosti.

Mikroštruktúra fáz s obsahom železa a mangánu

Rýchlosť ochladzovania 18°Cs^{-1}

0.3% Fe: V eutektických bunkách sa v malom množstve ihlice so zložením blízkym α - fáze Al_2SiAl_8 s dĺžkou do 20 μm a šírkou 2 μm, obr.1. S rastom obsahu mangánu sa tieto prakticky nemenia, pribúdajú vločkovité a hviezdicovité častice (v tvare "okvetných lístkov" [4, s.228]) s priemerom do 20 μm. Pri obsahu mangánu nad 0.7% sa popri vločkovitých útvarov v menšom množstve vyskytujú aj častice kostrovitých útvarov - "čínskeho písma" $(FeMn)_3Si_2Al_{15}$ s rozmermi do 30 μm sivohrdzavej farby s výraznými prasklinami obr.2.

1.4% Fe: Pri obsahu mangánu 0.2% sa v hliníkovej matrici nachádzajú útvary, podobné snopom s dĺžkou do 100 μm, obr.3, vyskytujú sa aj priebežné ihlice fázy $FeSiAl_5$, prechádzajúce cez hliníkovú matricu aj eutektické bunky s dĺžkou do 200 μm.

Zvýšenie obsahu mangánu na 0.4% má za následok zmenu štruktúry. Priebežné ihlice fázy $FeSiAl_5$ zanikli. Naopak, predovšetkým v eutektických bunkách vidno vo veľkom množstve krátke ihlice (do

15 μm), útvary zdegenerovaného eutektika [1] v tvare hviezdic alebo maltézskeho kríža (do 50 μm), prípadne kostrovité útvary "čínskeho písma", obr.4. Súbežný vplyv vyššej rýchlosti ochladzovania a prítomnosti mangánu rezultoval v skráteniu až eliminácii ihlíc $FeSiAl_5$ fázy.

Rýchlosť ochladzovania 2°Cs^{-1}

0.3% Fe: Pri nižších obsahoch mangánu sa v eutektických bunkách v malom množstve vyskytujú ihlice s dĺžkou do 20 μm, prípadne menšie eliptické až globulitické častice Al_2SiAl_8 fázy, obr.5. Ďalším zvyšovaním obsahu mangánu sa množstvo ihlíc podstatne nemení. Nad 0.4% mangánu sa v štruktúre objavujú hviezdicovité útvary, útvary pripomínajúce maltézsky kríž, obr.6 a kostrovité útvary "čínskeho písma". Rozmery kostrovitých útvarov nepresahujú 300 μm. Pri obsahoch mangánu nad 0.7% podiel kostrovitých útvarov stúpa. V kostrovitých útvaroch vznikajú pri ťahovom namáhaní praskliny skôr ako v hliníkovej matrici a eutektických bunkách, šíria sa do okolia a v podstate vytvárajú vrubový účinok, obr.7.

1.4% Fe: Pri nízkom obsahu mangánu sa vylučujú hviezdicovité útvary a priebežné ihlice $FeSiAl_5$ fázy, dosahujúce až 1200 μm, ktoré pretínajú bunky eutektika a hliníkovej matrice. Vzrastom obsahu mangánu na 0.4% klesla maximálna dĺžka týchto ihlíc na 300 μm. Okrem nich sa v štruktúre objavujú hviezdicovité útvary a "čínske písmo", obr.8. Pokles rýchlosti ochladzovania mal za následok zníženie účinnosti mangánu, ktorý pri obsahu 1.4% železa síce skrátil ihlice $FeSiAl_5$ fázy, ale nedokázal úplne zabrániť ich vylučovaniu. Zároveň došlo k presunu počiatku vylučovania "čínskeho písma" k nižším koncentráciam (z 0.7 na 0.4%) mangánu a jeho zhrubnutiu.

Rýchlosť ochladzovania 0.03°Cs^{-1}

0.3% Fe: Pri nižších obsahoch mangánu sa v eutektických bunkách v malom množstve vyskytujú ihlice s dĺžkou do 20 μm s menším obsahom hviezdicovitých útvarov, hrubých štvorcových útvarov, útvarov v tvare maltézskeho kríža, obr.9, a "čínskeho písma", ktorých množstvo a rozmery (od 200 do 1000 μm) rastú s rastom obsahu mangánu, obr.10.

1.4% Fe: Pri oboch hladinách mangánu sú v štruktúre ihlice $FeSiAl_5$ fázy ktoré pretínajú bunky eutektika a hliníkovej matrice s dĺžkou do 500 μm, obr.11, a útvary "čínskeho písma". Pri extrémne nízkej rýchlosti ochladzovania pri obsahu 1.4% železa mangán prakticky nemá vplyv na skrátenie ihlíc $FeSiAl_5$ fázy. Pri obsahu 0.3% Fe sa "čínske písmo" vylučuje pri všetkých obsahoch mangánu ako v predchádzajúcom prípade.

Vplyv obsahu železa a mangánu mechanické vlastnosti

$18°Cs^{-1}$: Mangán aj železo mierne zvyšujú tvrdosť, obr.12. S rastom obsahu železa pevnosť aj plasticita klesajú v dôsledku vylučovania ihlíc $FeSiAl_5$ fázy. Maximálne hodnoty pevnosti a minimálne hodnoty plastických vlastností sú pri obsahu 0.2 - 0.5% mangánu, obr.13, 14.

$2°Cs^{-1}$: Pri obsahu železa 0.3% tvrdosť a medza pevnosti s rastom obsahu mangánu pozvolne rastú, maximálnu hodnotu dosahujú pri obsahu 0.4%, ďalším rastom obsahu mangánu klesajú. Dá sa to vysvetliť spevňovacím účinkom obsahu železa v rozsahu 0.3-0.5% a predovšetkým rastúceho obsahu mangánu. S rastom obsahu železa rastie tvrdosť, klesá medza pevnosti a plasticita Vplyv rýchlosti ochladzovania na mechanické vlastnosti je pri obsahu železa 1.4% nižší ako pri 0.3%, obr.12-14.

Fig.12 The influence of the iron and manganese contents and cooling rate on the hardness

Fig.13 The influence of the iron and manganese contents and cooling rate on the ultimate tensile strength

Fig.14 The influence of the iron and manganese contents and cooling rate on the reduction of area

0.03°Cs^{-1}: Čo sa týka mechanických vlastností, u tejto skupiny odliatkov sa vzhľadom na ich nízku kvalitu, predovšetkým bublinatosť a pórovitosť, bolo možné merať iba ich tvrdosť. Táto je výrazne nižšia ako pri rýchlosti ochladzovania 18°Cs^{-1} a so zmenou obsahu železa sa prakticky nemení, s rastom obsahu mangánu mierne klesá, obr.12.

V súlade s literatúrou s rastom rýchlosti ochladzovania bolo pozorované skrátenie ihlíc FeSiAl5 fázy [4, s. 228].

Nárast tvrdosti vplyvom zvýšeného obsahu mangánu a železa sa dá vysvetliť vplyvom spevňujúceho účinku oboch prvkov [4, s. 229, 230]. Železo v menších množstvách (okolo 0.5%) mierne zvyšuje medzu pevnosti, pokiaľ však jeho obsah prevyšuje 1% medza pevnosti a plastické vlastnosti prudko klesajú.

Ak je rýchlosť ochladzovania odliatkov 2 a 18°Cs^{-1} a zliatina obsahuje 0.3% železa, obsah mangánu nad 0.5% vedie k vylúčeniu hviezdicovitých útvarov a útvarov čínskeho písma s poklesom pevnosti. Pokles plastických vlastností v rozsahu 0.3-0.7% mangánu pravdepodobne súvisí s vylúčením väčšieho množstva hviezdicovitých útvarov, ktoré sú pri vyšších obsahoch mangánu nahradené rozmernými, ale zriedkavými útvarmi čínskeho písma.

4. Záver

Ak je rýchlosť ochladzovania 2°Cs^{-1} a 0.03°Cs^{-1} ani vysoké obsahy mangánu nezabránia vylúčeniu ihlíc $FeSiAl_5$ fázy. Ich výrazné skrátenie až odstránenie bolo dosiahnuté iba pri vysokých obsahoch mangánu a rýchlosti ochladzovania 18°Cs^{-1}.

Tvrdosť odliatkov rastie s rastom rýchlosti ochladzovania a obsahu železa, vplyv mangánu je menej výrazný.

Medza pevnosti rastie s poklesom obsahu železa a so zvyšovaním rýchlosti ochladzovania. Mangán mierne zvyšuje hodnoty medze pevnosti s maximom okolo 0.4% s následným poklesom vplyvom vylúčenia hrubých kostrovitých útvarov.

Ťažnosť a kontrakcia sa zvyšujú s rastom obsahu mangánu a poklesom rýchlosti ochladzovania a poklesom obsahu železa.

Poďakovanie

Príspevok bol vypracovaný s podporou VEGA, grant č. 1/9371/02

Literatúra

[1] SHIVKUMAR, S., WANG, L., APELIAN, D.: Molten Metal Processing of Advanced Cast Aluminium Alloys. Journal of Metals. 1/1991, s. 26

[2] RAAB, J.: Možnosti eliminace nepříznivého vlivu železa na mechanické vlastnosti eutektických silumínů. Slévarenství XXIX (1981), č. 2/3, s. 95

[3] AĽTMAN, B. M.: Puti povyšenja kačestva metallov. Moskva 1974

[4] WANG, L., MAKHLOUF, M., APELIAN, D.: Aluminium die casting aloys: alloy composition, microstructure and properties - performance relationships. International Materials Reviews. 1995 Vol 40 No.6, s. 221