

## VLASTNOSTI SILUMÍNU S OBSAHO M ŽELEZA, NIKLU A MANGÁNU

Petrík J.<sup>2</sup>, Szarvasy P.<sup>1</sup>, Špeřuch V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita Košice, Slovensko

<sup>2</sup>Katedra integrovaného manažérstva, Hutnícka fakulta, Technická univerzita Košice, Slovensko

## THE PROPERTIES OF IRON, NICKEL AND MANGANESE CONTAINING Al-Si ALLOY

Petrík J.<sup>2</sup>, Szarvasy P.<sup>1</sup>, Špeřuch V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of ceramics, Faculty of Metallurgy, Technical University Košice, Slovakia

<sup>2</sup>Department of integrated management, Faculty of Metallurgy, Technical University Košice, Slovakia

### Abstract

Iron is in practice present in Al-Si cast alloys as a result of iron contaminated mill scrap use. The iron contents above 0,5% are undesirable, because they effect segregation of brittle and hard intermetallic phases. Extrahazardous are long needles of  $\beta$  phase, transversing aluminium matrix and eutectic cells. This phase effects the premature failure of the castings by notch effect. A reliable and economic method of iron elimination from aluminium alloys has not been well-known yet in metallurgical practice. The negative effect of iron can be eliminated by additon of suitable corrector, whose compounds with aluminium, silicium and iron segregate in less harmful shape than needles, the most often in the form of skeleton shaped „chinese script“. Co, used as iron corrector in former times is practicaly replaced by cheaper manganese at present. Cr, V, Mo, Ni or Be are used ad idem.

The aim of submitted work is to evaluate simultaneous influence of Mn and Ni on the microstructure, fluidity and mechanical properties (hardness, ultimate tensile strength, plastic properties) of the Al-Si alloy with increasing iron content (up to 2,1%).

The materials used in experiments besides Al contained: 9,75% Si, 0,2% Mg and iron in six levels up to 2,1%. The iron correctors were 0,7% Mn, 0,7% Ni and 0,4%Ni + 0,4%Mn. The chemical analysis of the castings was realized by atomic absorption method on the spectrometer Perkin Elmer 306A. AlSiSr10 master alloy containing 8,35% Sr was used as Si modifier. Final Sr content - 0,015% was sufficient for real modification of eutectic Si. The pouring temperature was 760°C. The melt was poured into:

- 1) the chill mould for mechanical properties tests, mould initial temperature was 18°C.
- 2) the steel chill mould "lyre" with six rising pipes with graduated diameter for fluidity test (Yz), mould initial temperature was between 80°C and 130°C, the cooling rate of the castings was 18°Cs<sup>-1</sup> - 13°Cs<sup>-1</sup>

The tensile tests were made according to STN 42 0310, two specimens were used for every temperature of mould and iron level. The hardness HV10 was evaluated according to STN 42 0374 (ISO 6507-1), 5 impressions were done for every temperature of mould and iron level. The microstructure was evaluated at the point of fracture and at both ends of the tensile-test samples. Polished metalographic samples were etched with 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 75°C and consequently with 0,5% HF. The morphology of eutectic Si ( $\beta$  phase) according to STN

42 0491, its interparticle spacing  $\lambda_{\beta}$ , dimensions and shape of intermetallic iron containing phases were evaluated.

The microstructure of aluminium matrix and eutectic silicium gives evidence to complete modification with used strontium concentration. Used iron modifiers, especially Ni, have positive influence because shifts start of long overshooting needles ( $\beta$  - phase) segregation towards higher iron levels. Increasing of cooling rate of castings moderately decreases the length of intermetallic needles. Manganese, in contrast to nickel induces segregation of skeleton shaped particles.

Nikel has more positive effect on ultimate tensile strength, plastic properties and fluidity and manganese on the hardness on the other hand. Simultaneous using of Ni and Mn suppresses typical growth of fluidity about 1% of iron.

### Abstrakt

Železo výrazne zhoršuje vlastnosti silumínu v dôsledku vylučovania ihlicovitých útvarov. Úlohou korektorov železa je ich odstránenie, prípadne zmena tvaru. Cieľom práce bolo porovnať vplyv korektorov, a to niklu a mangánu, aplikovaných buď individuálne v množstve 0,7%, alebo spoločne (0,4% Ni + 0,4%Mn) na zabiehavosť, mikroštruktúru a mechanické vlastnosti odliatkov zo silumínu s obsahom 9,75% Si, 0,2% Mg a stúpajúcim obsahom železa od 0,4 do 2,1%. Nikel zvyšuje hladinu železa, pri ktorej sa začínajú vylučovať ihlice  $\beta$  fázy a skraca je ich dĺžku. V porovnaní s mangánom výraznejšie zlepšuje zabiehavosť, medzi pevnosti a plastické vlastnosti. Aplikácia mangánu výrazne zvyšuje tvrdosť odliatkov.

**Key words:** Al-Si alloy, iron, microstructure, mechanical properties

### Úvod

Pri zlievárenských zliatinách hliníka je z dôvodu používania vratného odpadu veľmi závažným problémom rast obsahu železa. V hutníckej praxi zatiaľ nepoznáme spoľahlivý a ekonomický spôsob, ako odstrániť železo zo zliatin hliníka [1].

Železo v silumínoch spôsobuje vylúčenie tvrdých a krehkých intermetalických fáz, kryštalizujúcich v ihlicovej forme, ktoré výrazne zhoršujú mechanické vlastnosti. Negatívny účinok železa sa dá čiastočne eliminovať vhodnými prvkami (modifikátory železa, napr. Mn, Co, Cr, Ni, V, Mo, Be), vytvárajúcimi s Al-Si-Fe intermetalické zlúčeniny, kryštalizujúce v menej nebezpečnej forme, optimálne ako globulitické alebo eliptické útvary, reálne ako kostrovité útvary „čínskeho písma“. V doteraz realizovaných experimentoch poskytli najlepšie výsledky prídavky Mn a Ni. [2, 3, s. 186, 4, s. 393]

Cieľom práce bolo vyhodnotiť vplyv mangánu a niklu ako modifikátorov železa na zabiehavosť, mikroštruktúru a mechanické vlastnosti silumínu so stúpajúcim obsahom železa.

### Metodika experimentov

Silumín s obsahom 9,75% Si a 0,2% Mg sa taval v grafitovom tégliku v elektrickej odporovej peci. Železo sa pridávalo vo forme predzliatiny AlFe13. Východiskový obsah železa v silumíne bol 0,4% a s prídavkami predzliatiny sa postupne zvyšoval na 2,1%. Ako korektory železa boli použité mangán a nikel v množstvách 0,7% Mn, 0,7% Ni a tiež kombinácia 0,4% Ni + 0,4% Mn. Chemická analýza zloženia odliatkov sa realizovala atómovou absorbnou

metódou na spektrometri Perkin Elmer 306A. Ako modifikátor bola použitá predzliatina AlSiSr10 s obsahom 8,35% Sr, tavenina sa odlievala 5 minút po jej aplikácii. Finálny obsah 0,015% Sr bol dostatočný pre modifikáciu eutektického Si. Teplota odlievania bola 760°C. Tavenina s rovnakým zložením sa odlievala do oceleovej tvarovej kokily „lýry“ so šiestimi „stúpačkami“ s odstupňovaným priemerom na stanovenie zabiehavosti Yz a oceleovej uzavretej kokily na vzorky, ktoré sa použili na stanovenie mechanických vlastností. Rýchlosť ochladzovania odliatkov u oboch typov kokíl, v rozsahu teplôt 760°C – 350°C, kolísala v rozmedzí 18°Cs<sup>-1</sup> až 13°Cs<sup>-1</sup>.

Jednoosé skúšky ťahom (6 vzoriek pre každé zloženie) boli vykonané podľa STN 42 0310. Tvrdosť HV10 sa merala podľa STN 42 0374 (ISO 6507-1) na vzorkách odobratých z vtokovej sústavy. Mikroštruktúra sa vyhodnocovala na kolmom reze vtokovej sústavy a v mieste lomu skúšobnej tyče podľa STN 42 0491. Metalografické vzorky boli po leštení leptané 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri 75°C a následne 0,5% HF. Vyhodnocovali sa morfológia eutektického kremíka, jeho medzičasticová vzdialenosť  $\lambda_{\beta}$ , ako aj morfológia častíc s obsahom železa.

### **Rozbor mikroštruktúry**

#### **a) Základná silumínová zložka.**

Maximálna dĺžka dendritov hliníkovej matrice je 200  $\mu\text{m}$ , priemerne 50  $\mu\text{m}$ , šírka je 10-22  $\mu\text{m}$ . Eutektický kremík tvorí dokonale oblé zrná s priemerom 1 – 4  $\mu\text{m}$ , medzičasticová vzdialenosť  $\lambda_{\beta}$  je 1,5  $\mu\text{m}$ . Dĺžka zriedkavo sa vyskytujúcich ihlíc  $\beta$  fázy nepresahuje 5  $\mu\text{m}$ . III. stupeň mikroštruktúry (dokonale oblé zrná) svedčí o dokonalom modifikačnom účinku použitého množstva modifikátora. Obsah železa a teplota záпустky a z nej vyplývajúca rýchlosť ochladzovania odliatku prakticky nemali vplyv na mikroštruktúru hliníkovej matrice a eutektického kremíka.

#### **b) Intermetalické fázy na báze železa v silumíne bez korektora železa.**

Pri obsahu 0,4% železa sú v eutektických bunkách v malom množstve viditeľné ihlice  $\alpha$  fázy Fe<sub>2</sub>SiAl<sub>8</sub> sivohrdzavej farby, ktorých dĺžka kolíše v rozsahu 5-20  $\mu\text{m}$  a šírka nepresahuje 3  $\mu\text{m}$ . S rastom obsahu železa ich dĺžka narastá až do 100  $\mu\text{m}$ , pričom rastie aj ich počet. Pri obsahu železa okolo 1% vytvárajú zhluky, podobné snopom, predovšetkým v hliníkovej matrici. Ak obsah železa prevyšuje 1,5%, začínajú sa vylučovať dlhé ihlice  $\beta$  fázy FeSiAl<sub>5</sub>, ktoré pretínajú hliníkovú matricu a eutektické bunky. Ich dĺžka a počet rastú so zvyšujúcim sa obsahom železa. Pri obsahu železa 1,8% maximálna dĺžka ihlíc dosahuje 700  $\mu\text{m}$ , ktorá rastie s nárastom obsahu železa. Okrem ihlíc  $\beta$  fázy sa v hliníkovej matrici a tiež v eutektických bunkách nachádza spleť rôzne orientovaných tenkých ihlíc so zložením blízkym  $\alpha$  fáze. Šírka týchto ihlíc spravidla neprekračuje 3  $\mu\text{m}$  a dĺžka 100  $\mu\text{m}$ .

#### **c) Intermetalické fázy na báze železa v silumíne pri použití 0,7% Mn ako korektora železa.**

V štruktúre, predovšetkým v eutektických bunkách sa nachádzajú hviezdicovité útvary a kostrovité útvary “čínskeho písma” (FeMn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Al<sub>15</sub> s rozmermi do 100  $\mu\text{m}$ . Majú svetlosivo – hrdzavú farbu s tmavými prasklinami. Pri obsahu železa do 1%, predovšetkým v eutektických bunkách, sa vylučujú ojedinelé ihlice  $\alpha$  fázy Al<sub>2</sub>SiAl<sub>8</sub>. Podobne, ako v prípade zliatiny bez korektora sa pri obsahu železa okolo 1% vylučujú zhluky ihlíc s dĺžkou do 100  $\mu\text{m}$ , súčasne rastie hustota krátkych (priemerne 50  $\mu\text{m}$ ) ihlíc v hliníkovej matrici a tiež eutektických bunkách. Od obsahu 1,7% železa sa objavujú dlhé ihlice  $\beta$  fázy FeSiAl<sub>5</sub>, prechádzajúce cez hliníkovú matricu aj eutektické bunky s maximálnou dĺžkou 500  $\mu\text{m}$ .

d) Intermetalické fázy na báze železa v silumíne pri použití 0,7% Ni ako korektora železa.

Do obsahu 0,8% železa sa v eutektických bunkách vyskytujú ojedinelé ihlice so zložením blízky intermetallickej  $\alpha$  - fázy  $Al_2SiAl_8$  s dĺžkou do 5  $\mu m$  a šírkou 1-2  $\mu m$ . Pri obsahoch železa nad 0,8% sú v hliníkovej matrici, ako aj v eutektických bunkách, vylúčené ihlice s dĺžkou 20-50  $\mu m$ , tvoriace hustú spleť. Ihlice  $\beta$  fázy sa vylučovali až pri obsahu železa nad 2% s maximálnou dĺžkou ihlíc 300  $\mu m$ . S rastom obsahu železa ich dĺžka rýchle rastie, pri obsahu 2,5% dosahuje až 1200  $\mu m$  pri rýchlosti ochladzovania  $13^\circ C s^{-1}$  (v prípade rýchlosti ochladzovania  $18^\circ C s^{-1}$  dĺžka ihlíc nepresiahla 600  $\mu m$ ).

e) Intermetalické fázy na báze železa v silumíne pri súbežnom použití 0,4% Ni a 0,4% Mn ako korektora železa.

Okrem krátkych (do 5  $\mu m$ ) ihlíc  $\alpha$ -fázy sa v štruktúre v malom množstve vyskytujú tmavohnedé ihlice s dĺžkou do 10  $\mu m$  a výnimočne kostrovité útvary „čínskeho písma“ s priemerom do 30  $\mu m$ . Zvýšením obsahu železa na 0,7% pribudli zhluky ihlíc s dĺžkou do 100  $\mu m$ . Vzrastom obsahu železa na 1,1% sa v eutektických bunkách začínajú okrem vyššie spomenutých štruktúrnych zložiek vylučovať rôzne orientované tenké (hrúbka 1-2  $\mu m$ ) ihlice s dĺžkou do 50  $\mu m$ . Pri obsahu železa 1,8% je viditeľný nárast hustoty rôzne orientovaných tenkých ihlíc, ktoré tvoria hustú spleť. Zároveň sa vylučujú ihlice tvarovo pripomínajúce  $\beta$ -fázu. Ich dĺžka rastie s poklesom rýchlosti ochladzovania odliatku a dosahuje maximálne 400  $\mu m$ . Pri maximálnom obsahu železa 2,1% sa tmavohnedé ihlice nevyskytujú, štruktúru tvorí spleť rôzne orientovaných tenkých ihlíc s dĺžkou do 100  $\mu m$ , výnimočne sa vyskytuje čínske písmo s priemerom do 100  $\mu m$ . Dĺžka ihlíc  $\beta$  fázy nepresahuje 600  $\mu m$ , obr. 1.

Modifikátory železa posúvajú počiatok vylučovania ihlíc  $\beta$  fázy k vyššej hladine železa v poradí mangán  $\rightarrow$  nikel + mangán  $\rightarrow$  nikel, ktorý pri obsahu 2% železa zabezpečil maximálnu dĺžku ihlíc 300  $\mu m$ . Aplikácia mangánu je spojená s výskytom rozmerných častíc „čínskeho písma“, ktoré v konečnom dôsledku, aj keď v menšej miere ako  $\beta$  fáza, vplývajú negatívne na vlastnosti odliatkov. Potvrdila sa citlivosť rozmerov ihlíc  $\beta$  fázy na rýchlosť ochladzovania odliatku.

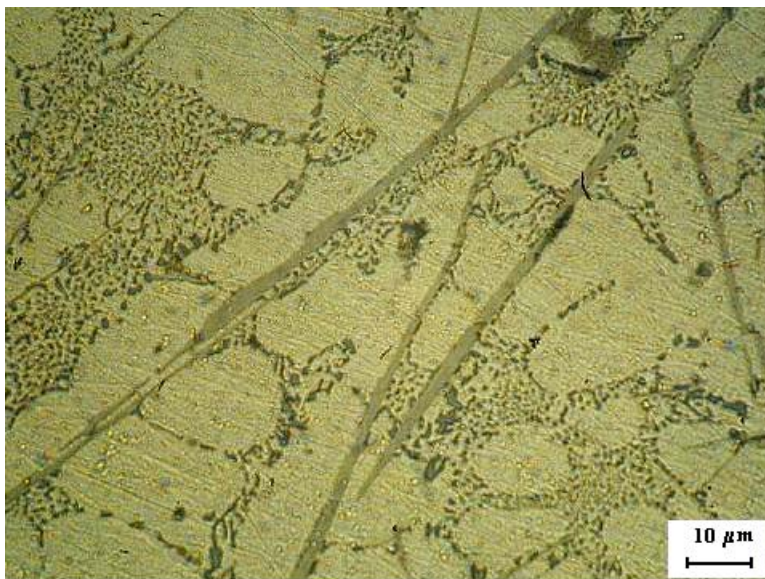


Fig.1 Iron corrector 0,4% Ni + 0,4% Mn, 2,1% Fe

### Zlievárenské a mechanické vlastnosti

Vzhľadom na malý počet vzoriek nebolo možné jednoznačne stanoviť závislosť zabiehavosti na teplote kokily, preto sme v ďalšom brali do úvahy iba priemernú hodnotu zabiehavosti pri jednotlivých obsahoch železa. Zliatina bez korektora s rastom obsahu železa do 1% vykazovala mierny nárast zabiehavosti. Pri ďalšom zvyšovaní obsahu Fe zabiehavosť mierne klesá. Podobný priebeh a hodnoty sa zistili u zliatiny s obsahom mangánu. Lepšiu zabiehavosť s malou citlivosťou na obsah železa mala zliatina legovaná kombináciou Ni + Mn. Najvyššie hodnoty zabiehavosti sa dosiahli u zliatiny legovanej niklom, obr. 2.

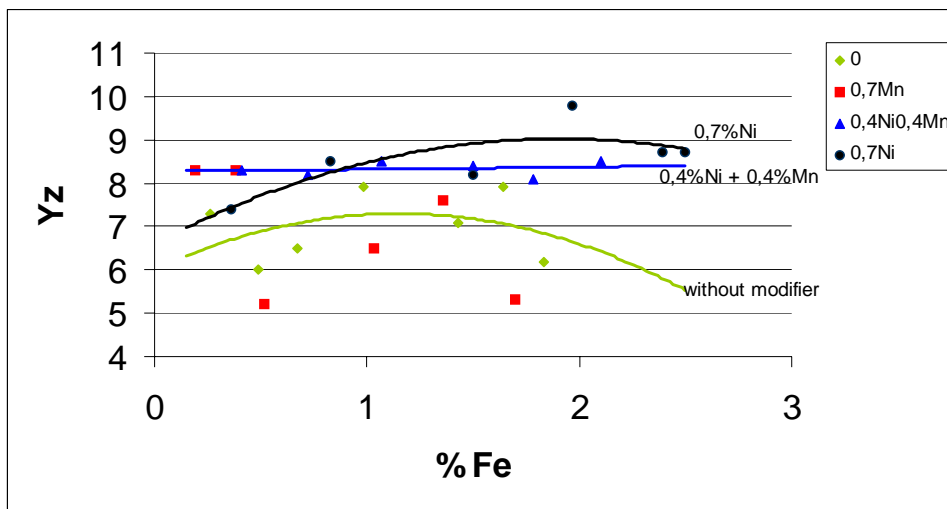


Fig.2 The influence of iron correctors and iron content on the fluidity

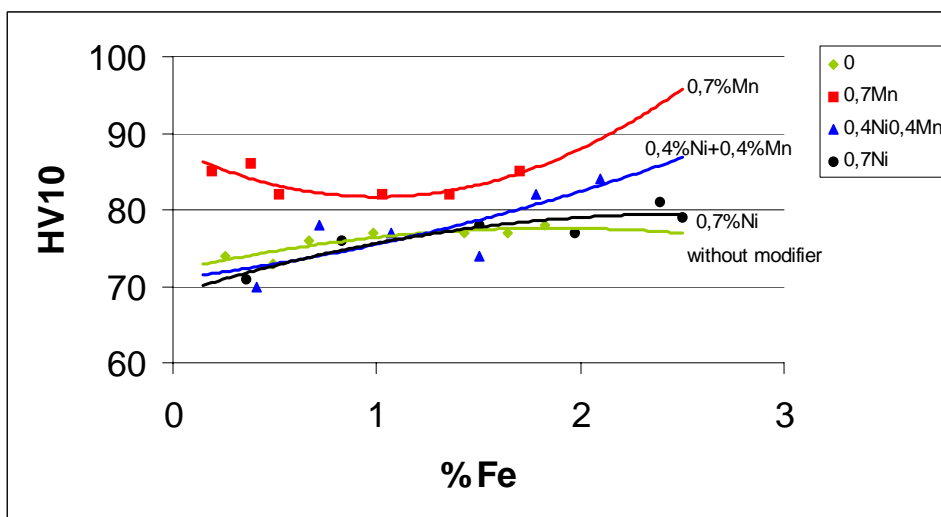


Fig.3 The influence of iron correctors and iron content on the hardness

Tvrdosť odliatkov rastie s obsahom železa. Vplyv niklu a kombinácie Ni + Mn na tvrdosť je nevýrazný, naopak mangán tvrdosť zvyšuje. Jeho vplyv je výraznejší pri obsahoch železa do 1%, obr. 3. Mangán má na medzu pevnosti nevýrazný vplyv. Lepšie výsledky sa dosiahli pri použití kombinácie Ni + Mn a predovšetkým niklu. Napríklad zliatina bez korektora a zliatina s obsahom mangánu dosahuje medzu pevnosti 150 MPa pri obsahu 1,5% železa, pri použití kombinácie Ni + Mn sa táto pevnosť dosiahne pri obsahu 2% železa a pri použití niklu ako korektora pri obsahu 2,5% železa, obr. 4. Podobný priebeh majú plastické vlastnosti, obr. 5. Nevýrazný až negatívny vplyv mangánu na pevnosť a ťažnosť sa dá vysvetliť nepriaznivým účinkom hrubých kostrovitých útvarov „čínskeho písma“.

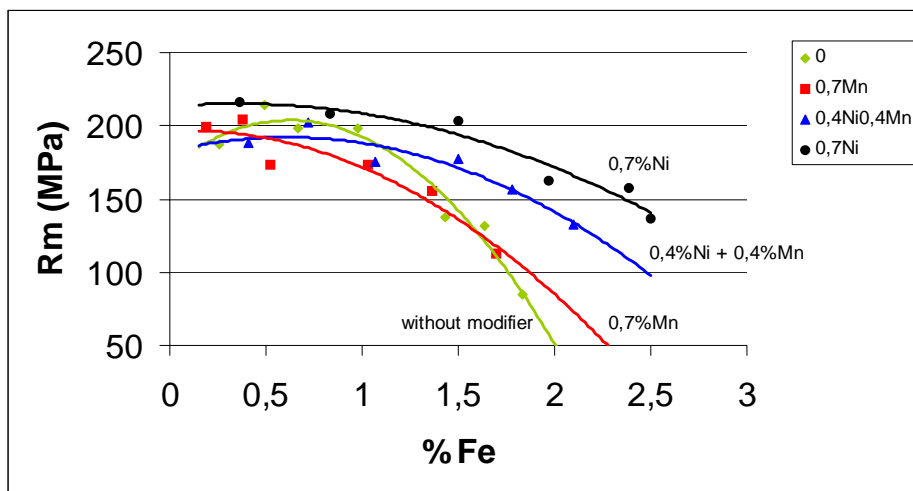


Fig.4 The influence of iron correctors and iron content on the ultimate tensile strength

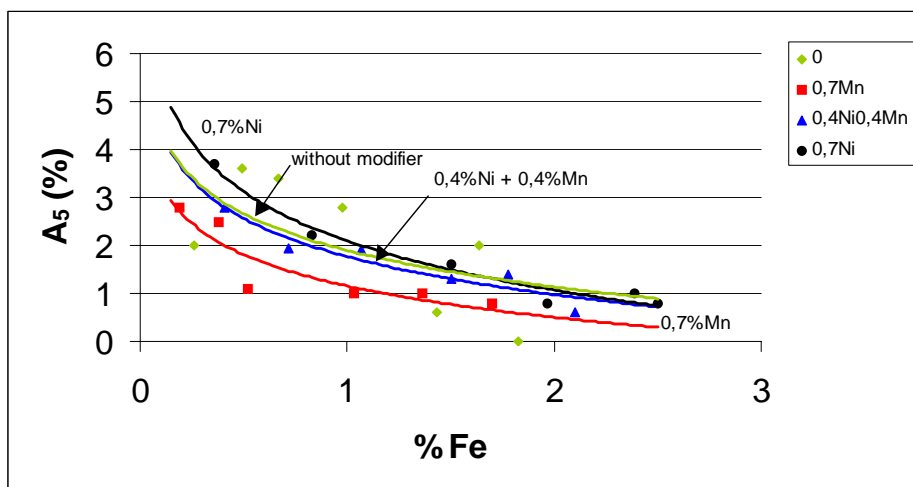


Fig.5 The influence of iron correctors and iron content on the elongation

**Celkový záver**

1. Na skrátenie ihlíc  $\beta$  fázy a posunu začiatku ich vylučovania k vyšším obsahom železa má najvýraznejší vplyv nikel.
2. Nikel zlepšuje zabiehavosť, medzu pevnosti a plastické vlastnosti odliatkov. Na zvýšenie tvrdosti najviac vplýva mangán.
3. Pri súbežnom použití niklu a mangánu ako modifikátorov železa sa nachádzali hodnoty sledovaných mechanických vlastností, tvrdosti a zabiehavosti medzi hodnotami, nameranými pri separátnom použití niklu a mangánu. Zabiehavosť vykazovala v tomto prípade malú citlivosť na obsah železa.

**PodĎakovanie**

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

**Literatúra**

- [1] Raab, J.: Možnosti eliminace nepříznivého vlivu železa na mechanické vlastnosti eutektických silumínů. Slévarenství XXIX (1981), č. 2/3, s. 95
- [2] Shivkumar, S., Wang, L. and Apelian, D.: Molten Metal Processing of Advanced Cast Aluminium Alloys. Journal of Metals. 1/1991, p. 26
- [3] Szarvasy, P. and Petrík, J.: The influence of Fe and Mn on the structure and properties of AlSi10MgMn alloy. Acta Metallurgica Slovaca 1 (2001), p. 186-190
- [4] Szarvasy, P., Petrík, J. and Špeřuch, V.: Vplyv niklu a železa na vlastnosti odliatkov zo silumínu. In: 5. medzinárodná vedecká konferencia Transfer 2003, Trenčín 23.24.10.2003, s. 393-399