

**KINETYKA KRYSTALIZACJI I STRUKTURA
ODLEWNICZEGO STOPU AC AISi7Cu4**L.A. DOBRZAŃSKI¹, R. MANIARA², J. SOKOŁOWSKI³^{1,2} Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska,
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Polska,³ University of Windsor Industrial Research Chair in Light Metals Casting Technology,
401 Sunset Ave., N9B 3P4, Windsor, Ontario, Kanada**STRESZCZENIE**

W pracy zaprezentowano wpływ zmiany warunków chłodzenia na wielkość ziarna, odległość odgałęzień dendrytów drugiego rzędu oraz własności mechaniczne odlewniczego stopu AC AISi7Cu4. Proces krystalizacji analizowano w oparciu o krzywe chłodzenia i krzywe krystalizacji próbek chłodzonych w zakresie od 0,13 do 0,72 °C·s⁻¹.

Key words: aluminum alloys, eutectic nucleation temperature, thermal characteristics

1. WSTĘP

Stop ACAISi7Cu4 jest bardzo rozpowszechniony w motoryzacji, ze względu na dobrą lejność i dobre własności mechaniczne, które można w łatwy sposób ulepszyć poprzez obróbkę cieplną. Dla projektowania odlewów bardzo ważna jest wiedza, w jaki sposób przebiega krystalizacja stopu w różnych częściach odlewu. Wiedza ta pozwala kontrolować proces zalewania oraz dalszego chłodzenia odlewu w taki sposób, aby zminimalizować wpływ niejednorodności struktury na własności mechaniczne i użytkowe projektowanych części.

¹ dr h.c. prof. zw. dr hab. inż., leszek.dobrzanski@polsl.pl

² mgr. inż., rafal.maniara@polsl.pl

³ dr. inż., jerry@uwindsor.ca

Proces krystalizacji podeutektycznych stopów Al-Si-Cu o dużej czystości rozpoczyna się od krystalizacji roztworu stałego α w formie dendrytów, które tworzą po pewnym czasie koherentną siatkę. Po obniżeniu temperatury do eutektycznej (ok. 570 °C) rozpoczyna się krystalizacja eutektyki $\alpha+\beta$. Na skutek dalszego obniżania temperatury do ok. 525 °C następuje krystalizacja potrójnej eutektyki $\alpha+Al_2Cu+\beta$. Proces ten trwa, aż do całkowitego skryształowania stopu. Obecność w stopie AC AlSi7Cu4 pierwiastków stopowych takich jak Mg, Mn, Fe, wprowadzanych w celu umocnienia roztworu stałego lub występujących jako zanieczyszczenia prowadzi do tworzenia się podczas krystalizacji wieloskładnikowych eutektyk oraz faz międzymetalicznych. W pracach [3, 4, 7–9] przedstawiono, proces krystalizacji stopów należących do grupy 3XX (AC AlSiXCuY). W tabeli 1 przedstawiono reakcje występujące w tych stopach podczas krystalizacji w warunkach zbliżonych do równowagowych.

Tabela 1. Charakterystyka procesu krystalizacji podeutektycznych odlewniczych stopów Al-Si-Cu [3, 4, 7, 8, 9]

Table 1. Reactions occurring during the solidification of the Al-Si-Cu alloys [3, 4, 7, 8, 9]

LP	Reakcja	Temperatura [°C]
1	Dendrytyczna krystalizacja roztworu stałego α	620÷580
2	$L \rightarrow \alpha + \beta + AlFe_5Si$	570÷555
3	$L \rightarrow \alpha + \beta + Al_8FeMg_3Si_6 + Mg_2Si$	540÷500
4	$L \rightarrow \alpha + Al_2Cu + \beta + Al_5Cu_2Mg_8Si_6$	500÷470

W trakcie projektowania odlewów bardzo ważna jest wiedza jak odlew krzepnie w różnych sekcjach, i jak lokalne warunki krystalizacji wpływają na własności mechaniczne oraz technologiczne produkowanych części. Własności mechaniczne elementów wykonanych z odlewniczych stopów Al-Si-Cu w głównej mierze zależne są od uzyskanej struktury, a więc ilości i rozmieszczenia oraz wymiarach i kształcie faz utworzonych w procesie krystalizacji. Nie ma już innych możliwości zmiany struktury pierwotnej materiału odlanego, takich jak np. istnieją w przypadku wyrobów wytwarzanych różnymi technikami obróbki plastycznej. Dlatego istotnym czynnikiem prowadzącym do produkcji odlewów coraz lepszej jakości jest wykorzystanie teorii krystalizacji do sterowania procesami technologicznymi w celu optymalizacji uzyskanej struktury, stosowanie do konkretnych wymagań dotyczących danego wyrobu.

W pracy zastosowano metodę analizy termicznej do określenia wpływu szybkości chłodzenia na zmianę kinetyki procesu krystalizacji oraz określenie wpływu szybkości chłodzenia na mikrostrukturę i własności mechaniczne.

2. METODYKA BADAŃ

Badania własne przeprowadzono na próbkach doświadczalnych wykonanych w laboratorium odlewnictwa Uniwersytetu Windsor. Skład chemiczny badanego stopu

przedstawiono w tablicy 2. Skład chemiczny każdego wlewka zbadano wykorzystując Optical Emission Spectroscopy (OES) według normy ASTM E1251.

Badany stop wytopiono w piecu indukcyjnym firmy Libbberg® o częstotliwości 8 kHz z tygłem ceramicznym i pojemności 10 kg. Składniki wsadu stanowiły:

- odlewniczy stop aluminium z krzemem C355.2 – jako stop bazowy,
- dwuskładnikowy stop bazowy AlSi49 dostarczony przez Alcan International Ltd.,
- dwuskładnikowy stop AlCu55 dostarczony przez Alcan International Ltd.

Po roztopieniu składników bazowych – w odpowiedniej proporcji, stop przegrzano w temperaturze 850 ± 10 °C przez 2 godziny. Proces topienia i wygrzewania stopu przebiegał w atmosferze ochronnej argonu w celu niedopuszczenia do inhibicji wodoru, tlenu i azotu z atmosfery. Bezpośrednio przed odlaniem wlewów przeznaczonych do termooanalizy każdy wytop poddano dodatkowo odgazowaniu za pomocą argonu.

Tabela 2. Stężenie masowe pierwiastków w odlewniczym stopie AC AlSi7Cu4 oraz zastosowane szybkości chłodzenia (CR)

Table 2. Average chemical composition (wt %) of investigated alloy and cooling rate (CR) applied in the investigation

Stężenie masowe pierwiastków, %								CR, [°Cs ⁻¹]
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Sr	
7,449	0,3379	3,595	0,2544	0,2829	0,0515	0,1265	0,045	0,13
								0,36
								0,72

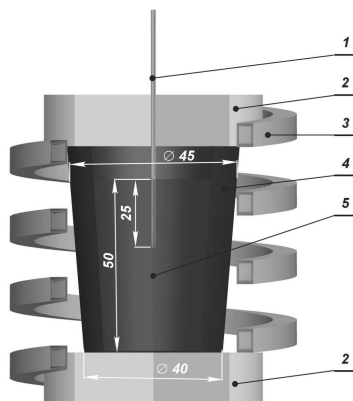
Próbki do termooanalizy zalewano ciągną nie przerwana strugą do całej objętości wlewka. Wymiary form przedstawiono na rysunku 1.

Z każdego wytopu przygotowano 24 wlewki o średniej masie 260 ± 20 g, które poddano obróbce mechanicznej w celu przygotowania próbek do termooanalizy.

Analiza termiczna badanego stopu została przeprowadzona za pomocą urządzenia UMSA. Schemat układu grzewczego chłodzącego oraz sposób umiejscowienia termopary i izolacji próbki przedstawiono na rysunku 1.

Próbki do badań cięto w płaszczyźnie przechodzącej przez środek wlewka na urządzeniu Discotom-2 firmy Struers. Zgłady przygotowano przez szlifowanie na papierach ściernych i polerowanie mechaniczne na pastach diamentowych z wykorzystaniem urządzeń firmy Struers, a następnie trawiono w odczynniku Kellera & Dix'a.

Pomiaru wielkości ziarna dokonano metodą przecięć według wytycznych podanych w PN-84/H-04507.0, PN-84/H-04507.01. Do pomiaru wielkości ziarna wykorzystano przygotowane zgłady z przekroju poprzecznego wlewka, na każdym wlewku wykonano 21 pomiarów przy powiększeniu 50x. Pomiaru odległości odgałęzień dendrytów drugiego rzędu (SDAS) dokonano metodą określoną wg WSE-M2A151-A3, która polega na obliczeniu wskaźnika wyrażonego w mikrometrach, równego ilorazowi długości odcinka prostopadłych do odgałęzień



Rys. 1. Schemat układu grzewczego i chłodzącego urządzenia UMMA oraz sposób umiejscowienia termopary i wymiary próbek przeznaczonych do termooanalizy, 1–termopara, 2–izolacja próbki, 3–zespół cewka–dysze chłodzące, 4 – cienkościenny kubek, 5–próbka.

Fig. 1. Schematic of the UMMA Thermal Analysis Platform experimental set-up: 1–low thermal mass thermocouple, 2–thermal insulation, 3–heating and cooling coil, 4–steel cup, 5–test sample.

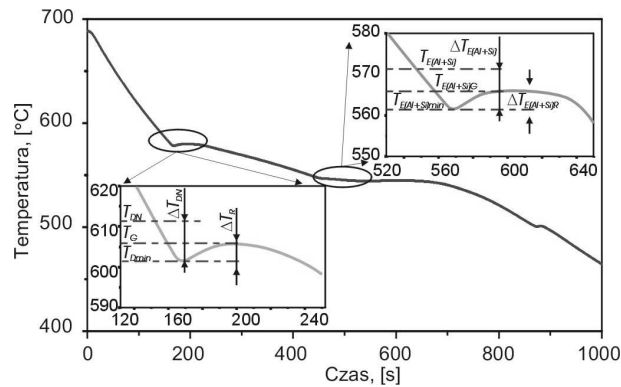
dendrytów drugiego rzędu o długości 127 μm i liczbie przeciętych odgałęzień dendrytów drugiego rzędu. Pomiar wykonano przy powiększeniu 100 \times .

Na próbkach o wymiarach $\phi 10 \times 30$ mm pobranych z wlewków chłodzonych z określonymi szybkościami chłodzenia wykonano próby wytrzymałości na ściskanie według PN–57/H–04320 na maszynie wytrzymałościowej Zwick ZHR 100. Drogę skrócenia próbki mierzono za pomocą ekstensometru B066550 firmy Zwick z mackami pomiarowymi o długości 213 mm.

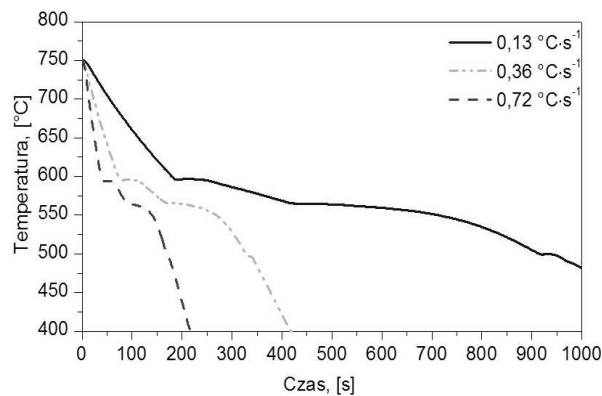
3. WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 2 przedstawiono reprezentatywną krzywą chłodzenia z zaznaczonymi parametrami wyznaczanymi podczas analizy termicznej. Do analizy kinetyki krystalizacji stopu AC AlSi7Cu4 wyznaczono następujące parametry: T_{DN} – temperatura zarodkowania roztworu stałego α , T_{Dmin} – temperatura wzrostu dendrytów roztworu stałego α , ΔT_{DN} – przechłodzenie stopu, ΔT_R temperaturę rekalescencji, $T_{E(Al+Si)}$ – temperatura zarodkowania eutektyki $\alpha+\beta$, $\Delta T_{E(Al+Si)}$ – przechłodzenie krystalizacji eutektyki oraz $\Delta T_{E(Al+Si)R}$ – temperatura rekalescencji eutektyki.

Zarejestrowane krzywe stygnięcia stopu AC AlSi7Cu4 chłodzonego z zastosowanymi w eksperymencie szybkościami chłodzenia przedstawiono na rysunku 3. Jak wynika z przeprowadzonych badań temperatury krystalizacji

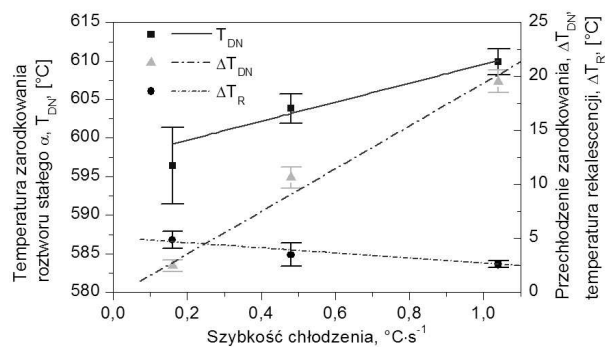


Rys. 2. Reprezentatywna krzywa stygnięcia stopu AC AlSi7Cu4
 Fig. 2. Generic AC AlSi7Cu4 alloy cooling curve



Rys. 3. Krzywe stygnięcia stopu AC AlSi7Cu4 chłodzonego z szybkością 0,13 °C/s, 0,36 °C/s oraz 0,72 °C/s
 Fig.3. Cooling curves of AC AlSi7Cu4 alloy at various solidification conditions: 0,13 °C/s, 0,36 °C/s and 0,72 °C/s

poszczególnych faz wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia ulegają zmianie. Na rysunku 4 przedstawiono wpływ szybkości chłodzenia na wartość: temperatury zarodkowania roztworu stałego α (T_{DN}), przechłodzenia krystalizacji roztworu stałego α (ΔT_{DN}) oraz temperatury rekalescencji (ΔT_R). Wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia z 0,13 do 0,72 °C/s następuje wzrost temperatury zarodkowania roztworu stałego α z 596,39 do 609,89 °C. Tak gwałtowne zmiany temperatury T_{DN} mogą być spowodowana kilkoma czynnikami wynikającymi z dynamiki procesu zarodkowania dynamicznego. W cieczy powyżej temperatury zarodkowania występuje nieustanny ruch atomów przybierających chwilowe położenia, które odpowiadają ich położeniu

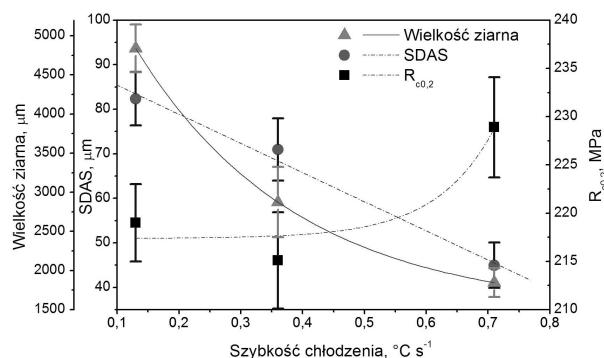


Rys. 4. Wpływ szybkości chłodzenia na wartość: temperatury zarodkowania, przechłodzenia oraz temperatury rekalescencji roztworu stałego α

Fig. 4. Variation of the Al nucleate temperature as a function of cooling rate and variation of the Al nucleate undercooling and recalescence temperature as a function of cooling rate

i odległościom międzyatomowym w kryształach, atomy te tworzą chwilowe klastry lub embryony fluktuacyjne, które w warunkach dużego przechłodzenia stanowią podkładowe zarodkowania. Wzrost szybkości chłodzenia generuje zwiększony stopień przechłodzenia na granicy forma – ciekły metal i wystąpienie dużej różnicy temperatur pomiędzy środkiem wlewka i jego brzegiem w wyniku czego powstają na ściankach formy klastry i embryony fluktuacyjne, które są podkładowe zarodkowania. Zwiększające się wraz z szybkością chłodzenia przechłodzenie na granicy forma ciekły metal powoduje gwałtowny wzrost ilości zarodków krystalizacji w ciekłym metalu na wskutek „zamrażania” większej ilości klastrów. Na rysunku 5 przedstawiono wpływ szybkości chłodzenia na wielkość ΔT_{DN} , ΔT_R . Wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia następuje liniowy wzrost przechłodzenia cieczy w początkowym etapie krystalizacji stopu oraz liniowy spadek wartości temperatury rekalescencji. Wielkości te bezpośrednio mogą charakteryzować wielkość ziarna oraz odległość odgałęzień dendrytów drugiego rzędu (SDAS). Zwiększająca się szybkość chłodzenia powoduje zwiększenie szybkości odprowadzania strumienia ciepła z badanej próbki (generuje większy stopień przechłodzenia) co przyczynia się do powstania większej liczby zarodków (ziarn) w stopie. Większa liczba ziarn ogranicza ich swobodny rozrost, ziarna stykając się hamując dalszy własny wzrost, w wyniku czego generowane jest mniejsze ukryte ciepło procesu krystalizacji ustalonego wzrostu roztworu stałego α czego miarą jest temperatura rekalescencji.

Na rysunku 5 przedstawiono wpływ szybkości chłodzenia na wielkość ziarna, odległość odgałęzień dendrytów drugiego rzędu oraz umowną granicę plastyczności. Wzrost szybkości chłodzenia wpływa na zmniejszenie wielkości ziarna oraz odległości dendrytów drugiego rzędu, czyli wielkości, od których w głównej mierze zależą własności plastyczne badanych siluminów. Zmniejszenie wielkości ziarna oraz odległości dendrytów drugiego rzędu radykalnie przekłada się na wielkość umownej



Rys. 5. Wpływ szybkości chłodzenia na wielkość ziarna, odległość dendrytów drugiego rzędu oraz umowną granicę plastyczności.
 Fig. 5. Variation of the grain size SDAS and UTS as a function of cooling rate.

granicy plastyczności, która wzrasta z 217 do 228 MPa wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia z 0,13 do 0,72 °C/s.

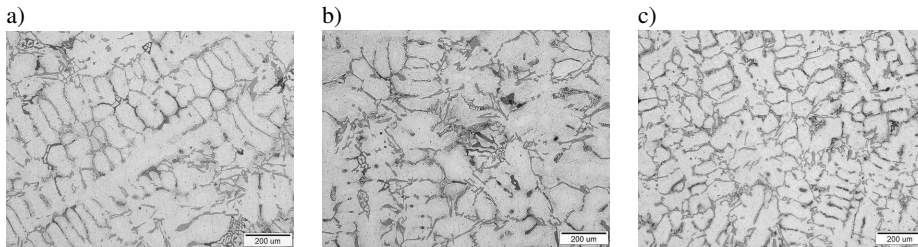
Na rysunku 6 przedstawiono reprezentatywne struktury stopu AC AlSi7Cu4 chłodzonego z szybkościami: 0,13 °C/s, 0,36 °C/s oraz 0,72 °C/s. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że oprócz zmian wielkości ziarna oraz odległości odgałęzień drugie rzędu następuje również zmiana morfologii wydzielen Si eutektyki $\alpha+\beta$. Następuje zmniejszanie odległości międzyfazowej wydzielen Si oraz zmianie ulega wielkość i kształt wydzielen Si. Dla najwolniejszych szybkości chłodzenia wydzielenia Si mają postać płytkową o nieregularnych kształtach. Zwiększając szybkości chłodzenia do 0,72 °C/s wydzielenia Si zmieniają postać na włóknistą o zaokrąglonych konturach.

4. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań określono wpływ szybkości chłodzenia odlewniczego stopu aluminium ACAISi7Cu4 na temperaturę zarodkowania roztworu stałego α oraz podstawowe, własności charakteryzujące strukturę stopu.

Wzrost szybkości chłodzenia powodują wzrost temperatury zarodkowania dendrytów fazy α , wzrost stopnia przechłodzenia stopu oraz zmniejszenie temperatury rekalescencji badanego stopu co jest miarą zmniejszenia się wielkości ziarna oraz SDAS.

Zaprezentowane wyniki badań pokazują, że szybkość chłodzenia wpływa na modyfikację wydzielen Si i ujednorodnienie stopu. Uzyskany rezultat jest porównywalny dla największej szybkości chłodzenia z wynikiem uzyskanym przy modyfikacji stopu strontem.



Rys. 6. Porównanie mikrostruktur stopu AC AlSi7Cu 4, chłodzonego z szybkością:
a) 0,13 °C/s, b) 0,36 °C/s, c) 0,72 °C/s

Fig. 6. Micrographs revealing the microstructures of AC AlSi7Cu4 that solidified:
a) 0,13 °C/s, b) 0,36 °C/s, c) 0,72 °C/s

LITERATURA

- [1] L.A. Dobrzański, K. Labisz, R. Maniara: Proceedings of the 13th International Scientific Conference, Gliwice-Wisła, 2005.
- [2] Z. Li, A.M. Samuel, F.H. Samuel, C.Ravindran, S.Valtierra, H.W. Daty: Materials Science and Engineering, 2003.
- [3] R. MacKay, M. Djurdjevic, J. H. Sokolowski: AFS Transaction, 2000.
- [4] C. H Cáceres, M. B. Djurdjevic, T. J. Stockwell: Scripta Materiala, 1999.
- [5] J. M. Boileau, J. W. Zindel and J. E. Allison: Society of Automotive Engineers, Inc., 1997.
- [6] A. M. Samuel, A. Gotmare, F. H. Samuel: Composite Science and Technology, 1994.
- [7] L. Bäckerud, E. Król, J. Tamminen: *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys*, Vol. 1, Universitetsforlaget, Oslo, 1986.
- [8] L. Bäckerud, G. Chai, J. Tamminen: *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys*, Vol. 2., AFS, 1992.
- [9] L. Bäckerud, G. Chai: *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys*, Vol. 3, AFS, 1992.

CRYSTALLIZATION KINETICS AND STRUCTURE OF AC AlSi7Cu4 ALLOY

SUMMARY

In this work effect of cooling rate on the size of the grains, SDAS, size of the β precipitation and thermal characteristic results of AC AlSi7Cu4 cast alloy have been described. The solidification process was studied using the cooling curve and crystallization curve at solidification rate ranging from 0,13 °Cs⁻¹ up to 0,72 °Cs⁻¹.

Recenzował: prof. Jan Szajnar.