4/9

Archives of Foundry,
Year 2003, Volume 3, № 9
Archiwum Odlewnictwa,
Rok 2003, Rocznik 3, Nr 9
PAN – Katowice PL ISSN 1642-5308

KRYSTALIZACJA SILUMINU AlSi17 Z DODATKIEM Cr, Co i Ti

F. BINCZYK[1], J. PIĄTKOWSKI[2]
Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów,
Politechnika Śląska, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, Polska

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wpływ dodatków pierwiastków wysokotopliwych (Cr, Co oraz Ti) na wartość temperatury wydzielanie pierwotnych kryształów krzemu ($T_{L.}$) siluminu nadeutektycznego. Badania nad krystalizacją i oceną modyfikacji wybranego stopu prowadzono metodą polegającą na jednoczesnej analizie krystalizacji czterech próbek, w tym jednej bazowej. Do badań wytypowano stop AlSi17Cu2Ni2Mg rafinowany preparatem Rafglin-3 i modyfikowany fosforem w postaci zaprawy Cu-P. Stop ten znajduje zastosowanie m.in. w przemyśle motoryzacyjnym na odlewy tłoków i głowic silników spalinowych.

Key words: crystallisation, aluminium alloy

1. WPROWADZENIE

Specyficzne warunki pracy tłoków i głowic wymagają zastosowania tworzyw charakteryzujących się znaczną wytrzymałością w podwyższonej temperaturze, dobrymi właściwościami trybologicznymi, niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej i odpornością na agresywne działanie spalin w komorze roboczej silnika [1, 2]. Z tych właśnie względów, w przemyśle motoryzacyjnym, najczęściej stosowane są stopy Al-Si o zawartości bliskiej punktowi eutektycznemu Al-Si (AK11, AK12) oraz stopy o zawartości nadeutektycznej (AK20). Jednak obecność w strukturze niekorzystnej postaci eutektyki oraz dużych, nierównomiernie rozmieszczonych wydzieleń krzemu pierwotnego w stanie po odlaniu powoduje, że stopy te

[1] *dr hab. inż. – prof. Pol. Śl.,*
[2] *dr inż. –*

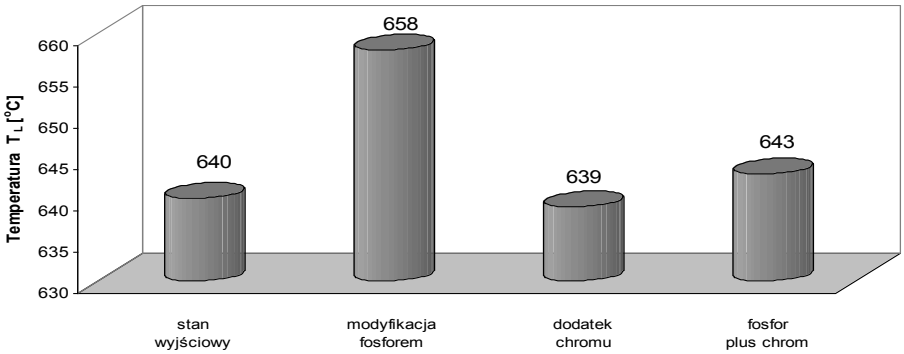
charakteryzują się niskim zespołem właściwości wytrzymałościowych oraz utrudnioną obróbką skrawaniem. Dlatego siluminy poddaje się procesowi modyfikacji, a dalsze podwyższenie właściwości mechanicznych można uzyskać na drodze obróbki cieplnej. Powoduje ona umocnienie roztworu stałego α w wyniku rozpuszczenia w nim dodatków stopowych oraz zaistnienie procesów wydzieleniowych w trakcie przesycania i starzenia [2]. Z danych literaturowych [2, 3] wynika, że korzystnym jest połączenie dobrych właściwości technologicznych siluminów okołoeutektycznych z wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi stopów nadeutektycznych. Siluminy o zawartości ~ 16÷18% wag. Si z takimi dodatkami stopowymi jak: Cu, Ni, Mg wzbogacone dodatkowo pierwiastkami wysokotopliwymi (Cr, Co, Ti) stają się perspektywicznym tworzywem na odlewy tłoków i głowic silników spalinowych.

2. METODYKA BADAWCZA

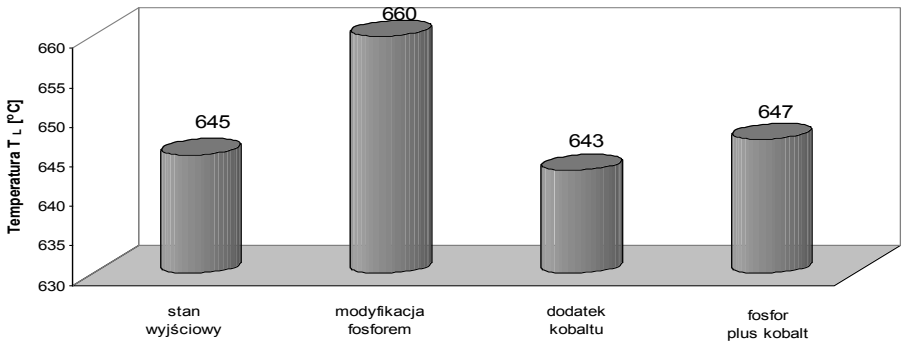
Na podstawie przeprowadzonej analizy literaturowej, a także wyników badań własnych [4, 5], badaniom poddano silumin nadeutektyczny zawierający ~17,5% wag. Si z dodatkami Cu (~2%), Ni (~2%), Mg (~0,9%) oraz Cr, Co i Ti (w ilości ~0,5% wag w stosunku do masy stopu). Doświadczenia przeprowadzono na stanowisku badawczym, zapewniającym zbliżone warunki krystalizacji czterech próbek różniących się jakością wprowadzonych dodatków stopowych. Modyfikację fosforem w ilości 0,05% prowadzono przy użyciu zaprawy Cu-P (~9,95%P). Rafinacji dokonano preparatem „Rafglin-3" w ilości 0,3% wag. w stosunku do masy stopu. Technologię przygotowania siluminów nadeutektycznych z dodatkiem Cu, Ni i Mg wzbogaconych dodatkami pierwiastków wysokotopliwych, wprowadzanych w postaci zapraw stopowych, przedstawiono w pracy [5]. Przebieg krystalizacji badano rejestrując krzywą analizy termicznej $T=f(\tau)$ i jej pierwszą pochodną względem czasu. Po obróbce danych wynikowych programem komputerowym Analdta [6], odczytano z wykresów charakterystyczne parametry (T_L, T_E oraz T_{sol}). Badania metalograficzne prowadzono na mikroskopie świetlnym MeF-2 firmy „Reichert".

3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

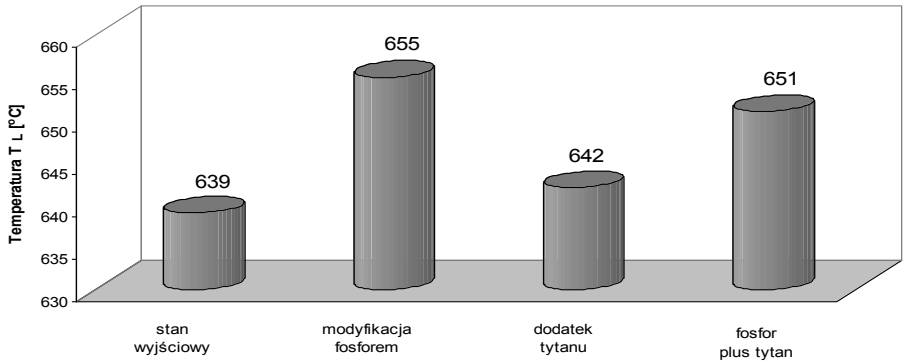
Podstawą interpretacji oddziaływania fosforu na krystalizację krzemu nadeutektycznego siluminu AlSi17Cu2Ni2Mg były badania analizy termicznej, na podstawie których określono wpływ fosforu i dodatków stopowych (Cr, Co i Ti) na temperaturę krystalizacji wydzieleń krzemu pierwotnego (T_L).
Wpływ modyfikacji fosforem i oddziaływanie chromu na badany silumin przedstawiono na rys.1, kobaltu (rys.2) i tytanu (rys.3).
Z badań analizy termicznej wynika, że temperatura wydzielania krzemu nadeutektycznego dla stopu niemodyfikowanego waha się w granicach od 639 do 645°C. Jest to zgodne z układem równowagi fazowej i świadczy o zachowaniu zbliżonych warunków topienia i odlewania badanego stopu.



Rys. 1. Wpływ chromu oraz modyfikacji fosforem na temperaturę T_L
Fig. 1. The influence chromium and modification of the phosphorus on the temperature T_L



Rys. 2. Wpływ kobaltu oraz modyfikacji fosforem na temperaturę T_L
Fig. 2. The influence cobalt and modification of the phosphorus on the temperature T_L



Rys. 3. Wpływ tytanu oraz modyfikacji fosforem na temperaturę T_L
Fig. 3. The influence titanium and modification of the phosphorus on the temperature T_L

Po modyfikacji fosforem, temperatura T_L rośnie o kilkanaście ^oC w stosunku do stopu wyjściowego i wynosi: 658^oC (rys.1), 660^oC (rys.2) i 655^oC (rys.3). Podwyższenie temperatury krystalizacji krzemu pierwotnego jest spowodowane tworzeniem się w ciekłym stopie związku AlP. W postaci rozproszonej w stopie, fosforek aluminium stanowi mikrocząsteczkowe katalizatory dla heterogenicznego zarodkowania wydzieleń krzemu pierwotnego. Sprzyjać ma temu wysoka trwałość związku w temperaturze nawet powyżej 1000^oC, oraz podobieństwo budowy krystalograficznej. Jest to znana i szeroko opisana w literaturze hipoteza o zarodkotwórczej roli związku AlP w siluminach nadeutektycznych [1, 2, 3]. Inne badania [7] mówią o tym, że to nie związek AlP jest odpowiedzialny za rozdrobnienie struktury, a proces modyfikacji siluminów nadeutektycznych jest spowodowany oddziaływaniem fosforu, który jest wynikiem lokalnego przechłodzenia w mikroobszarach na skutek parowania i rozprężania pęcherzyków par fosforu. Jak dotąd nie udało się jednoznacznie ustalić, która hipoteza jest słuszna. Być może modyfikujące działanie fosforu siluminów nadeutektycznych jest wynikiem zarodkotwórczej roli związku AlP i parowania fosforu, co powoduje lokalne przechłodzenia w mikroobjętościach stygnącego stopu. Wymaga to przeprowadzenia dodatkowych badań. Jak wynika z rys.1 do rys.3. wprowadzenie dodatku pierwiastka wysokotopliwego powoduje obniżenie temperatury krystalizacji krzemu pierwotnego T_L.

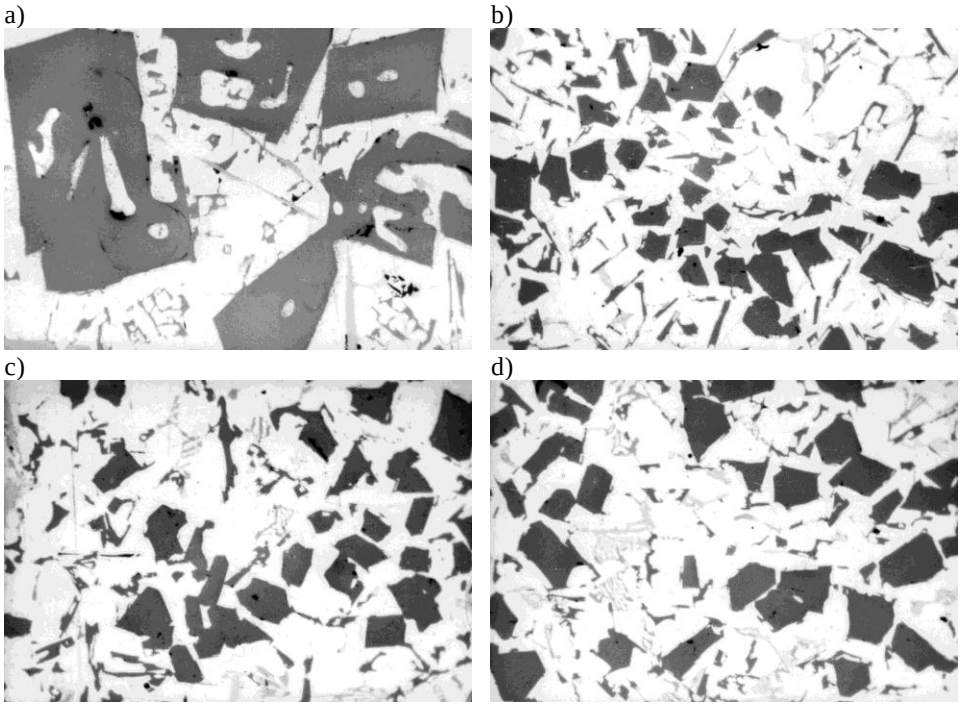
Osłabienie wpływu fosforu związane jest prawdopodobnie z segregacją krzemu i innych pierwiastków stopowych występujących w siluminach nadeutektycznych. Segregacja jest wynikiem występowania w stanie ciekłym obszarów o wyższej i niższej koncentracji Si. Analiza układów równowagi fazowej (Si, Cu, Ni, Mg, Cr, Co i Ti) –P, wskazuje na to, że dodatki stopowe różnie wpływają na rozpuszczalność fosforu w ciekłym siluminie. Krzem obniża tę rozpuszczalność, wpływając na wcześniejsze wydzielanie fosforu z ciekłego roztworu (wyższa temperatura). Pierwiastki stopowe takie jak: Co, Cr i Ti powiększają rozpuszczalność fosforu w roztworze. Powoduje to opóźnienie jego wydzielania z fazy ciekłej, co powoduje bezpośrednio obniżenie temperatury T_L.

Z uzyskanych odlewów pobrano próbki do badań metalograficznych, których przykładowe wyniki przedstawiono na rys.4.

Wydzielenia krzemu pierwotnego w odlewach nie poddanych procesowi modyfikacji są duże i w większości przypadków przyjmują formę wydzieleń gwieździstych (rys.4a). Jest to typowa struktura siluminu niezmodyfikowanego, w której duże, nierównomiernie rozmieszczone w osnowie kryształy krzemu utrudniają, a czasami wręcz uniemożliwiają obróbkę skrawaniem. Modyfikacja fosforem w postaci zaprawy Cu-P prowadzi do rozdrobnienia nadeutektycznych wydzieleń krzemu oraz ich równomiernego rozmieszczenia w objętości odlewu (rys.4b).

Po modyfikacji struktura staje się drobnoziarnista, co powoduje podwyższenie właściwości wytrzymałościowych siluminów i możliwość przeprowadzenia obróbki skrawaniem. Mikrostruktura siluminu z dodatkiem Co i Ti nie różni się znacząco od struktury odlewu poddanego procesowi modyfikacji fosforem. Oznacza to, że dodatki pierwiastków wysokotopliwych (Co, Cr i Ti) nie powodują istotnych zmian

strukturalnych siluminów, a podwyższenie właściwości mechanicznych jest wynikiem procesu umocnienia roztworu stałego α oraz procesów wydzieleniowych w odlewach stygnących z różną intensywnością, zwłaszcza poddanych obróbce cieplnej [4].



Rys. 4. Mikrostruktura siluminu AlSi17Cu2Ni2Mg: a) w stanie po odlaniu; b) po modyfikacji fosforem; c) z Co po modyfikacji fosforem; d) z Ti po modyfikacji fosforem

Fig. 4. The microstructure of AlSi17Cu2Ni2Mg alloy: a) no modification, b) after modification phosphorus, c) with Co after modification P, d) with Ti after modification P

4. PODSUMOWANIE

Modyfikacja fosforem siluminów nadeutektycznych powoduje podwyższenie temperatury wydzielania pierwotnych kryształów krzemu. Dodatki stopowe wprowadzone do stopu w celu polepszenia jego właściwości wytrzymałościowych, w różnym stopniu osłabiają jego wpływ, co powoduje obniżenie wartości temperatury T_L. Jednak temperatura ta jest zawsze wyższa od temperatury krystalizacji krzemu pierwotnego w odlewach niemodyfikowanych. Osłabienie efektu modyfikacji spowodowane dodatkami Co, Cr i Ti prawdopodobnie jest związane z ich wpływem na rozpuszczalność fosforu w stanie ciekłym, a tym samym jego wydzielaniem z roztworu i parowaniem.

W obszarach o znacznej koncentracji Si temperatura T_L jest na tyle wysoka, że lokalne jej obniżenie wskutek parowania fosforu wywołuje przechłodzenie, które jest siłą pędną procesu zarodkowania i wzrostu kryształów Si. W obszarach o niższej koncentracji krzemu parowanie fosforu nie wywołuje przechłodzenia ΔTp poniżej równowagowej temperatury T_L, dlatego w obszarach tych modyfikacja nie zachodzi. Tym można tłumaczyć również wpływ dodatków stopowych (obniżających temperaturę krystalizacji pierwotnych kryształów krzemu) na efekt rozdrobnienia krzemu, zbliżony do efektu modyfikacji fosforem [4, 5]. Dodatki te powiększając rozpuszczalność fosforu w fazie ciekłej, obniżają tym samym temperaturę jego wydzielania i parowania. Intensywne mieszanie kąpieli np. poprzez chlorowanie prowadzi do wyrównania składu chemicznego. Tym samym w całym obszarze odlewu pozostają zbliżone warunki do zarodkowania krzemu, powodowane lokalnym przechłodzeniem w wyniku parowania oraz rozprężania pęcherzyków par fosforu.

LITERATURA

[1] S. Pietrowski: *Siluminy*. Politechnika Łódzka, Łódź, (2001).

[2] S. Pietrowski: *Siluminy tłokowe*. Monografia, Krzepnięcie Metali i Stopów, PAN, Komisja Odlewnictwa, 29, (1997).

[3] Z. Poniewierski: *Krystalizacja, struktura i właściwości siluminów*. WNT, (1989).

[4] J. Piątkowski, F. Binczyk: *Przyczyny powiększenia twardości siluminu AlSi17 z dodatkami stopowymi po obróbce cieplnej*. Archiwum Nauki o Materiałach, wyd. Uniwersytetu Śląskiego, nr 4, Katowice, 2001.

[5] J. Piątkowski, Rozprawa doktorska pt. *Wpływ dodatków stopowych oraz modyfikacji na strukturę i właściwości obrabianych cieplnie siluminów średnionadeutektycz-nych*. Politechnika Śląska, Katowice, 2000.

[6] P. Podolski: *Program komputerowy Analdta*, Politechnika Śląska, Katowice, (2000).

[7] F. Binczyk, J. Piątkowski: *Nowy pogląd na oddziaływanie fosforu w procesie kształtowania struktury pierwotnej siluminów nadeutektycznych*. Archiwum Nauki o Materiałach, wyd. Uniwersytetu Śląskiego, nr 3-4, Katowice, 2000.

CRYSTALLIZATION AlSi17 ALLOY WITH Cr, Co AND Ti ADDITION

SUMMARY

In this work of additions of elements high-drown (Cr, Co and Ti) on the value of temperature emanation of primary silicon crystals ($T_{L.}$) hypereutectic alloy was introduced. Investigations above crystallisation and opinion of modification of choose alloy doing method be led on simultaneous analysis of crystallisation of four samples, in this one base. To investigations alloy AlSi17Cu2Ni2Mg refined by preparation Rafglin-3 and modified phosphorus in form of seasoning Cu-P.

Recenzował Prof. Adam Gierek