

MECHANIZM ODDZIAŁYWANIA FOSFORU W PROCESIE MODYFIKOWANIA SILUMINÓW NADEUTEKTYCZNYCH

Franciszek BINCZYK, Jarosław PIĄTKOWSKI, Aleksander SMOLIŃSKI
Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów Politechnika Śląska,
ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, Poland

1. Wstęp

Wśród stopów Al stosowanych w odlewnictwie najbardziej rozpowszechnione są siluminy. Swoją popularność stopy te zawdzięczają przede wszystkim dobrym właściwościom odlewniczym (dobra lejność, mały skurcz). Niekorzystną cechą siluminów jest skłonność do tworzenia struktury gruboziarnistej. W siluminach nadeutektycznych duże, nierównomiernie rozłożone pierwotne kryształy krzemu utrudniają, a nawet uniemożliwiają obróbkę skrawaniem. Nierównomiernie rozłożone kryształy krzemu obniżają również właściwości tribologiczne. O ile właściwości mechaniczne poprawić można na drodze obróbki cieplnej, o tyle niekorzystna forma pierwotnych kryształów krzemu, może być zmieniona jedynie w procesie krystalizacji, wpływając na niego poprzez zabieg modyfikacji. Modyfikacja siluminów nadeutektycznych dotyczy w praktyce głównie stopów zawierających 17÷25% Si. Są to stopy przeznaczone przede wszystkim w przemyśle motoryzacyjnym na odlewy tłoków silników spalinowych.

2. Problem badawczy

Poglądy na temat mechanizmów modyfikacji są jak dotąd rozbieżne, zwłaszcza jeżeli chodzi o modyfikującą rolę fosforu w siluminach nadeutektycznych. Najstarsza historycznie hipoteza zakłada zarodkotwórczą rolę związku AlP dla pierwotnych kryształów krzemu [1, 2]. Według założeń tej hipotezy, krystalizacja krzemu jest ułatwiona i zachodzi w wyższej temperaturze niż to wynika z danej zawartości krzemu. Ohno twierdzi, że ewentualna obecność wydzielań AlP w kryształach krzemu jest przypadkowa i spowodowana wychwytywaniem przez rosnący kryształ krzemu niektórych wydzielań AlP, które nie zdążyły przejść na powierzchnię kąpieli [3]. Również analiza chemiczna wewnętrznych obszarów odlewów wskazuje na śladową zawartość fosforu mimo, iż do modyfikacji używa się od 0,1 do 0,2% P [1, 4].

W pracach [5, 6] jest mowa o tym, że określone wydzielienia fazy stałej gromadzą się na klasterach fazy rodzimej tworząc w ten sposób poliklastery, które mogą spełniać rolę zarodków w pewnym przedziale ich wielkości. Wykazano, że poliklastery większe od 100Å nie spełniają tej roli. Przy pomocy mikroskopii skaningowej stwierdzono, że wydzielienia AlP znacznie przekraczają wymiar 100Å (średni wymiar około $2\div 5 \mu\text{m}$). Najnowsze hipotezy modyfikującą rolę fosforu przypisują jego wpływowi na budowę elektronową kryształów krzemu. Jedną z nich [7] głosi, że fosfor powoduje zmianę półprzewodnikowego charakteru krzemu na metaliczny. Mechanizm taki jak się wydaje miałby wytłumaczenie jedynie dla sodu. W przypadku modyfikacji fosforem, temperatura krystalizacji wyraźnie rośnie, co nie znajduje potwierdzenia wg tej hipotezy.

Inna hipoteza [8,9] głosi, że mechanizm działania fosforu na modyfikację krzemu pierwotnego wynika z międzyatomowego oddziaływania w stopach Al-Si i sprzyjającemu tworzeniu hybrydowych orbitali sp^3 . W czystym krzemie taka konfiguracja jest niestabilna. Dopiero w sąsiedztwie np. fosforu ulega stabilizacji. Autorzy tej hipotezy twierdzą, że temperatura krystalizacji krzemu przed i po modyfikacji nie ulega zmianie, co nie znajduje potwierdzenia w praktyce.

Wyżej wymienione hipotezy nie tłumaczą zatem szeregu zjawisk zachodzących podczas modyfikacji siluminów nadeutektycznych fosforem a w szczególności:

- braku fosforu (poniżej 10 ppm) w obszarach środkowych odlewu i w kryształach pierwotnych krzemu. Obecność związku AlP w pierwotnych wydzieleniach krzemu zdaniem wielu autorów jest przypadkowa i spowodowana wychwytywaniem cząstek przez wzrastający kryształ Si,
- znacznego podwyższenia temperatury T_{liq} (nawet do kilkudziesięciu °C) po wprowadzeniu fosforu,
- przeciwstawnego wpływu sodu i fosforu na kształtowanie pierwotnych wydzieleni krzemu i eutektyk $\alpha(\text{Al})$ i $\beta(\text{Si})$,
- wpływu mieszania kąpieli na intensyfikację procesu modyfikacji,
- wpływu dodatków stopowych na oddziaływanie fosforu w procesie modyfikacji.

3. Przeprowadzenie badań

Mając na uwadze wyżej stwierdzone fakty a także wyniki badań własnych [10] autorzy niniejszej pracy, proponują pod dyskusję nowy pogląd tłumaczący modyfikujące działanie fosforu w siluminach nadeutektycznych.

W celu uzyskania dodatkowych informacji przeprowadzono następujące badania:

- wpływu fosforu na krystalizację pierwotną i wartość T_{liq} ,
- rozłożenia cząstek AlP w objętości odlewów,
- mikroanalizę rentgenowską cząstek AlP,
- sprawdzenie efektu modyfikacji fosforu po ponownym przetopie dolnych partii odlewów.

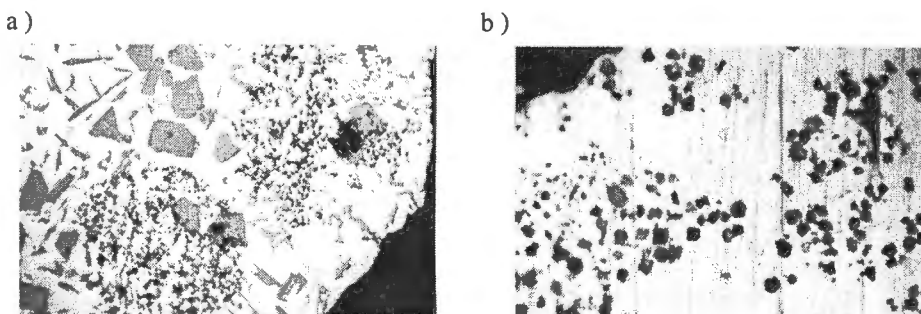
Badania przeprowadzono na stanowisku badawczym, zapewniającym zbliżone warunki krystalizacji czterech próbek różniących się ilością wprowadzonych dodatków

stopowych i stopniem zmodyfikowania. Badania prowadzono dla siluminów z grupy średnionadeutektycznych zawierających od 16.5 do 18.5%Si oraz dodatki Cu, Ni, Mg, W, Mo, Cr i Co.

Modyfikację fosforem w ilości 0,05% prowadzono przy użyciu miedzi fosforowej. Rrafinacji dokonano preparatem „RAFGLIN-3” w ilości 0,3%wag. Podstawą w interpretacji oddziaływania fosforu były badania analizy termicznej i badania strukturalne. Szczegółnej analizie poddano wykresy analizy termicznej TA, ATD i DTA w zawężonym zakresie krystalizacji pierwotnego krzemu.

Dodatek fosforu do ciekłego siluminu powoduje podwyższenie temperatury T_{liq} od 6 do 22°C. Obserwuje się również znaczne wyprzedzenie czasowe wydzielania pierwotnych kryształów krzemu, w stosunku do stopu niemodyfikowanego fosforem.. Wyprzedzenie czasowe mieści się w granicach od 10 do 45 s i jest widoczne szczególnie na krzywych DTA przedstawiających różnice temperatury odlewów w tym samym momencie krystalizacji.

Następnym etapem były badania rozmieszczenia cząstek AIP w objętości odlewów. Dodatkowej analizie poddano w tym przypadku odlewy z czystego aluminium, do których w zbliżonych warunkach topienia i odlewania wprowadzono taką samą ilość fosforu (0,05%). Wyniki te przedstawiono na rys. 1.



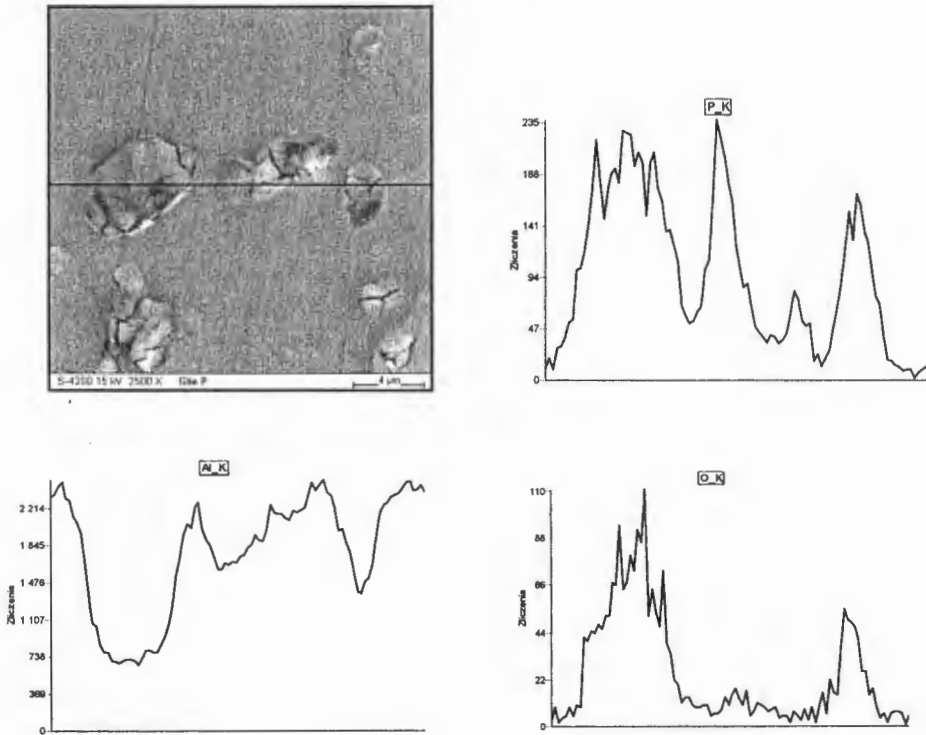
Rys. 1. Struktura odlewu: a) modyfikacja 0,05%P (górną część odlewu), b) odlew Al +0,05%P (górną część odlewu).

Fig. 1. Structure of cast: a) modified by 0,05% P (upper part of cast), b) cast Al modified by 0,05% P (upper part of cast).

Obrazy strukturalne wskazują na to, że wydzielania związku AIP gromadzą się w górnej części odlewów, tworząc lokalne, duże skupiska drobnych wydzieleni. Dotyczy to zarówno próbek z badanych siluminów oraz aluminium AR0 (99,96% Al). W obszarze środkowym odlewu brak jest takich skupisk. Niektóre, pojedyncze wydzielania wystąpiły przy ściankach bocznych oraz w dolnej części odlewu „uwięzione” przez krystalizujący stop. Wydzielania AIP występują dość licznie nawet w niektórych kryształach krzemu, które nie różnią się wielkością od kryształów bez takich wydzieleni.

Porównanie wielkości kryształów krzemu w całej objętości odlewu oraz kryształów w stopie bez dodatku fosforu świadczy jednoznacznie o modyfikującym wpływie fosforu.

W celu potwierdzenia obecności cząstek AIP w odlewach przeprowadzono badania mikroanalizy rentgenowskiej. Na rys.2. przedstawiono wyniki liniowego rozkładu Al, P i O wzdłuż linii analizującej próbkę pobranej z powierzchni odlewu po modyfikacji 0,05%P. Można zaobserwować, że w obszarach, w których doszło już do reakcji cząstek AIP z H_2O (w trakcie polerowania), podwyższonej koncentracji fosforu towarzyszy podwyższona koncentracja tlenu.



Rys. 2. Obraz skaningowy powierzchni próbki (a) oraz wyniki rozkładu liniowego fosforu (b), aluminium (c) i tlenu (d).

Fig. 2. Scanning electron image of sample surface (a) and linear distribution of phosphorus (b), aluminium (c) and oxygenic (d).

W literaturze [1,4] opisana jest tzw. trwała modyfikacja siluminów nadeutektycznych fosforem. W celu sprawdzenia tego faktu, wykonano eksperyment polegający na wytopieniu siluminu nadeutektycznego (~17%Si) bez dodatków stopowych (Ni, Mg

i Cu) i odlaniu do próbników ceramicznych (analiza termiczna) w stanie niemodyfikowanym oraz po modyfikacji fosforem w ilości 0,05%.

Następnie odlewy modyfikowane fosforem przecięto na wysokości 2/3. Dolne części poddano ponownemu przetopieniu i odlano do próbniaka ceramicznego nie prowadząc zabiegu modyfikacji. Z uzyskanych odlewów pobrano próbki do badań strukturalnych.

Z krzywych TA i ATD wynika, że temperatura wydzielania pierwotnych kryształów krzemu (T_{liq}) dla stopu niemodyfikowanego wynosi 656,6°C. Po modyfikacji fosforem, temperatura T_{liq} rośnie do wartości 665,3°C. Po ponownym przetopie dolnych części odlewów stwierdzono, że temperatura T_{liq} obniżyła się do wartości jak siluminu w stanie niemodyfikowanym. Potwierdzeniem tego są obrazy strukturalne. Struktura stopu z dodatkiem fosforu jest zmodyfikowana. Wydzielenia krzemu w siluminie niemodyfikowanym i po ponownym przetopie są duże i nierównomiernie rozmieszczone w osnowie. Usunięcie z odlewu obszarów bogatych w wydzielenia AIP wyklucza zatem możliwość nasycenia stopu fosforem, a tym samym zanikają zdolności modyfikujące.

4. Podsumowanie

Poczynione i przedstawione wyżej obserwacje oraz wyniki badań własnych, skłoniły autorów do zaproponowania nowego poglądu na proces oddziaływania fosforu w procesie modyfikacji siluminów nadeutektycznych..

W ciekłym siluminie występuje zjawisko segregacji krzemu i innych pierwiastków stopowych. Pierwiastki te w różny sposób wpływają na rozpuszczalność fosforu w ciekłym stopie. Krzem obniża tę rozpuszczalność, wpływając na podwyższenie temperatury wydzielania fosforu z ciekłego roztworu. Pierwiastki stopowe jak Cu, Ni, Co, Cr tę rozpuszczalność powiększają. Tym samym obniżają temperaturę wydzielania fosforu z ciekłego roztworu.

Po obniżeniu temperatury ciekłego siluminu (po odlaniu do formy) w określonej temperaturze (będącej wynikiem sumarycznego wpływu wszystkich pierwiastków) dochodzi do wydzielania fosforu. Ze względu na to, że temperatura parowania fosforu wynosi $>500^{\circ}\text{C}$ ulega on natychmiastowemu parowaniu. Proces parowania może powodować w mikroobszarach dość znaczne przechłodzenie. Ponadto pary fosforu mogą po przekroczeniu krytycznego ciśnienia, ulegać gwałtownemu rozprężaniu. Proces ten może powodować dodatkowe lokalne przechłodzenie. Aktywne chemicznie pary fosforu przemieszczając się w ciekłym siluminie ku powierzchni mogą wchodzić w reakcję z Al tworząc cząstki AlP. W ten sposób przy powierzchni odlewu gromadzi się prawie całkowita ilość fosforu.

W obszarach o znacznej koncentracji Si temperatura T_{liq} (z układu równowagi Al-Si) jest na tyle wysoka, że lokalne obniżenie temperatury wskutek parowania fosforu (rozprężanie pęcherzyków) wywołuje przechłodzenie. Przechłodzenie jest siłą pędną procesu zarodkowania i wzrostu kryształów. W obszarach o niższej koncentracji krzemu parowanie fosforu (rozprężanie pęcherzyków) nie wywołuje przechłodzenia poniżej równowagowej temperatury T_{liq} . W obszarach tych efekt modyfikacji nie zachodzi.

Struktury takie często obserwuje się w odlewach po modyfikacji fosforem. Tym należy tłumaczyć również wpływ dodatków stopowych (obniżających temperaturę krystalizacji pierwotnych kryształów krzemu) na efekt rozdrobnienia krzemu zbliżony do efektu modyfikacji fosforem. Pierwiastki te powiększając rozpuszczalność fosforu w fazie ciekłej, obniżają tym samym temperaturę jego wydzielenia i parowania. W niektórych przypadkach mogą więc wywoływać w sposób pośredni efekt przechłodzenia poniżej temperatury T_{liq} obszarów o niższej zawartości krzemu.

Literatura

- [1] Poniewierski Z.: Krystalizacja, struktura i właściwości siluminów. Warszawa WNT 1989.
- [2] Borgeaud P., Dabel F., Drouzy M., Mascré C.: Structures et modification des alliages aluminium-silicium voisins de l'eutectique. 34^e Congrès International de Fonderie, Paris 1967. s. 4–15.
- [3] Ohno A.: The solidification of metals. Tokyo. Chijin Shokan Co 1976.
- [4] Wasilewski P.: Siluminy – Modyfikacja i jej wpływ na strukturę i właściwości. Krzepnięcie Metali i Stopów PAN Katowice, 1993.
- [5] Krierszczanowski N.S., Sidorenko M.F.: Modificirovanije stali, Mietalurgija, Moskwa, 1970.
- [6] Tiler W.A., Takahashi T.R.: „Acta Metallurgica”, v. 17, no.4, 1969, p. 114–121.
- [7] Liekach S.N.: Upravlienije procesomi modificirovanija vysokoprocnych czugunov, Litiejnoje Proizvodstvo, nr 11, 1998, s. 9
- [8] Kimstacz G.M.: O fizykochemiczeskim miechanizmie modificirovanija splavov Al-Si, Mietalłowiedienije i Tiermineskaja Obrabotka Mietalłow, nr 3, 1999, s. 14–17
- [9] Kimstacz G.M.: O modificirovaniju splavov Al-Si, Litiejnoje Proizvodstvo, nr 10, 1961, s. 7–8.
- [10] Binczyk F., Piątkowski J., Smoliński A.: Hipoteza modyfikacji fosforem siluminu AK20. III Międzynarodowa Konferencja Odlewnicza „Krzepnięcie Metali i Stopów” PAN Gliwice–Bielsko-Biała 5–6.11.1998.

Recenzował: Tadeusz Mikulczyński