

PORÓWNAWCZA METODA OCENY KRYSZTALIZACJI I MODYFIKACJI SILUMINU NADEUTEKTYCZNEGO Z DODATKIEM W, MO, CR I CO

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

1. Wstęp

Spośród powszechnie stosowanych stopów metali nieżelaznych, istotną rolę odgrywają odlewnicze stopy aluminium, wśród których najbardziej rozpowszechnione są siluminy – czyli stopy aluminium z krzemem oraz różnymi dodatkami stopowymi. Bardzo dobre własności fizyczne i technologiczne sprawiają, iż siluminy znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu maszynowego, przede wszystkim w: motoryzacji, lotnictwie, przemyśle precyzyjnym – optycznym, gospodarstwa domowego, oraz na różne elementy dla potrzeb przemysłu elektrotechnicznego i elektronicznego [1]. Obok wielu zalet, siluminy posiadają również dość istotną wadę, którą z technicznego punktu widzenia jest skłonność do tworzenia gruboziarnistej struktury, wpływająca niekorzystnie na właściwości mechaniczne odlewów.

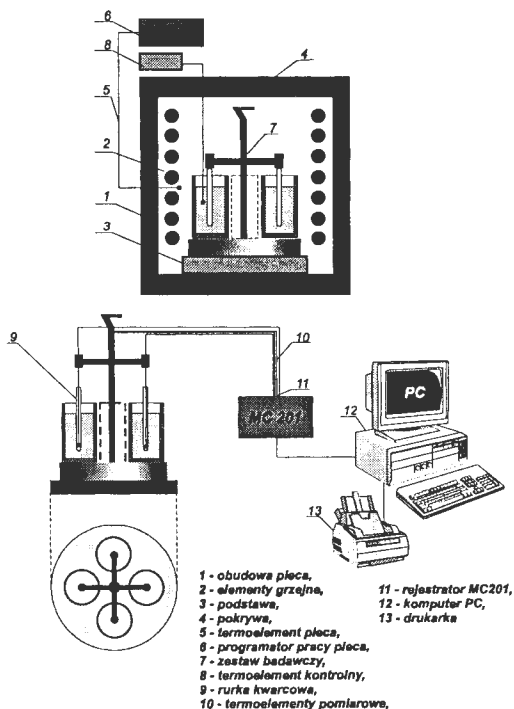
2. Problem badawczy

Właściwości siluminów determinowane są strukturą pierwotną, kształtującą się w trakcie krystalizacji. Przebieg krystalizacji, na który składa się proces zarodkowania i wzrostu kryształów zależy od szeregu czynników a w szczególności od składu chemicznego, temperatury przegrzania i odlewania stopu, warunków stygnięcia w formie odlewniczej i temperatury otoczenia. Ważnym czynnikiem jest również masa stygnącego odlewu. Zmiana jakiegokolwiek z tych parametrów w czasie krystalizacji istotnie zmienia jej przebieg, czego efektem są różnice w budowie strukturalnej i finalnych właściwościach odlewu. Badania nad krystalizacją i modyfikacją stopów (a w szczególności nowo opracowywanych), wymagają zachowania wspomnianych wyżej czynników na bardzo zbliżonym poziomie wartości. Dotychczasowe metody badań przebiegu krystalizacji stopów, polegające na analizie termicznej oddzielnie

odlewanych próbników, nie zapewniają utrzymania tych czynników na zbliżonym poziomie [2,3,4]. Chodzi tutaj głównie o temperaturę przegrzania i odlania stopu oraz jego skład chemiczny. Często badania oddziaływania określonych dodatków stopowych na krystalizację prowadzone są w określonym przedziale czasu, co niewątpliwie ma znaczny wpływ na zmianę składu chemicznego w tyglu pieca. Wiadomo, że w przypadku niektórych składników siluminów, nawet niewielka zmiana z zawartości ma istotny wpływ na różnice w budowie struktury pierwotnej.

3. Stanowisko badawcze. Przeprowadzenie badań

Zasadniczym elementem prowadzonych badań było przygotowanie stanowiska badawczego zapewniającego zachowanie zbliżonych warunków topienia, odlewania i krystalizacji badanych odlewów. Dla tego celu zaadoptowano piec oporowy (\varnothing 800 mm), we wnętrzu którego zaprojektowano kwadratowy przekrój przestrzeni grzewczej o wymiarach: 400×400 mm i wysokości 700 mm. Schemat stanowiska badawczego wraz z komputerowym systemem rejestracji temperatury przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego do oceny krystalizacji i modyfikacji stopów
 Fig. 1. Scheme of research stand to the examination of crystallisation and modification alloys

Ważnym elementem stanowiska badawczego jest stelaż metalowy, w którym symetrycznie zainstalowane są cztery przewodniki na tygielki ceramiczne. Wewnątrz stelaża przymocowano pręt pełniący rolę centrowania osłonek kwarcowych i termoelementów oraz uchwytu do wyjmowania stelaża z pieca. Centryczne umieszczenie w przestrzeni roboczej pieca zapewnia równomierny dopływ ciepła do każdego z czterech tygielków badawczych. Konieczność zachowania zbliżonych warunków technologicznych w trakcie badań wymaga zapewnienia powtarzalności pomiaru temperatury. W tym celu przeprowadzono selekcję kilkunastu termoelementów płaszczowych NiCr-NiAl typu TP-202K-800-1.

Dane wprowadzono do arkusza kalkulacyjnego Microsoft Excel, w którym wyznaczono podstawowe parametry statystyki opisowej: wartość oczekiwaną (średnia), odchylenie standardowe (SD) oraz górny i dolny przedział ufności. Dla wszystkich obliczeń przyjęto poziom istotności $\alpha=0,05$. Z ogólnej liczby 12-tu termoelementów do badań zasadniczych wytypowano cztery, dla których parametry charakterystyki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe parametry statystyki opisowej dla wybranych termoelementów

czas [s]	28	44	64	96	124	164	204	244	268
średnia	735,85	716,25	690,23	654,15	631,18	598,73	575,23	553,40	539,45
SD	0,52	1,08	1,21	0,31	0,34	0,91	0,73	0,29	0,25
górny	736,43	717,43	691,56	654,49	631,55	599,72	576,03	553,72	539,73
dolny	735,27	715,07	688,89	653,81	630,80	597,73	574,42	553,08	539,17
średnia+SD	736,38	717,33	691,44	654,46	631,52	599,63	575,95	553,69	539,70
średnia-SD	735,32	715,17	689,01	653,84	630,83	597,82	574,50	553,11	539,20

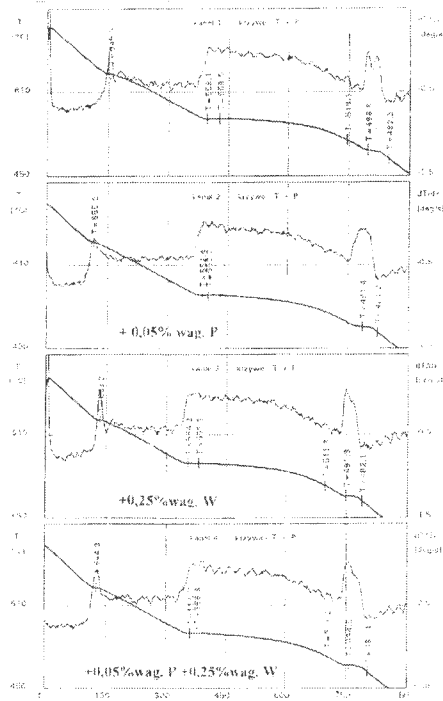
Celem badań było określenie wpływu dodatków stopowych W, Mo, Cr i Co na przebieg krystalizacji, strukturę i właściwości mechaniczne siluminów o składzie przedstawionym w tabeli. 2

Tabela 2. Analiza składu chemicznego [w % wagowych]

Nr wytopu	Si	Cu	Mg	Mn	Fe	Ti	Ni	Al
1	16,563	1,862	0,764	0,008	0,324	0,009	0,500	reszta
2	17,446	1,817	0,578	0,004	0,164	0,008	2,215	reszta
3	18,251	3,519	0,615	0,00	0,175	0,009	0,027	reszta
4	18,585	3,950	0,797	0,020	0,211	0,010	2,743	reszta

Dodatki stopowe (W, Mo, Cr, i Co) wprowadzono do ciekłej kąpieli w postaci przygotowanych wcześniej zapraw stopowych. Ilość wprowadzonych dodatków stopowych wynosiła 0,25 i 0,5% wag. w stosunku do masy odlewów w poszczególnych eksperymentach. W każdym eksperymencie jedna z próbek miała skład chemiczny stopu wyjściowego i stanowiła bazę odniesienia.

Modyfikację prowadzono przy użyciu miedzi fosforowej (Cu-P) zawierającej 9,65% wag P. Ilość dodawanego fosforu w każdym przypadku wynosiła 0,05%wag. w stosunku do masy odlewów próbnych. Zabiegu rafinacji dokonano preparatem „RAFGLIN-3” w ilości 0,3%wag. Składniki stopowe wprowadzano do tygielków po roztopieniu odlewów wyjściowych. Przykładowy wykres analizy termicznej TA i ATD dla eksperymentu 3 (stop nr2) przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Wykresy analizy termicznej TA i ATD siluminu nr 3 (doświadczenie 5)
Fig. 2. TA and ATD thermal analysis diagram of silumins 3 (exp. 5)

Zmiany w przebiegu pochodnej ATD pozwoliły na odczytanie charakterystycznych wartości temperatury krystalizacji pierwotnej. Wyniki te dla wybranych doświadczeń zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. charakterystyczne wartości temperatury krystalizacji pierwotnej i eutektyki z krzywej TA i ATD wybranych eksperymentów

Stop/ Eks.	Dodatki	T _{liq} °C	T _{E 1max} °C	T _{E 2} °C	T _{E 3} °C	T _{E 4} °C	T _{sol} °C
1/1	-	618,0	560,6	-	517,7	494,6	482,3
	-	619,5	560,6	-	517,9	494,8	483,7
	-	616,0	560,0	-	517,5	494,8	482,0
	-	620,0	560,0	-	517,5	494,4	482,1
2/3	-	628,8	558,5	541,5	506,0	-	487,2
	0,05%P	634,9	557,9	542,2	504,3	-	480,0
	0,05%P 0,25%Cr	631,3	561,5	540,6	502,2	-	481,1
	0,05%P 0,5%Cr	643,1	562,2	540,8	501,9	-	480,7
2/4	-	629,7	558,7	542,1	511,3	496,5	483,9
	0,05%P	639,6	557,9	540,8	512,1	495,7	484,1
	0,05%P 0,25%Co	628,5	557,1	541,5	517,5	495,4	482,2
	0,05%P 0,5%Co	623,1	560,1	540,2	517,6	496,2	484,9
3/5	-	645,3	559,5	-	-	498,6	482,3
	0,05%P	655,2	552,7	-	-	491,4	481,2
	0,25%W	639,0	555,3	-	-	491,8	482,1
	0,05%P 0,25%W	644,9	556,8	-	-	494,5	481,4
3/7	-	645,2	559,6	-	-	496,8	486,0
	0,05%P	655,8	557,7	-	-	495,5	486,4
	0,5%Mo	644,4	560,8	-	-	496,2	484,5
	0,05%P 0,5%Mo	646,1	559,6	-	-	495,0	480,9

4. Analiza wyników

Analiza termiczna próbek niemodyfikowanych i bez dodatków stopowych wykazała, że temperatura wydzielania pierwotnych kryształów krzemu (T_{liq}) rośnie ze zwiększaniem

szeniem zawartości krzemu. Dla badanego siluminu nr 1 (16,5% wag. Si) T_{liq} wynosi 615°C, zaś dla siluminu nr 4 (18,58% wag. Si) T_{liq} wynosi ~653°C. Tak więc każdy procent krzemu powoduje zmianę temperatury T_{liq} o około 20°C. Jest to wynik zgodny z układem równowagi fazowej Al-Si [1]. Temperatura krystalizacji eutektyki wg układu równowagi Al-Si wynosi 577°C (eutektyka E_1). Dodatki stopowe (Cu, Ni, Mg i Fe) wprowadzone do stopu Al-Si obniżają tę temperaturę oraz powodują krystalizację dodatkowych, niskotopliwych eutektyk (E_2 , E_3 i E_4).

W stopach nr1 i 3 zawierających jako podstawowe składniki stopowe Cu i Mg obniżenie temperatury krystalizacji eutektyki E_1 (α (Cu, Mg)-Si) wynosi od 16 do 18°C. Wprowadzenie 2% niklu (stop 2 i 4) powoduje obniżenie tej temperatury o dalsze 4°C. W siluminach zawierających dodatek niklu wydziela się dodatkowa eutektyka krystalizująca w temperaturze ~541°C (E_2). We wszystkich badanych stopach krystalizują niskotopliwe eutektyki w temperaturze od 505 do 517°C (E_3) i 490 do 499°C (E_4). Szczegółnej analizy wymagają wyniki modyfikowania fosforem i wpływu dodatków stopowych na temperaturę krystalizacji Si pierwotnego (T_{liq}). W każdym przypadku modyfikacji P stwierdzono podwyższenie temperatury T_{liq} od 6 do 22°C. Im wyższa jest wyjściowa zawartość krzemu w badanym siluminie, tym większe jest podwyższenie tej temperatury. Dodatki stopowe wprowadzone jednocześnie z fosforem zmniejszają jego wpływ na podwyższenie temperatury T_{liq} . W przypadku stopu niemodyfikowanego fosforem, temperatura T_{liq} siluminu z dodatkami stopowymi nie odbiega od wartości dla siluminu bazowego. Dla oceny wpływu fosforu oraz dodatków stopowych na wartość T_{liq} , wykorzystano ogólny aparat analizy regresji i korelacji wielorakiej [5]. W pierwszym etapie analizy stwierdzono nieistotny wpływ na wartość T_{liq} dodatków Cr, Mo i W. Po eliminacji nieistotnych współczynników funkcji regresji wielorakiej związanej z tymi dodatkami dokonano ponownego oszacowania funkcji regresji i korelacji wpływu Si, P i Co na wartość T_{liq} . Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela. 4. Podsumowanie regresji zmiennej zależnej T_{liq} po eliminacji oddziaływania Cr, Mo, W

Czynnik	B	Błąd stat B	t (28)	Poziom p
W wolny	291,9167064	34,513230	8,4581101	3,3804· 10E-9
Si	19,423894	1,9213598	10,1094517	7,5646· 10E-11
P	224,368365	51,512781	4,355586	1,609· 10E-4
Co	-58,832259	20,499225	-2,86997	7,728· 10E-3

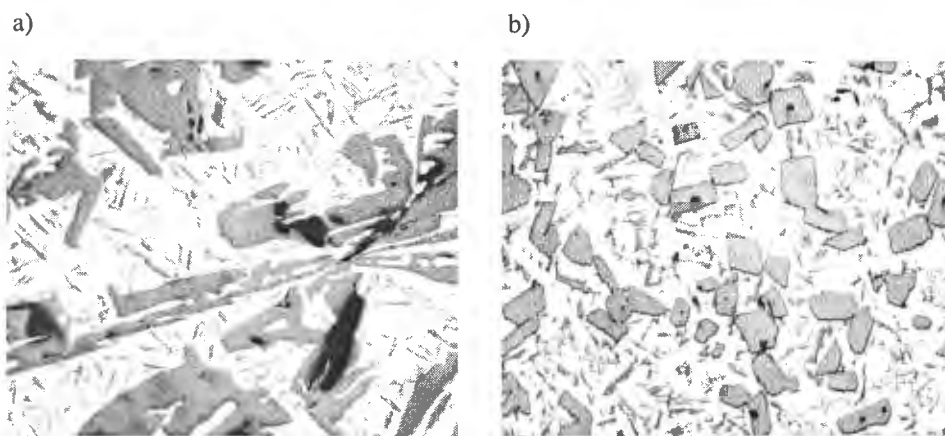
Końcowy model funkcji regresji wielorakiej jest więc następujący:

$$T_{liq} = 291,92 + 19,42 \cdot (\%Si) + 224,37 \cdot (\%P) - 58,83 \cdot (\%Co)$$

Współczynnik korelacji $R = 0,91104552$. Uzyskany model funkcji regresji wielorakiej świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu do wartości empirycznych. Najistotniejszy

wpływ na podwyższenie wartości temperatury T_{liq} wywiera krzem. Około dwukrotnie słabszy jest wpływ fosforu. Pięciokrotnie słabszy od krzemu jest wpływ Co, który obniża temperaturę T_{liq} . Wpływ pozostałych dodatków stopowych na zmianę wartości temperatury T_{liq} jest nieistotny. W każdym przypadku wartość współczynników regresji jest dla nich ujemna, zatem pierwiastki te obniżają wartość temperatury wydzielania pierwotnych kryształów krzemu.

Aby określić wpływ dodatków stopowych i P na kształt i rozmieszczenie pierwotnych kryształów Si przeprowadzono badania strukturalne. Wybrane struktury dla stopu wyjściowego i po modyfikacji przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Struktura siluminu nr 3 (eks. 5): a) stan niemodyfikowany; b) modyfikacja 0,05%P+0,25%W.

Fig. 3. Structure of silumins 3 (exp. 5) :a) no modified, b) modified with 0,05%P + 0,25%W.

Ogólnie można stwierdzić, że wydzielenia krzemu pierwotnego w odlewach nie poddanych modyfikacji fosforem oraz bez dodatków stopowych są duże i w większości przypadków przyjmują formę wydzieleni gwieździstych. Modyfikacja fosforem każdorazowo prowadzi do rozdrobnienia pierwotnych wydzieleni Si oraz ich równomiernemu rozmieszczeniu w objętości odlewu. Wprowadzenie dodatków stopowych do siluminów modyfikowanych fosforem nie wnosi istotnych zmian w strukturze stopu.

5. Podsumowanie

Zaprojektowane stanowisko badawcze (rys. 1) zapewniło utrzymanie składu chemicznego, warunków odlewania i stygnięcia na zbliżonym poziomie. Przeprowadzony eksperyment nr 1 (tab. 3) wykazał nieznaczne różnice w przebiegu charakterystycznych wartości temperatury dla tego samego stopu, którego krystalizację rejestrowano równocześnie w czterech próbnikach. Różnice te są najmniejsze dla zakresu krystalizacji

pierwotnej badanych siluminów. Przeprowadzona selekcja termoelementów poparta analizą statystyczną dowiodła, że popełnione błędy są statystycznie dopuszczalne, w granicach przyjętego poziomu istotności.

W ten sposób w kolejnych eksperymentach badawczych można było ocenić wpływ modyfikacji P oraz dodatków Mo, Cr, W i Co na przebieg krystalizacji i kształtowanie struktury pierwotnej badanych siluminów.

Literatura

- [1] Poniewierski Z.: „Krystalizacja, struktura i właściwości siluminów”. Warszawa WNT 1989.
- [2] Jura S., Jura Z.: „Teoria metody ATD w badaniach stopów Al”, „Krzepnięcie Metali i Stopów” PAN Katowice, 1996, nr 28.
- [3] Pietrowski S., Władysław R.: „Kontrola metodą ATD siluminów tłokowych”, „Krzepnięcie Metali i Stopów” PAN Katowice, 1996, nr 28.
- [4] Roučka J., Janova J., Hruby D.: „Zastosowanie analizy termicznej w badaniach fazy Al-Si-X”, Międzynarodowa Konferencja Odlewnicza Krzepnięcie Metali i Stopów nr. 17 PAN o. Katowice 1992.
- [5] Maliński M., Szymczak J.: „Współczesna statystyka matematyczna dla medyków”, Wydawnictwo Śl. Akademii Medycznej, 1999, Katowice.

COMPARATIVE ESTIMATION METHOD OF THE CRYSTALLISATION AND MODIFICATION OF HYPEREUTECTIC SILUMINS WITH W, MO, CR AND CO ADDITION

The technological assumption and research results of new method of estimation of crystallisation and modification hypereutectic silumins by phosphorous with W, Mo, Cr and Co additives have been shown.

The main base of that method is conversation next parameters: melting characteristics, casting solidification of the casts, where one of them is standard sample.

The behaviour of technological condition particularly chemical composition, casting and self-cooling condition of the cost are main condition of correct interpretation of the crystallisation and modification.

The elaborated method leads to the estimation of the influence alloy addition on the crystallisation and primary structure in four samples simultaneous. One of them is base sample to the comparing.

The essential influence of the phosphorus on the increase of temperature crystallisation and influence of the alloy addition on the eutectic crystallisation. The identical mass of the samples is necessary.