

WPLYW ZABIEGÓW USZLACHETNIANIA NA WŁASNOŚCI STOPU ALUMINIUM KRZEM O NADEUTEKTYCZNYM SKŁADZIE

1. STRESZCZENIE

W związku z ciągłą koniecznością podwyższania własności mechanicznych i właściwości technologicznych odlewów wykonywanych ze stopów nadeutektycznych aluminium-krzem istnieje sens ponownego przyjrzenia się zagadnieniu modyfikacji – procesu udoskonalania, uszlachetniania ciekłego metalu, a także obróbki cieplnej tych stopów.

Dla stopów aluminium o nadeutektycznej zawartości krzemu, głównym pierwiastkiem modyfikującym mikrostrukturę od dłuższego czasu stosowany jest fosfor. Postać fosforu wprowadzanego do ciekłego stopu może być różnorodna, począwszy od czystego fosforu tzw. fosfor czerwony, fosforu w postaci zaprawy wstępnej z miedzią np. miedź fosforowa CuP10, bądź też w postaci preparatów tzw. tabletek (np. P12). Podobna sytuacja występuje w przypadku pierwiastka silnie rozdrabniającym ziarno jest tytan.

W pracy przeanalizowano wpływ fosforu i tytanu, wprowadzanych w różnych postaciach jako pierwiastków modyfikujących mikrostrukturę, na takie własności jak wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie, twardość, a także charakter krzepnięcia oraz zmiany w mikrostrukturze siluminu o nadeutektycznej zawartości krzemu. Zbadano również wpływ obróbki cieplnej na ww. własności stopu.

2. WPROWADZENIE

2.1. Charakterystyka nadeutektycznych stopów aluminium krzem

Stopy Al-Si o nadeutektycznej zawartości krzemu (17-26% Si) są głównie stosowane jako materiał na tłoki do silników spalinowych. Poza tym wykonuje się z nich cylindry silników chłodzonych powietrzem oraz bębny hamulców samochodowych, a także wchodzi w skład grupy stopów łożyskowych.

Siluminy nadeutektyczne są stopami wieloskładnikowymi, zawierającymi niewielkie dodatki Cu, Ni, Mg, Mn, a czasem i Co. Dodatek miedzi, niklu czy kobaltu polepszają własności tych stopów w podwyższonych temperaturach, manganu – zwiększa ich odporność na korozję, a magnezu – zwiększa skłonność do utwardzania dyspersyjnego. Krzem natomiast

¹ mgr inż. Marcin Piękoś

² prof. dr hab. inż. Stanisław Rządkosz

³ mgr inż. Janusz Kozana

⁴ mgr inż. Witold Cieślak

obniża wartość współczynnika rozszerzalności liniowej, zwiększając zarazem odporność na ścieranie.

Siluminy nadeutektyczne charakteryzują się niskim współczynnikiem rozszerzalności liniowej $(16-18) \times 10^{-6} \text{ 1/K}$, dużą odpornością na ścieranie oraz dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi w temperaturach podwyższonych. Doskonale własności ślizgowe i wysoka odporność na ścieranie wynika z ich mikrostruktury, w której występują wyjątkowo twarde kryształy krzemu pierwotnego w stosunkowo miękkiej osnowie eutektycznej Al-Si.

Pierwotne wydzielenia krzemu w postaci dużych kryształów są bardzo niekorzystne ze względu na złą obrabialność mechaniczną, uniemożliwiającą wykonanie dokładnej obróbki skrawaniem odlewów oraz powodującą znaczne zużycie narzędzi. W związku z tym stopy te stosuje się wyłącznie po zabiegu modyfikacji rozdrabniającej krystality krzemu.

Obróbka cieplna siluminów nadeutektycznych polega głównie na utwardzaniu dyspersyjnym oraz wyżarzaniu odprężającym w wyniku czego zwiększają się własności wytrzymałościowe przy nieznacznym obniżeniu własności plastycznych (1, 2, 3).

2.1. Modyfikacja nadeutektycznych stopów aluminium krzem

Zabieg modyfikacji nadeutektycznych stopów aluminium krzem przeprowadza się głównie takimi pierwiastkami jak fosfor i tytan. Ten rodzaj modyfikacji określa się mianem modyfikacji heterogenicznej, ponieważ do danego stopu wprowadza się inne substancje, które stanowią dla niego zarodki krystalizacji.

Modyfikacja fosforem siluminów nadeutektycznych powoduje nie tylko rozdrobnienie pierwotnych kryształów krzemu, ale również wyraźną przemianę ich kształtu z nieregularnych form w kształty poliedryczne. Ilość użytego modyfikatora zależy od postaci w jakiej wprowadza się fosfor do stopu. Jeżeli stosuje się fosfor elementarny lub związki o niskiej temperaturze wrzenia, to z uwagi na łatwe wypalanie się fosforu należy wprowadzić go znacznie więcej w porównaniu z zawartością niezbędną wynoszącą 0,01-0,05%P. W praktyce stosuje się wówczas 0,01-0,2%P. Przy użyciu wysoko topliwych stopów fosforu z metalami, nadmiar modyfikatora w przeliczeniu na wolny fosfor może być znacznie mniejszy, gdyż w tych warunkach proces wprowadzania P zachodzi bez większych strat.

Oddziaływanie tytanu wprowadzanego do stopu w postaci np. kompleksowej zaprawy z aluminium i borem AlTi5B1, bądź też w postaci pastylek np. Ti75, głównie wpływa na stopień rozdrobnienia pierwotnych kryształów krzemu. Ponadto korzystnie oddziałuje na tworzenie się drobnoziarnistej struktury osnowy eutektycznej, z czym związany jest wzrost własności mechanicznych odlewów (1).

2.2. Obróbka cieplna nadeutektycznych stopów aluminium krzem

Obróbka cieplna siluminów nadeutektycznych polega głównie na utwardzaniu dyspersyjnym. Utwardzanie dyspersyjne przeprowadza się przy zachowaniu następujących parametrów: przesycanie z temperatury 500°C, chłodzenie w wodzie o temperaturze 60°C oraz starzenie przyspieszone w 180°C przez 24 h (3).

3. METODYKA I WARUNKI PRZEPROWADZANIA BADAŃ

Wytopy do badań przeprowadzono w Laboratorium Odlewniczym Katedry Tworzyw Formierskich, Technologii Formy i Odlewnictwa Metali Nieżelaznych. Przygotowane materiały wsadowe topiono w tyglu szamotowo – grafitowym w piecu indukcyjnym tyrystorowym średniej częstotliwości, obróbkę cieplną w piecu silitowym. Wytopy prowadzono zgodnie ze sztuką odlewniczą.

Z poszczególnych wytopów, zgodnie ze stosownymi normami przygotowano próbki do analizy składu chemicznego, badań metaloznawczych oraz do badań własności

wytrzymałościowych. Wykonana analiza termiczna pozwoliła zarejestrować charakterystyczne przemiany zachodzące podczas krzepnięcia badanego stopu.

Skład chemiczny badanego nadeutektycznego stopu AlSi przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny badanego stopu

Pierwiastek	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Cr	Pb
Ilość [%]	16.968	0.3183	5.03	0.0380	0.4249	0.0817	0.0061	0.0035	0.0092
Pierwiastek	Sn	Ti	Ag	B	Be	Bi	Ca	Cd	Na
Ilość [%]	0.0125	0.0200	0.0010	0.0007	0.0001	<0.0025	0.0006	<0.0003	<0.0000
Pierwiastek	P	Sr	Li	Zr	Co	V	Ga	Al	
Ilość [%]	0.0008	<0.0000	0.0001	0.0010	<0.0011	0.0038	0.0061	77.0766	

3.1. Wpływ rodzaju i postaci modyfikatora na własności badanego stopu

Określenie wpływu rodzaju i postaci modyfikatora na mikrostrukturę i własności badanego stopu polegało na dodawaniu do badanego stopu w różnych ilościach dodatków modyfikujących pierwiastków tj. fosforu i tytanu pod różnymi postaciami. Fosfor dodawany był w następujących postaciach – fosfor czerwony, zaprawa - miedź fosforowa CuP10 oraz w tzw. pastylkach P12. Tytan w postaci zaprawy kompleksowej AlTi5B1 oraz pastylkach Ti75. Temperatura uszlachetniania i odlewania dla badanego stopu mieściła się w zakresie 820 - 850°C przy temperatura kokili wynoszącej 200°C.

Wpływ rodzaju i postaci modyfikatora na własności badanego stopu przedstawiono w tabeli 2.

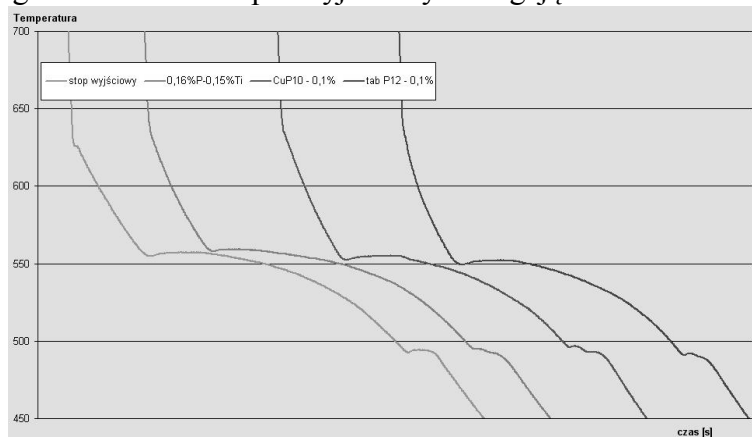
Tabela 2. Wpływ rodzaju i postaci modyfikatora na własności badanego stopu

Rodzaj dodatku	Wydłużenie A5	Wytrzymałość na rozciąganie Rm	Twardość
-	[%]	[MPa]	HB
Bez dodatku – stop wyjściowy	1,38	222,93	124,7
0,1% fosfor czerwony	1,25	245,49	118,0
0,15% fosfor czerwony	1,08	235,54	127,7
0,25% fosfor czerwony	1,17	220,94	123,3
0,16% P - 0,1% Ti (AlTi5B1)	1,00	258,76	124,0
0,16% P - 0,15% Ti (AlTi5B1)	1,50	259,42	124,2
0,1% P - CuP10	1,50	239,18	126,8
0,15% P - CuP10	1,00	224,88	130,0
0,125% P - CuP10 + 0,15%Ti(AlTi5B1)	1,33	248,81	125,0
Tabletka P12 - 0,1%	1,67	267,38	121,7
Tabletka P12 - 0,15%	1,33	266,72	115,0
0,125% - P + 0,15% - Tabletka Ti75	1,25	271,36	122,0

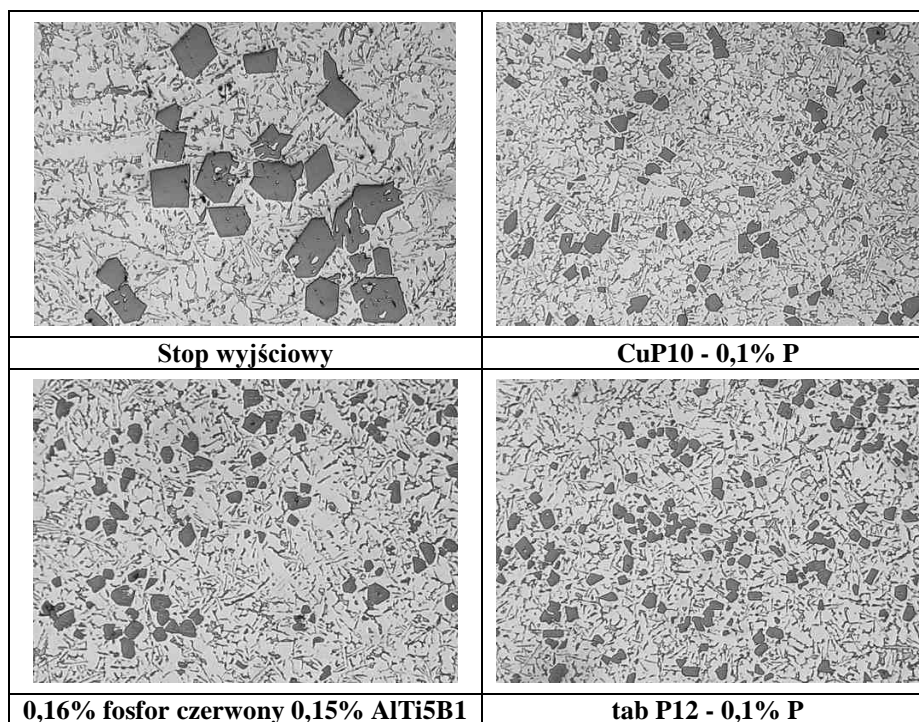
Z przedstawionych wyników badań własności mechanicznych można stwierdzić podobny wpływ rodzaju i postaci dodatków fosforu i tytanu. Na uwagę zasługują ilości: 0,16% P - 0,15% Ti (AlTi5B1), 0,1% P - CuP10, tabletka P12 - 0,1%, gdzie przy wzroście wytrzymałości na rozciąganie obserwuje się niewielką poprawę wydłużenia w stosunku do stopu wyjściowego. Twardość stopu ulega poprawie jeżeli fosfor użyjemy w zaprawie z miedzią CuP10 w ilości 0,1 – 0,15% P nnw. bądź 0,15% nnw. w przypadku użycia tzw. fosforu czerwonego.

Przeprowadzona analiza termiczna pozwoliła zarejestrować odmienny charakter krzepnięcia badanego stopu pod wpływem fosforu i tytanu. Widoczne są różnice związane z momentem początku krzepnięcia, a także faz międzymetalicznych wykrywalnych w badanym stopie. Wybrane termiczne charakterystyki krzepnących stopów zamieszczono na rysunku 1.

W przykładowych obrazach mikrostruktur rysunek 2 zauważyć można dokładnie wpływ badanych pierwiastków. Następuje silne rozdrobnienie mikrostruktury, a wydzielenia krzemu pierwotnego widoczne w stopie wyjściowym ulegają rozdrobnieniu.



Rys. 1. Krzywe stygnięcia dla stopu wyjściowego oraz dla datków 0,16% P - 0,15% Ti (AlTi5B1), 0,1% - CuP10, tabletki P12 - 0,1%



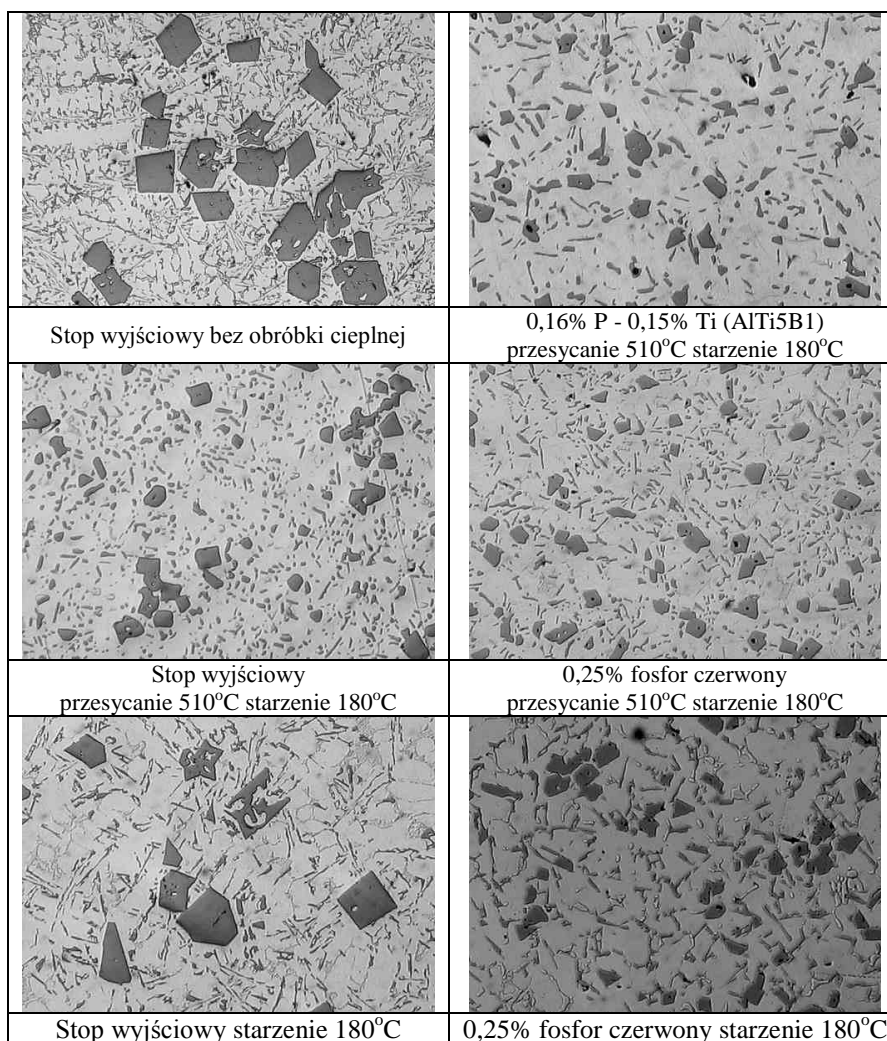
Rys. 2. Przykładowe mikrostruktury stopu AlSi o nadeutektycznej zawartości krzemu, Traw 10% NaOH, Pow. 100x

3.2. Wpływ rodzaju obróbki cieplnej na własności badanego stopu

Obróbka cieplna badanego stopu nadeutektycznego polegała na przeprowadzeniu utwardzania dyspersyjnego dla stopu do którego był wprowadzany tzw. fosfor czerwony i dodatkowo wprowadzany tytan w postaci zaprawy AlTi5B1. Przesycanie trwało 3 godziny w temperaturze 510°C, starzenie 8 godzin w temperaturze 180°C. Dla pełnego zobrazowania czy postać wprowadzanego fosforu, a także tytanu ma znaczenie, przeprowadzono wyłącznie proces starzenia trwający 8 godzin w temperaturze 180°C. W celach doświadczalnych dokonano starzenia trwającego również 8 godzin w temperaturze 210°C dla dodatków fosforu w postaci miedzi fosforowej CuP10 i zaprawy AlTi5B1 oraz fosforu i tytanu w postaci - tabletek P12 i Ti75. Wyniki z przeprowadzonych badań zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wpływ rodzaju obróbki cieplnej na własności nadeutektycznego stopu AlSi

Rodzaj obróbki cieplnej Rodzaj dodatku	przesycanie 510°C starzenie 180°C			starzenie 180°C			starzenie 210°C		
	Wydłużenie A5	Wytrzymałość na rozciąganie Rm	Twardość	Wydłużenie A5	Wytrzymałość na rozciąganie Rm	Twardość	Wydłużenie A5	Wytrzymałość na rozciąganie Rm	Twardość
-	[%]	[MPa]	HB	[%]	[MPa]	HB	[%]	[MPa]	HB
Brak - wyjście	0,37	319,13	173	0,63	233,55	142	-	-	-
0,1% fosfor czerwony	0,17	318,47	164	0,92	250,80	134	-	-	-
0,15% fosfor czerwony	0,12	314,49	169	1,00	257,43	143	-	-	-
0,25% fosfor czerwony	0,25	318,47	174	1,67	266,06	135	-	-	-
0,16% P - 0,1% Ti (AlTi5B1)	0,08	318,47	173	1,25	268,05	130	-	-	-
0,16% P - 0,15% Ti (AlTi5B1)	0,21	318,47	182	1,54	288,61	134	-	-	-
0,1% P- CuP10	-	-	-	0,67	238,19	142	0,37	234,21	132
0,15% P- CuP10	-	-	-	0,38	226,91	146	0,50	216,96	132
0,125% P - CuP10 + 0,15%Ti(AlTi5B1)	-	-	-	0,21	251,46	144	0,38	272,69	125
Tabletka P12 - 0,1%	-	-	-	0,50	288,61	144	0,50	211,65	124
Tabletka P12 - 0,15%	-	-	-	0,08	306,53	140	0,38	255,44	135
0,125% - P + 0,15% - Tabletka Ti75	-	-	-	0,29	272,03	138	0,38	273,35	131



Rys. 3. Przykładowe mikrostruktury stopu AlSi o nadeutektycznej zawartości krzemu obrabianego cieplnie, Traw 10% NaOH, Pow. 100x

Z przeprowadzonych badań wynika, że zabieg utwardzania dyspersyjnego głównie wpływa na wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz na twardość kosztem znacznego pogorszenia się plastyczności stopu. Sam proces starzenia bez względu na temperaturę z badanego zakresu, nie powoduje tak znacznego jak w przypadku zastosowanego utwardzania dyspersyjnego polepszenia wytrzymałości na rozciąganie czy też twardości. Proces starzenia w szczególności w temperaturze 180°C powoduje, że przy zachowaniu podobnych wartości wytrzymałości na rozciąganie i twardości w stosunku do stopu nie obrabianego cieplnie, wydłużenie stopu nie ulega zmniejszeniu, ale tylko w przypadku gdy dodawany był fosfor w postaci tzw. fosforu czerwonego bez i z zaprawą AlTi5B1.

W przykładowych obrazach mikrostruktur stopu poddanego obróbce cieplnej - rysunek 3, widoczne są różnice pomiędzy stopem utwardzonym dyspersyjnie, a stopem poddanym wyłącznie starzeniu. Proces utwardzania dyspersyjnego powoduje rozdrobnienie mikrostruktury, a drobne wydzielения krzemu pierwotnego zmieniają kształt co odzwierciedla się w własnościach badanego stopu. Po zabiegu starzenia uwidaczniają się wydzielения faz międzymetalicznych, postać wydzielen krzemu nieznacznie ulega zmianie ale wyłącznie w stopach z dodatkami fosforu czy tytanu.

Wnioski:

W stopach nadeutektycznych AlSi dodatki fosforu i tytanu głównie oddziałują na mikrostrukturę stopu. W mniejszym stopniu następuje wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia oraz twardości. Wpływając na charakter krzepnięcia jednocześnie rozdrabniając mikrostrukturę, eliminując główną wadę - niekorzystną postać wydzielen krzemu pierwotnego odpowiedzialną za złą obrabialność, otrzymując stop o dobrych własnościach mechanicznych i właściwościach technologicznych.

Utwardzanie dyspersyjne wpływa na wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz na twardość, kosztem znacznego pogorszenia się plastyczności stopu – za to zjawisko odpowiedzialny jest fosfor, dodatki tytanu nie wpływają na parametry stopu.

W procesie starzenia ma znaczenie w jakiej postaci był dodawany fosfor i tytan – fosfor czerwony w ilości 0,15 – 0,25% nnw. utrzymuje wartość wydłużenia w zakresie stopu nie obrabianego cieplnie, a z dodatkiem tytanu 0,1- 0,15% nnw. (w zaprawie AlTi5B1) nieznacznie go polepsza. Sam proces starzenia nie wpływa znacząco na wytrzymałość na rozciąganie bądź też twardość stopu.

Obróbka cieplna siluminów nadeutektycznych polegająca na przeprowadzeniu utwardzania dyspersyjnego zwiększa własności wytrzymałościowe i twardość stopu przy nieznacznym obniżeniu własności plastycznych.

Postać wprowadzanych dodatków uszlachetniających nie ma znaczącego wpływu w stopie nie obrabianym cieplnie. Jedynie stosując wyłącznie zabieg starzenia widać korzystne oddziaływanie fosforu czerwonego na plastyczność stopu.

Literatura

- [1] – Z. Poniewierski „Modyfikacja siluminów” WNT Warszawa 1966
- [2] – Cz. Adamski, T. Piwowarczyk „Metalurgia i Odlewnictwo Metali Nieżelaznych – Stopy aluminium i magnezu” Skrypt uczelniany 1117 Wydawnictwo AGH Kraków 1988
- [3] - M. Tokarski „Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych w zarysie” Wydawnictwo Śląsk 1985

Opracowano w ramach pracy nr 10.10.170.361