

Krystallisationskim fra AlTi₅B-kornforfiningsmiddel i næreutektiske AlSi-legeringer

Forfattere: Msc., Ing. Arkadiusz Janus, Prof. Ing. Jerzy Zych, Ph.D.

Kornforfining af matriksmaterialet i næreutektiske AlSi-legeringer er en vigtig proces, hvorfor kvaliteten af kornforfiningsmidlet er vigtig (1-6). Derfor skal koncentrationsændringerne af kornforfiningsmidlet i metallet i diglen overvåges. Det øverste lag i diglen forarmes, og man skal være opmærksom på berigelsen i de underste lag. Partiklerne har tilbøjelighed til at klistre sammen på bunden. I denne artikel undersøges nærmere bundfældelsen af heterogene kim fra den første udkrystallisation fra en AlSi-smelte. Udfældelserne består af titanborid TiB₂, som hidrører fra AlTi₅B-kornforfiningsmiddel. I alt blev der undersøgt fem AlTi₅B-forlegeringer og deres opførsel sammenlignet. Forsøgene viste, at bundfældninghastigheden for de afprøvede forlegeringer ikke var den samme. Således kan der udledes retningslinier for bedømmelse af forlegerings egnethed. Især i forbindelse med lavtryksstøbning, hvor metallet holdes flydende og i ro i længere tid.

Nøgleord: Støbegods, AlSi-legeringer, Smeltebehandling, kornforfining, kornforfiningsmiddel.

Metodik og forsøgsresultater

Bedømmelse af virkningen af grupperne af kornforfiningsmidler.

De anvendte forlegeringer og forsøgsforløb er vist i **tabel 1 og 2**. Metalbadet i hvilket partiklernes opførsel blev afprøvet bestod af renaluminium (99,7%). Metallet blev smeltet i en induktionsovn. Derefter blev det smeltede metal overført til en modstandsovn i hvilken – svarende til varmholdningsovnen ved lavtryksstøbning – der ikke findes nogen omrøring som i en induktionsovn.

Forsøgsbetingelserne blev tilpasset til de industrielle forhold ved lavtryksstøbning. Forberedelsesprocessen af det smeltede metal foregik i følgende trin:

- Nedsmeltning i en induktionsovn.
- Overførsel af metallet til en modstandsovn
- Umiddelbart efter blev metaloverfladen rensed og der udtoges prøver (tid = T₀ uden metalbehandling).

Dernæst gennemførtes en smelteraffineringsproces med argongennemblæsning fra en grafitlanse, og overfladen blev endnu engang rensed. Kornforfiningsmidlet blev tilsat, og der blev udtaget prøver med de bestemte intervaller. I starten af undersøgelsen udtoges prøverne med minutters interval, som senere øgedes til intervaller af ti-minutters varighed. Totalt blev processen fulgt i to timer, hvilket svarer nogenlunde til en støbecyklus ved lavtryksstøbning.

For hvert afprøvet kornforfiningsmiddel gennemførtes to forsøgscharger

Char- gen-Nr.	Char- gen- m enge	Induktionsofen		Elektrischer Widerstandsofen							
		T _x	T _{xx}	T ₀	AlTi ₅ B1	T ₂	T ₅	T ₁₀	T ₃₀	T ₆₀	T ₁₂₀
		[g]	Zeit	[Zeit/°C]	[g]	[Zeit/°C]					
A-100	5244	10:05	10:35/780	10:57/720	20,0	11:00/703	11:05/695	11:10/709	11:30/717	12:00/699	13:00/710
C-300	5245	12:35	13:15/780	13:19/720	20,0	13:27/696	13:32/701	13:37/708	13:57/712	14:27/717	15:27/710
D-400	5195	10:05	10:40/780	10:54/725	20,8	10:57/704	11:00/704	11:05/705	11:25/725	11:55/715	12:55/702
E-500	5166	07:30	08:10/780	08:33/728	21,0	08:37/704	08:37/704	08:45/709	09:05/717	09:35/708	10:35/705
F-600	5141	12:30	13:05/780	13:08/720	20,1	13:12/693	13:12/693	13:20/697	13:40/720	14:10/718	15:10/719
A-100A	5189	14:40	15:15/780	15:18/710	20,1	15:22/693	15:22/693	15:30/704	15:50/721	16:20/720	17:20/720
C-100A	5139	07:30	08:10/780	08:19/728	20,1	08:22/710	08:22/710	08:30/717	08:50/717	09:20/717	10:20/717
D-400A	5150	09:50	10:25/810	10:39/734	20,0	10:42/726	10:42/726	10:50/722	11:10/722	11:40/724	12:40/724
E-500A	5160	12:05	12:15/815	12:52/738	20,7	12:55/720	12:55/720	13:03/718	13:25/729	13:53/712	14:53/714
F-600A	5104	14:25	15:00/780	15:04/718	20,3	15:15/711	15:15/711	15:20/720	15:40/727	16:10/716	17:10/722

Tabel 1.: Forsøgsforløb

Chargen-Nr.	Symbol	Zifferbezeichnung	Form
0	A	100	Massel
1	B	200	Stab
2	C	300	Stab
3	D	400	Stab
4	E	500	Stab
5	F	600	Stab

Tabel 2.: Betegnelse og form af forlegeringer.

(betegnet med eller uden A). Parametrene og resultaterne er vist i henholdsvis **tabel 1** og **tabel 4**.

AlTi5B-forlegeringen blev tilsat i form af stænger (B, C, D, E, F) og som blokmaterialer (A). Stavenes kornstruktur blev undersøgt. Indflydelsen af forlegeringernes primærstruktur på tilbøjeligheden til partikeludfældelse blev undersøgt. I hver charge blev der efter tilførslen af kornforfiningsmidlet udstøbt en serie ringprøver med følgende interval fra starttidspunkt: 0, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120 min.

Meningen med disse studier var i løbet af en to-timers periode, at bestemme egnetheden af fremgangsmåden ved kornforfining. Kornstørrelsen i ringprøverne blev over en 10 mm længde vurderet ved hjælp af belysning med blandet lys (rødt + grønt) og en 10 x forstørrelse (**billede 1**). Sideløbende med ringprøverne blev der udtaget prøver til kemisk analyse, som blev udført med to spektrometre for at reducere måleusikkerheden.

Metalstrukturen af AlTi5B-forlegering

Strukturundersøgelsen omfatter fem forlegeringer af AlTi5B – typen. Lelegeringerne er i **tabel 2** betegnet med bogstaverne A til F og tallene 100 til 600. En forlegering blev leveret og undersøgt i både stangform og blokform (blok A-100 og stang B-200). Der blev udtaget prøver fra hver forlegering til metallografi for at sammenligne form og størrelse af de foreliggende faser.

Undersøgelsen af mikrostrukturen i

de stangformede forlegeringer (**tabel 3**) viste ingen signifikante forskelle i størrelse og fordeling af de synlige faser. Kun mikrostrukturen i materialet D-400 udviste en større fragmentering af strukturen. Således tillader undersøgelsen af den primære mikrostruktur ikke nogen sammenkædning til de teknologiske kvaliteter. På grund af mikrostrukturbillederne, alene betragtet, kan det siges, at prøverne næsten er identiske. Dog, på grund af at deres faldende virkning er de forskellige, som det vil blive belyst i den følgende undersøgelse.

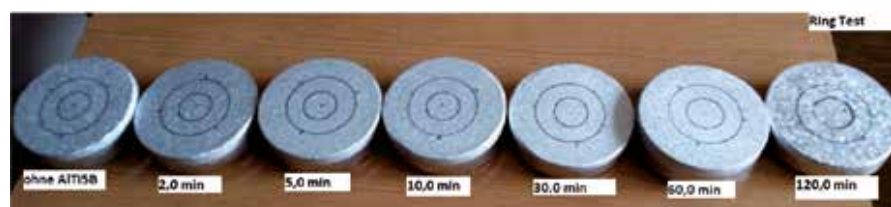
KBM - Ringtest

Effekten af kornforfiningsmidlet på primærstrukturen i en AlSi-legering kan bestemmes på forskellig vis ved at måle kornstørrelsen. I dette arbejde blev KBM-ringtest-metoden brugt. Den består af en bedømmelse af den synlige mikrostruktur på topoverfladen af prøven, som har en diameter på 60 mm.

En passende mængde metal udstøbes i en kokille og storkner. Det øverste overfladelag undersøges metallografisk uden forudgående slibning. En kemisk ætsning viser hvordan krystalstrukturen i overfladen storknede. Et eksempel på udseendet af undersiden

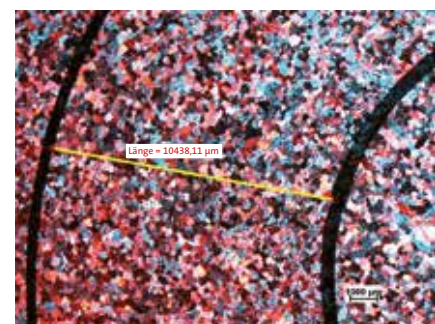
hed til at klumpe sammen i korn (titanborid), som laminart bundfældes. Hastigheden hvormed udfældelsen foregår afhænger hovedsageligt af partikelstørrelsen. Jo større partikler, jo hurtigere bundfældning. De øverste metallag i diglen bliver således efterhånden forarmet med hensyn til kimdannere, som er titanboridpartikler, mens bundmetallet beriges med disse partikler. Ud fra undersøgelsen af prøverne fra det øverste lag kan følgende udledes: Jo færre kim der er tilbage efter at den bestemte forsøgstid er til ende, desto færre korn udkrystalliserer. Strukturen i legeringen bliver grovere. Teknikken med kornstørrelsesbestemmelse i ringprøverne udføres ved at tælle antal korn langs en ret linie mellem de to ringe i kokillen, jævnfør **billede 1** og **2**. Den statistiske gennemsnitlige kornstørrelse kan så beregnes. På denne måde blev kornstørrelsen i alle de udstøbte prøver bestemt. Resultaterne er angivet i **tabel 3** og er i grafisk form angivet i **billederne 3 til 6**.

Billede 3 viser resultaterne fra ringtestundersøgelsen. Lelegeringen uden kornforfining (T_0) krystalliserer med dannelse af grovere korn og efter tilsætning af hvilken som helst af forlegeringerne er kornstørrelsen formindsket adskillige gange efter 2 minut-

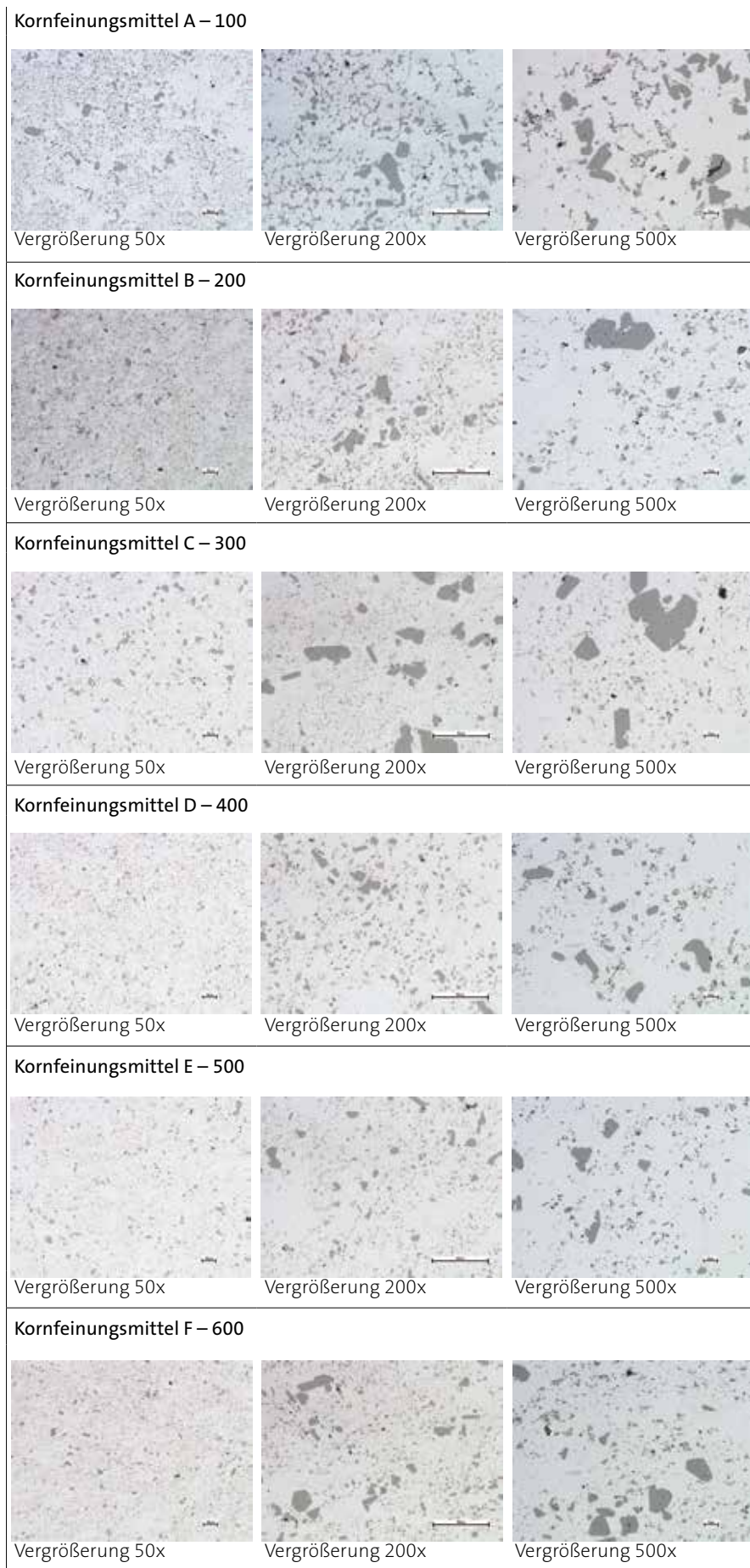


Billede 1.: Prøvedudseende fra KBM-ringtest i som støbt tilstand; fra venstre: Ubehandlet legering, så efter 2 – 5 – 10 – 30 – 60 og 120 minutter.

af prøverne ses på **billede 1**. Man kan observere kornstørrelsesforskelle, hvor de største korn findes i prøverne uden kornforfiningsmiddel og de mindste korn i prøverne taget umiddelbart efter tilsætning og opløsning. Herefter øges kornstørrelsen med tiden. Ringtestprøverne blev alle støbt med metal udtaget fra det øverste lag metal i diglen. I løbet af den 120 minutter lange forsøgsperiode blev temperaturen holdt konstant. Efter tilsætningen af AlTi5B-legeringerne til metallet har partiklerne en tilbøjel-



Billede 2.: Udsnit af slibflade fra en ringtest med angivelse af kornoptællingslinie.



Tabel 3.: Metallografisk struktur af de afprøvede kornforfiningsmidler.

ters forløb (T_2) og i de fleste tilfælde mere end formindsket 5 gange. Tidsforløbet efter de 2 minutter fører dog til en kornvækst for alle behandlede charger, dog er kornvæksten ikke ens for alle testede forlegeringer.

Billederne 4 og 5 viser de samme testresultater, hvor korstørrelsesmålingerne på det ubehandlede metal er udeladt for bedre at anskueliggøre forlegeringernes effekt. De afbillede resultater af korstørrelsesmålingerne er middelværdien af to udførte forsøgsforløb.

Ud fra resultaterne afbilledet i **billede 4 og 5** ses det at metallet i den øverste del af diglen (hvor prøverne blev udtaget) med tiden mister evnen til dannelsen af større mængder korn og dermed at danne grundlag for en fin-kornet struktur.

Udfældningshastigheden af kim for de forskellige forlegeringer adskiller sig indbyrdes, hvad der tydeligt ses af tendensgraferne på **billede 5**. Det langsomste og derfor gunstigste tab i kimdannelsesevne ses hos forlegering mærket C-300. I **billede 5** ligger tendenslinien for kornvæksten nederst afspejlende den langsomste vækst. Ud fra de udførte forsøg må forlegeringen mærket E-500 betegnes som den ringeste. Sideløbende er der udført kemiske analyser af topmetallet fra de forskellige med AlTi5B-kornforfinede legeringer. Titan indholdet i disse analyser er vist på **billede 6**. Det er tydeligt, at titankoncentrationen i det øverste metallag fra alle prøverne aftager, men dog ikke med samme hastighed. I legeringerne med hurtigt aftagende titanindhold kan man også se at krystallerne i mikrostrukturen vokser hurtigere på grund af mangel på kim. Forskellene i korstørrelse kan ses direkte ved hjælp af polariseret lys. **Tabel 5** viser en oversigt over legeringsstrukturen for to legeringer behandlet med forskellige forlegeringer og forskellen i effekt ses tydeligt. Ved betragtning af mikrostrukturen kan det konstateres, at allerede indenfor ca. 60 minutter efter kornforfiningsbehandlingen optræder tydelige forskelle i korstørrelse. Legeringen med forlegering C-300 har

Chargen-Nr.	Mittlere Korngrøse [μm]						
	Zeit 0 min	Zeit 2 min	Zeit 5 min	Zeit 10 min	Zeit 30 min	Zeit 60 min	Zeit 120 min
A-100	1504,7	328,3	325,1	297,9	327,7	351,6	402,3
A-100A	1091,4	284,4	267,7	317,9	326,3	397,9	447,2
C-300	1065,4	260,9	275,0	314,0	271,6	299,3	390,2
C-300A	1761,2	255,6	273,3	257,4	264,1	333,7	376,4
D-400	1400,3	253,3	254,7	274,9	296,6	412,9	398,7
D-400A	1649,1	233,2	243,9	241,3	300,4	367,0	481,7
E-500	1600,0	282,0	297,8	370,2	407,9	498,0	573,1
E-500A	1782,5	287,2	295,8	355,0	374,0	426,7	565,1
F-600	1171,1	273,5	335,7	295,0	390,3	474,2	610,0
F-600A	1295,5	325,7	326,0	316,2	336,8	397,1	387,4

Tabel 4.: Middelkornstørrelse som funktion af tidsforløb efter tilsætning af de undersøgte vorlegeringer. Målt med KBM-ringtest.

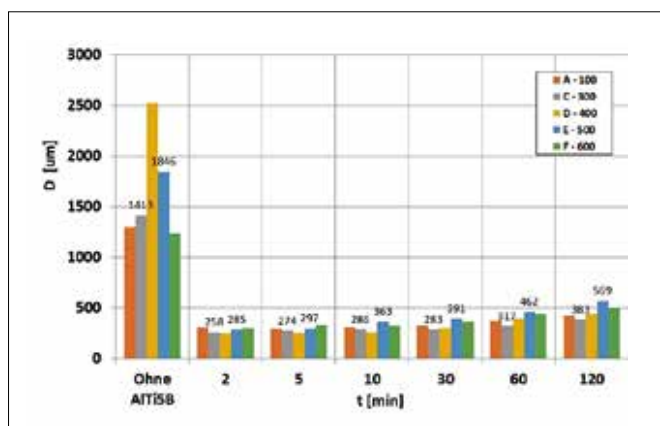
den mindste tilbøjelighed til at tabe evnen til kornforfining. Analyse af resultaterne vist i **billede 4 og 5** førte til lignende konklusioner.

Den heterogene kornforfining af

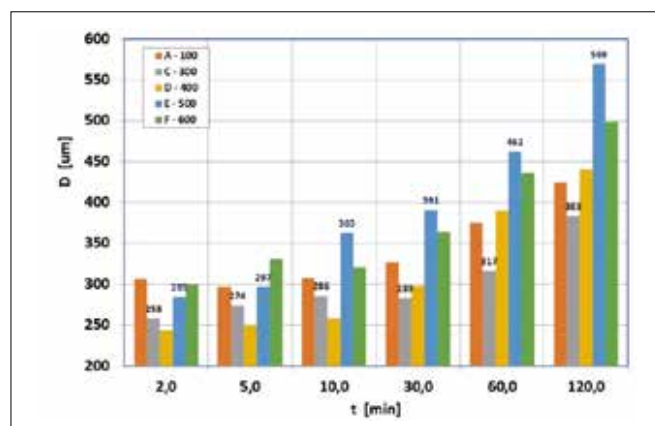
grundstrukturen baserer sig på at tilføre legeringen eksterne kimdannere. Ved støbning af AlSi-legeringer i metalkokiller anvendes for det meste titan-bor-forlegeringer (AlTi5B). tilførte kim udfældes hurtigere eller

langsommere afhængig af form og størrelse. Man kunne tale om en slags sedimentation, skønt det vil være rigtigt at benævne bundfældningstilbøjelighed i flydende metal. Dette fænomen optræder kun, når det smeltede metal er i ro. Udfældelsen af kimene fører til koncentrationsforskelle i diglen mellem top og bund, hvor toppen forarmes og bunden beriges. Når den type legeringer støbes, og metallet kun tages uden omrøring bliver godset kornforfined i en stadig ringere grad. På bunden af metalbadet, hvor der er et overskud af kim, kan der optræde "sammensintring" af boriderne, som bevirker et tab af kornforfiningseffekten.

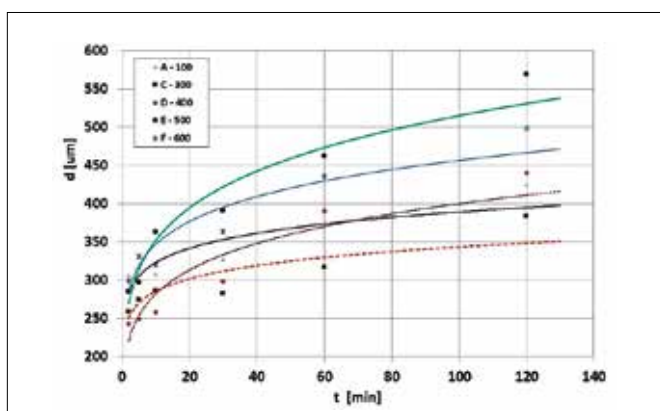
Fænomenet fører til sidst til dannelsen af ikke-metalliske partikler. Koagulerede titanborider kan ved lavtryksstøbning medrives fra digelbunden op i formen og dermed ende



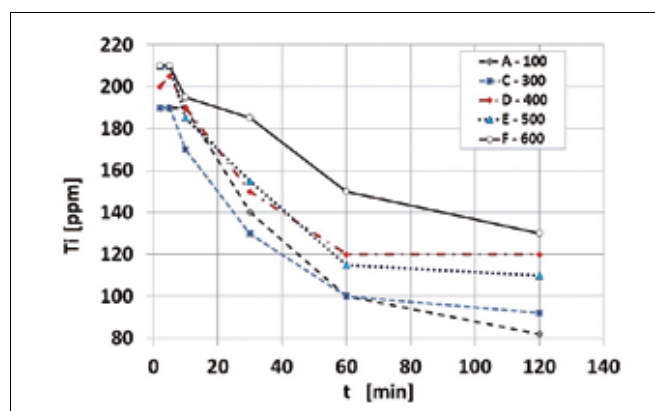
Billede 3.: Virkningen på teknisk ren aluminium af de forskellige forlegeringer som funktion af tid i diglen.



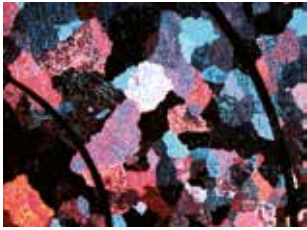
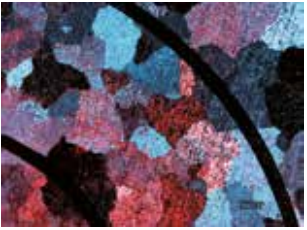
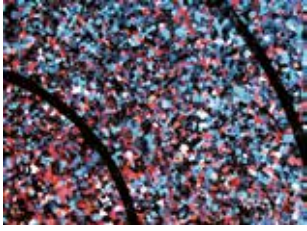
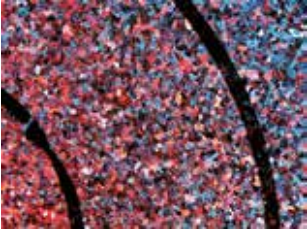
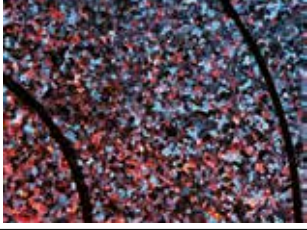
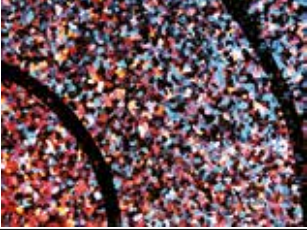
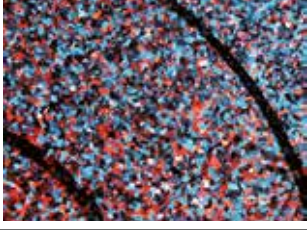
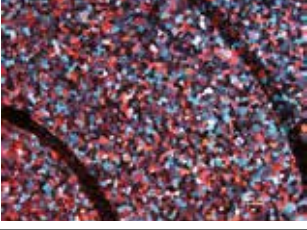
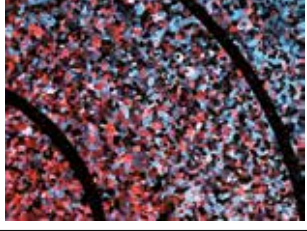
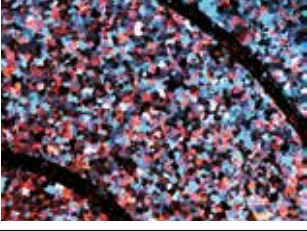
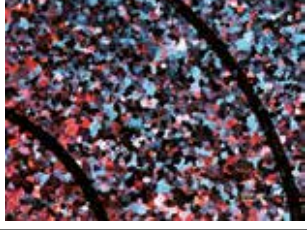
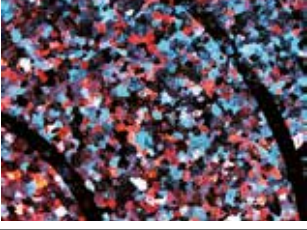
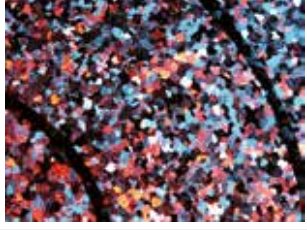
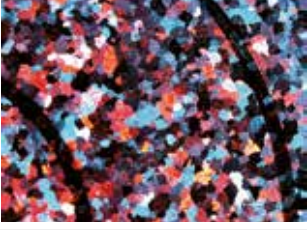
Billede 4.: Som billede 3 blot i anden skala og uden "ren Al".



Billede 5.: Virkningen på teknisk ren aluminium af de forskellige forlegeringer som funktion af tid i diglen.



Billede 6.: Ændring i Ti-indholdet i diglens øverste metallag som funktion af tiden efter tilsætning af AlTi5B.

Zeit nach der Behandlung [min]	C – 300	D – 400
0		
2		
5		
10		
30		
60		
120		

Tabel 5.: Ændringer med tiden i mikrostrukturene i ringprøver fra to aluminiumcharger behandlet med hver sin forlegering.

i godset. Metallet trykkes med overtryk fra digelbund til formen via et indløbsrør.

Tilstedeværelsen af ikke-metalliske partikler af TiB_2 i godset indikerer, at kimene TiB_2 synker til bunds. For at efterprøve dette blev et metalbad efter 120 minutters stilstand grundigt gennemrørt, og der blev umiddelbart efter udtaget en analyseprøve til bestemmelse af Ti og B.

Start og slutpunkterne på graferne i **billede 7** viser det samme Ti- og B-indhold umiddelbart efter tilsætning og efter omrøring efter 120 minutters stilstand. Det vil sige, at når metallet holdes i ro, har vi at gøre med en sedimentation af TiB_2 på bunden af diglen og ikke med en forsvinden.

For alle de afprøvede forlegeringer blev sedimentationsprocessen undersøgt, og hver gang observerede man en tilsvarende effekt af omrøringen og dermed en tilbagevenden til udgangstilstanden.

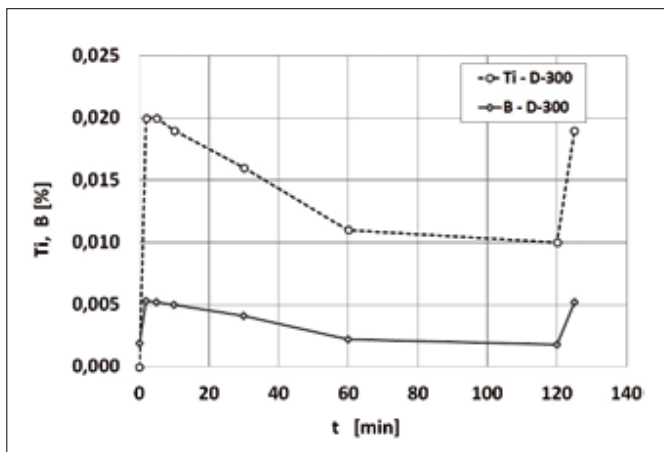
En betragtning af resultaterne af den gennemførte forsøgsrække **billede 6** kan man fastslå, at forløbet af partikeludfældningen fra $AlTi_5B$ kornforfinende forlegering og forlegeringernes tilbøjelighed til sedimentation er forskellige legeringerne imellem. Det vil være en fordel for den generelle metallurgiske behandling af Al-legeringer, hvis bundfældelsen skred langsommere frem, som det er tilfældet med legering F-600 og D-400. TiB_2 -koncentration falder meget hurtigere når man anvender A-100 og C-300.

Sammenfatning

Der kan drages følgende konklusioner fra de gennemførte undersøgelser af sedimentationen i Al-legeringer af heterogene krystallisationskim af titanborid:

Forsøgene bekræfter den ovenfor beskrevne kim-udfældning.

Forløbet/hastigheden af TiB_2 – udfældelsen afhænger af den anvendte forlegering og forskellene mellem de forskellige fabrikater er signifikant.



Billede 7.: Ændring i Ti- og B-indholdet i diglens øverste metallag over et tidsforløb på 120 minutter, samt start- og slutkoncentrationerne efter en grundig omrøring af metallet.

Hos forlegeringer med de højeste udfældelsestilhøjeligheder forringes Ti- og B-indholdet i de øverste lag med mere end 50% i forhold til udgangsmaterialet inden for de første 60 minutter.

Det kan forventes, at i det samme tidsrum vil mængden af kim i bunden af diglen øges tilsvarende og dermed kan metallet nå en tilstand af overmodifikation.

Artiklen er forfattet af Msc., Ing. Arkadiusz Janus, Ronal Polska GmbH Jelcz og Prof. Ing. Jerzy Zych, Ph.D., AGH University of Science and Technology, Krakow.

Den er gengivet med venlig tilladelse af Jerzy Zych og oversat for Støberiet af Knud Bryndum

Litteratur

1 KOZANA J., PIEKOS M., GARBACZ-KLEMPKA A.: Issues concerning the structure and properties of AlSi7Mg alloys and die castings for the automotive industry. In: Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industr. Monograph, F. Romankiewicz, R. Romankiewicz, R. Ulewicz (Eds.). Zielona Góra (2018), s. 163–192

2 ROMANKIEWICZ R., ROMANKIEWICZ F.: Influence of Modifying Micro Additives on the Refinement of Primary Silicon Crystals in Hypereutectic Piston Silumin AlSi21CuNi. In: Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industr. Monograph, F. Romankiewicz, R. Romankiewicz, R. Ulewicz (Eds.). Zielona Góra (2018), s. 381–394

3 ZYCH J.: Bericht über Forschungsarbeiten Nr. 5.5.170.593: Prüfung der Wirksamkeit einer ausgewählten Gruppe von Kornfeinungsmitteln in Al-Si-Legierungen, die von Ronal Polska GmbH verwendet werden. mit dem Bau eines Versuchsstandes zur Implementierung von Pulvervorlegierungen im Blasenveredelungssystem. AGH (2017).

4 JACKOWSKI J., NAGOLSKA D., SZWEJCER M.: Das Phänomen der Sedimentation in der Technologie von Suspensionskompositionsstoffen. Verfestigung von Metallen und Legierungen, R 2000, s. 281–288

5 JACKOWSKI J., SZWEJCER M., GRABIAN J.: Physical modeling in metalmatrix cast composites engineering. II Cast Composites Conference. 98, Polanica Zdrój. 04–06.06.1998

6 SLESIONA J.: Ausgewählte Probleme bei der Herstellung von Kompositionsstoffen auf Basis von mit Keramikpartikeln verstärkten Aluminiumlegierungen, Fortschritte in Materialwissenschaften und Metallurgie, Verlag der Schlesischen Technischen Universität Gliwice 2005, s. 283–310.