

Modifikation af Al-Si legeringer

Teoretiske og praktiske aspekter

AF GEOFFREY K. SIGWORTH,
GKS ENGINEERING SERVICES
(HARRISONBURG, VIRGINIA)

Der er i tidens løb blevet anvendt adskillige fremgangsmåder til modifikation af AlSi-støbelegeringer, nogle af disse er ikke længere i brug. I denne opdatering af forfatterens 40 år gamle præsentation overvejes fordele og ulemper ved brugen af de enkelte modifikationsmidler, og der gives anbefalinger til bedste fremgangsmåder ved deres anvendelse.

Modifikation blev første gang bemærket ved den elektrolytiske fremstilling af AlSi-legeringer i Hall-celler. Disse legeringer indeholdt Na hidrørende fra delvis dekomponering af natriumkryolith. Pacz nedrørte se-

nere natriumfluorid i Al-smelter og Alcoa forskere neddyppede natrium i Al-Si smelter. Det opløste natrium ændrer (modificerer) formen på Si-krystallerne under størkningen. Ændringen i mikrostruktur er gennemgribende. (Fig. 1). I stedet for store plader består Si-strukturen nu af fine tråde. Siliciumkrystaller er hårde og skøre. Den fine koralformede krystal, der fremkom ved modifikationen forbedrer forlængelsen og trækstyrken af det støbte materiale. Derfor bliver det meste AlSi (3xx) gods modificeret.

Også størkningsforløbet ændres. Fig. 2 viser den indre struktur i et cylindrisk støbt emne. Overfladerne vist på denne figur var i kontakt med varme grafitplader. Halvvejs i størkningsprocessen blev grafitten hurtigt bratkølet. Derfor, hvad vi ser er tilstanden for fast-flydende overgang halvvejs igennem størkningsprocessen. Med fraværet af modifikation ses små øer af eutektiske celler umid-

delbart foran den fremadskridende størkningsfront. Tilsættes natrium bliver størkningsfronten glat uden dannelse af eutektiske celler. (Bemærk også den øverste del p figur 1). Som det vil ses senere vil denne forskel i størkning afspejle hvorledes en efterføder "føder" støbningen, hvor og hvordan sugninger og porøsiteter formes.

Som konsekvens af disse vanskeligheder ledte forskerne efter andre metoder til at tilvejebringe de ønskede modificerede strukturer. Et antal andre elementer modificerer også silicium. Strontium og antimon blev anvendt kommercielt i stor stil og det vil være rimeligt først at fokusere på disse to. En detaljeret sammenligning mellem disse to modifikationselementer vil være gavnligt. Senere overvejes brugen af natrium og calcium.

Støberierne begyndte at anvende Sr i 1970'erne, men de løb hurtigt ind i problemer med gasporøsiteter. Dette

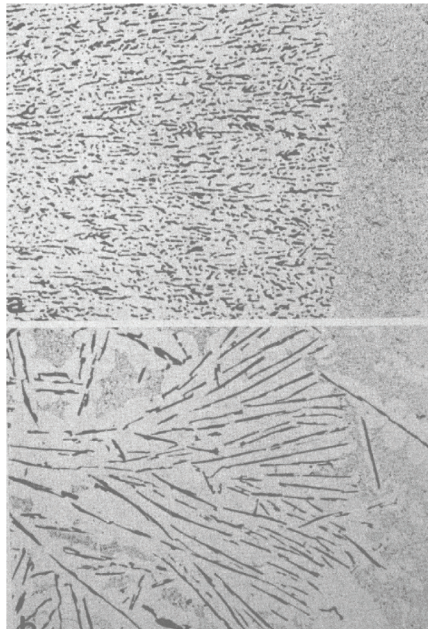


Fig. 1: Ensrettet størkning i en AlSi legering – afbrudt ved bratkøling. (a-top) Na-modificeret legering ved 100x; (b) Ikke-modificeret ved 500x. Disse fotos er tidligere blevet publiceret i en AFS Transactions artikel " Theoretical and Practical aspects of the Modification of Al-Si alloys" (83-66) af G.K.Sigworth.

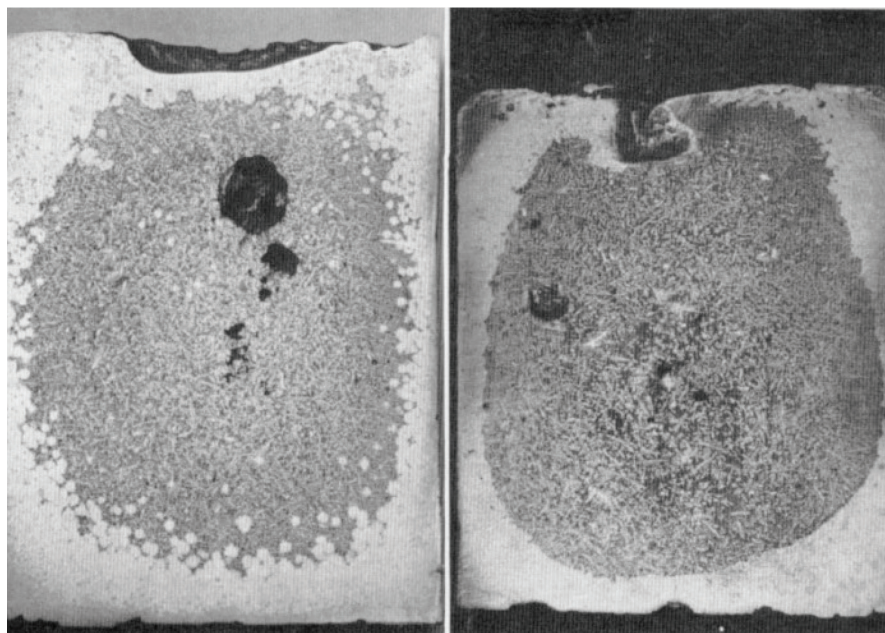


Fig. 2: Makrostrukturen af centerparten af en umodificeret (left) og en Na-modificeret eutektisk Al-Si legering. Støbeprøven blev bratkølet for at kunne demonstrere fast-smeltet overgangen. Disse fotos er tidligere blevet publiceret i en AFS Transactions artikel " Theoretical and Practical aspects of the Modification of Al-Si alloys" (83-66) af G.K.Sigworth.

skyldtes hovedsageligt, at støberierne dengang ikke havde effektivt udstyr til at afgasse deres metal. Der til kom, at virkningen af Sr på porøsitetsdannelsen ikke var fuldt forstået. Imidlertid stødte jeg også på et andet problem.

I 1980'erne begyndte jeg at arbejde hos Kawecki Berylco Industries, der producerede forlegeringer. Et af deres produkter var en aluminium forlegering med strontium og silicium. Forlegeringen fra KBI indeholdt også calcium, eftersom den var fremstillet ved at tillegere strontiumsilicid i en digel af calciumcarbid. Det var et frygteligt produkt og det gav strontium et dårligt rygte. Det tog mig år, at overbevise KBI til at ophøre med produktionen af Al-Si-Sr produktet, og i stedet producere Al-Sr forlegering ud fra ren aluminium og rent strontium.

Situationen dengang blev anskueliggjort af ingeniører fra Pechiney og Montupet. De støbte en rektangulær blok i en sandform forsynet med en køleklods i den ene ende. En tegning vises i fig. 3. Porøsitetsvariationen i denne firkantede blok blev bestemt ved at måle densiteten af tværgående metalsektioner udskåret på langs. Målinger blev udført på Na-, Sr-, Sb- og ikke-modificeret A356 - legering (6,5-7,5 Si; 0,20-0,50 Mg). I Na- og

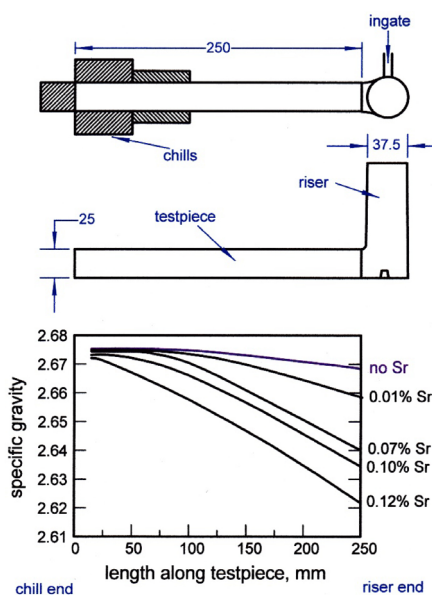


Fig. 3: Fordelingen af porøsitet i en sandstøbt og endefølet prøve.

Sr-modificerede legeringer var der en stigning i porøsitet hen mod indløbet. Resultaterne for den Sr-modificerede legering er vist i fig. 3. (resultaterne for de Na-behandlede legeringer var tilsvarende, men er ikke gengivet her). Stigningen i porøsitet er mest udpræget i legeringer med højere Sr-indhold og i de langsomme afkølede dele af støbningen.

I modsætning hertil viste Sb-modificeret metal ingen tegn på øget porøsitet. Yderligere var der ingen tab af Sb ved varmholdning og gensmeltning. Modifikationen var i praksis permanent. Dette var den kommercielle basis for at markedsføre Calypso legeringer. Disse legeringer blev brugt i mange år især til produktion af hjulfælge især i Frankrig og Japan.

Porøsitetsdannelsen i forbindelse med brugen af Sr har været emne for utallige undersøgelser gennem tiden. Der har været (og er stadig) en hel del usikkerhed om hvad der faktisk sker. En bedre forståelse er gavnlig for denne diskussion og kan også have kommerciel relevans. Derfor en kort opsummering af de involverede processer. Det følgende er min personlige mening baseret på publiceret litteratur og mine erfaringer i støberiet.

Det er en almindelig opfattelse at selve Sr-tilsætning ikke giver anledning til væsentligt gasoptag. Derimod hersker der nogen uklarhed om Sr indvirken på gasoptag fra atmosfæren. Forsøg med små smelter varmholdt under atmosfæren med forskellige fugtindhold demonstrerer at strontiumtilsætning øger gasindholdet ved at ændre sammensætningen af oxidlaget på smelteoverfladen. Andre støberiforsøg antyder at strontium har en lille effekt. Mine egne erfaringer er på linje med observationer fremsat af Hurley og Atkinson. Der er ingen signifikant forøgelse af gasoptag fra atmosfæren, så længe høje Sr-koncentrationer og høje metaltemperaturer undgås, i.e. over 760°C.

Strontium påvirker til gengæld med

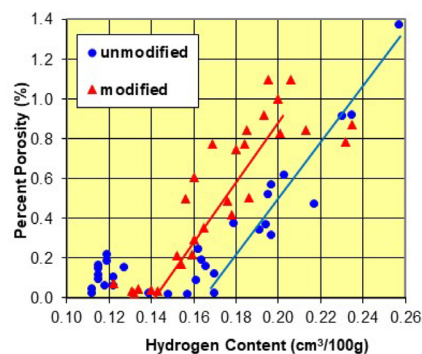


Fig. 4: Mængden af porøsitet i en A356-legering afsat mod mængden af opløst gas (ref.12). (Størkningstiden var 215 sekunder, og Sr-indholdet i den modificerede legering var 230 ppm.)

sikkerhed porøsitetsdannelsen under størkning. Anson og kolleger foretog nogle af de bedste undersøgelser, fordi de var omhyggelige med ikke at forveksle gasporøsitet og størkningslunker. Fig. 4 er gengivet fra deres 2000 AFS Transactions artikel. Som bemærket af mange i tidens løb er der en tærskelværdi for gasindholdet, under hvilken der kun dannes meget lidt porøsitet. Anson og kolleger fandt at porer dannes tidligere, når der var tilsat strontium til smelten. I nogle forsøg indførte de en hurtig bratkøling under størkningsprocessen. På denne måde bestemte de, hvor stor en del af smelten, der skulle være størknet, før der blev dannet porøsitet i fast metal. Det viste sig, at strontium tilsætning gav anledning til en tidligere porøsitetsdannelse under størkningen. Årsagen til resultaterne som ses i fig. 4 er blevet debatteret i mange år. Til sidst gennemførte Samuel og kolleger en detaljeret undersøgelse af porerne i Sr-modificerede støbninger. De bemærkede store mængder af små Sr-holdige oxider på poreoverfladerne. Skønt der også blev observeret Sr-holdige oxidfilm blev det antaget at de meget små oxidpartikler hidrørte fra den anvendte forlegering. Hvor end de hidrører fra, så er de bedre til at kimdanne porer end de aluminiumoxider der findes i ikke-modificeret metal.

En konsekvens af dette er at porerne i modificerede smelter har en tendens til at blive større. Dette er uøns-

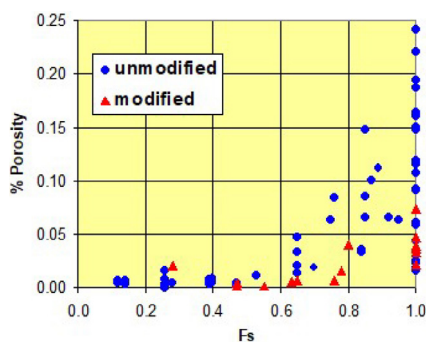


Fig. 5: Mængden af porøsitet i en A356-legering som funktion af brøkdelen af størknet metal i en legering med lavt gasindhold (ref. 12). Størkningstiden var 215 sekunder, og Sr-indholdet i den modificerede legering var 230 ppm. Dette viste Sr-indhold er relativt højt på denne figur – nemlig ca. to gange det optimale indhold på 120 ppm.

skeligt, især hvor træthedsresistens er vigtig. Heldigvis modvirkes denne porevækst med en god kornforfining. Dette er ikke hele billedet. Strontiummodifikation ændrer formen på fast/flydende overgangen under størkning af eutektiket. Et resultat heraf er at kanallignende mellemrum i det halvstørknede metal er større. Det giver mulighed for efterføddning i længere tid under størkningen. Dette er tilsyneladende hvad der sket i Ansons forsøg. I forsøg med smelter med lavt gasindhold – under tærskelværdien – fik man værdier som er afbilledet i fig 5. Det ses at den strontiummodificerede legering har et lavere porøsitetsindhold end det ikke-modificerede. Det større porøsitetsindhold dannet sidst på størkningen af Ansons ikke-modificerede er antagelig relateret til lunkerdannelse på grund af utilstrækkelig efterføddning.

Ovenstående er kun et hjørne af et komplekst emne. Det er imidlertid relevant for denne diskussion. I 1980'erne blev impellerafgasning introduceret i støberierne. Denne nye mulighed for at opnå lave gasindhold har i store træk fjernet stigmaet med "gasproblemer" i forbindelse med Sr-modifikation. Strontium er også let at tillegere og koncentrationen klinger kun relativt langsomt af i ovnen. I Nordamerika bruger nu kun en

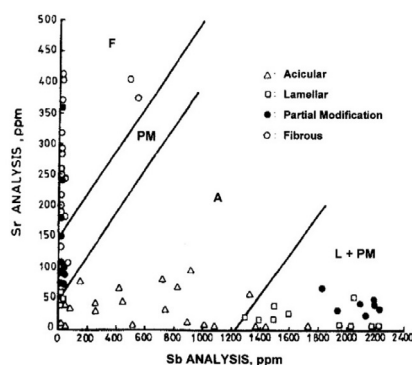


Fig. 6: Den gensidige Sr-Sb påvirkning i en A356-legering.

håndfuld støberier natrium til modifikation. Øvrige støberier bruger nu strontium.

Natrium bruges i dag især i europæiske støberier. Tilsætningen foregår med natriumafgivende salte. Denne fremgangsmåde er lettere at kontrollere og det opnåede natriumindholdet i smelten er konsistent; yderligere hjælper salttilsætningen med at fjerne oxider opslemmet i smelten. Antimon bruges ikke længere. Årsagerne inkluderer (1) at omkostningerne forbundet med tilsætningen er 5 til 10 gange omkostningerne for strontium; (2) problemer med recycling, se fig. 6. (3) med strontiummodifikation kan tiden til opløsningsvarmebehandling reduceres, se fig 7. (4) Ringere kvalitet sammenlignet med strontium. Fig 8 anskueliggør kvaliteten af en knastaksel støbt i strontiummodificeret A356-legering. Kort sagt, forbedrede egenskaber og kortere opløsningstider ved brug af strontium. Den udbredte brug af im-

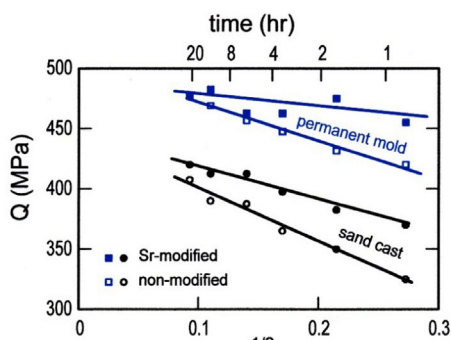


Fig. 7: Kvaliteten af et prøveemne støbt og varmebehandlet i A356-T6 afbilledet mod varmebehandlingstiden.

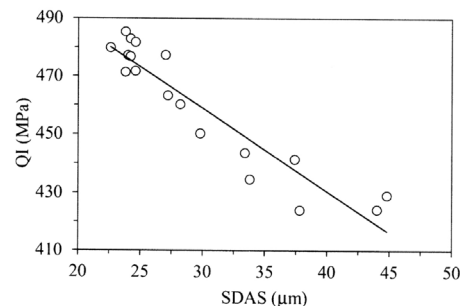


Fig. 8: Kvalitetsindeks mod SDAS (Secondary Dendrite Arm Spacing) for en A356-T6 lavtryks støbt legering.

pellerafgasning gør det nemmere at opnå lave brintindhold i smelterne. Antimon er et tungmetal og mange har betænkeligheder ved brugen af det i støberiet. Det er også bekosteligt at tilsætte. Derfor er antimon nu til dags sjældent brugt kommercielt i Al-Si støbelegeringer.

FORDELE OG BEDSTE PRAKSIS

Kun 4 elementer har fundet kommerciel anvendelse i støberierne, nemlig Sr, Na, Ca, og Sb. Brugen af antimon er omtalt tidligere og skal ikke nævnes yderligere. De tre resterende omtales individuelt i det følgende.

STRONTIUM

Modifikation med strontium har følgende fordele:

- Støbegods har fået forbedret trækstyrken og især forlængelsen.
- Tiden for varmebehandling/opløsningbehandling kan som regel forkortes. Dette bevirker en vigtig besparelse og plads til en bedre ovenproduktivitet.
- Efterføddning forbedres som regel, skønt dette afhænger af formdesign. Jeg har set mange eksempler på at strontium har kureret et sugningsproblem, dette er ofte ikke en mirakelkur, hvis sugningen erstattes af mikroporøsiteter som afsløres i den bearbejdede overflade.

Og så er der ulemperne:

- Mængden af porøsiteter synes at vokse i de områder på godset, som køles langsomt.
- Ændringen i størkningen mikroforløb kan betyde at formdesignet må ændres. Dvs, at en form der giver sundt gods med umodificeret el-

ler na-behandlet metal kan udvise uacceptable sugninger i Sr-modificeret metal.

Følgende anbefales som bedst praksis, når strontium anvendes som modifikationsmiddel:

Tillegeringsprocedurer for Sr: Der er adskillige forlegninger tilgængelige på markedet. Stænger virker sædvanligvis hurtigt og giver et godt Sr-udbytte. Vaffelplader er længere om at opløses og Sr-udbyttet kan variere. Højere metaltemperatur fremmer en hurtigere opløsning. Undtagelsen herfor er 90Sr-10Al forlegningen, som er exotermisk og derfor opløses bedst ved lavere temperatur. Udbyttet af Sr er generelt højt, 90% eller mere, med en mulig undtagelse i form af vaffelplader.

Tilsætningsmængder: De bedste resultater for A356 fås med ca. 0,012% Sr, eller 120 ppm. Legeringer højere i Si eller Cu kan kræve mere Sr end nødvendigt for A356. God modifikation kan imidlertid opnås med lavere Sr-indhold afhængig af metallets renhed. I primært metal er P som regel under 10 ppm og andre skadelige elementer som Sb og Bi er ikke tilstede så en optimal modifikation kan gennemføres med 60-70 ppm Sr. En god modifikation kan også opnås med højere koncentrationer af strontium; dette forøger dog chancen for mere porøsitet. Sr niveauer højere end 0,02% resulterer i grovere siliciumfaser og en mindre reduktion i forlængelse.

Endnu højere koncentrationer kan resultere i dannelsen af en uønsket $\text{Al}_2\text{Sr}_2\text{Si}$ -fase. En nylig undersøgelse af Al-Si-Sr-systemet har vist at det ternære eutektikum (smelte $\rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Al}_2$

Sr_2Si) indfinder sig ved 0,2% Sr (2.000 ppm). På grund af strontiumsegjring under størkningen kan denne fase dannes selvom koncentrationen er mindre end 2.000 ppm. Dette ses for eksempel hyppigt ved kokillestøbning i Mercalloy med 0,05- 0,07% Sr tilsat for at mindske klæbning til formen. Dog dannes $\text{Al}_2\text{Sr}_2\text{Si}$ ikke ved koncentrationer under 0,03%.

Timing for tilsætningen: Adskillige har observeret at Sr er længe om at virke med en "inkubationstid" på 1-2 timer. Det skal forstås sådan at modifikationen blev bedre med tiden selvom der blev tabt strontium på grund af oxidation. Nylige undersøgelser har vist at forsinkelsen i virkning skyldes nødvendig tid til at opløse de intermetalliske partikler – især fundet i vaffelplader. Forlegning leveret i stangform indeholder sædvanligvis små partikler af SrAl_4 og de opløses og virker hurtigt. Kun 10-15 minutter er nødvendigt for at opnå en god modifikation. Smeltetabet af Sr foregår relativt langsomt, så det kan ofte være en fordel at få metalleverandøren til at tilsætte det. Hvis man selv tilsætter det i støberiet sørg i så fald for at det gøres før afgasningen.

Afgasning: Afgas med kvælstof eller argon. Brug ikke klor eller klorafgivende midler eller fluoridholdige produkter idet de også fjerner Sr i smelten.

Varmholdning: Undgå overskud af strontium og for høje metaltemperaturer, i.e. over 760°C.

Kvalitetskontrol: Når det drejer sig om primært metal vil en spektrometrisk analyse under normale betingelser være tilstrækkelig til at fastslå en god modifikation. Imidlertid kan nogle procesmedbragte urenheder i metallet forgifte virkningen af strontium. Disse urenheder optræder især, hvis legeringen er baseret på sekundært metal eller skrot. I disse tilfælde vil det være klogt at supplere med en termisk analyse.

NATRIUM

Fordele og ulemper ved brugen af natrium er de samme som ved brugen af strontium. Dog er der tillige disse forskelle:

- Ved højere natriumkoncentrationer genereres en tyk oxidfilm på smelten. Dette oxid blev ofte benævnt elefanthud i ældre tysk litteratur. Dette oxid kan give anledning til problematiske flydeegenskaber i noget gods.
- Som nævnt tidligere gør tillegering

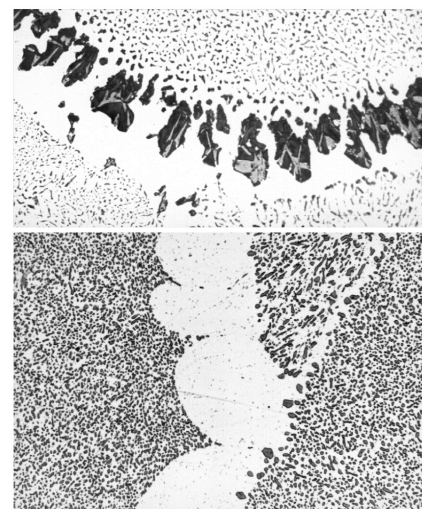


Fig. 9: To eksempler på Al-bånd indikerende overmodifikation i en eutektisk legering. Disse fotos er tidligere blevet publiceret i en AFS Transactions artikel " Theoretical and Practical aspects of the Modification of Al-Si alloys" (83-66) af G.K.Sigworth.

af metallisk natrium det besværligt at kontrollere modifikationen. Et af problemerne, som optræder sporadisk, benævnes "overmodifikation". To eksempler er vist på fig. 9.

Strukturen i fig. 9 skyldes den relativ lave opløselighed af natrium i smeltet metal og også af den glatte størkningsfront (vist på fig. 1, top). Det sidste forhold giver anledning til en hurtigere fremadskriden af smelte/fast-overgangen sammenlignet med ikke-modificeret legeringer. Dette gør det vanskeligere for natrium at diffundere væk fra det fremadskridende størknede metal. Natriumkoncentrationen øges indtil den intermetalliske forbindelse NaAlSi dannes. I henhold til Ransley og Neufield er sammensætningen af forbindelsen NaAlSi_n , hvor $n=1,25-1,33$. Dette fjerner natriummet og noget af siliciummet fra det smeltede metal tæt på smelte/fast-overgangen, hvorved der udfældes en halo (ringformet struktur) af aluminium. Denne aluminiumudfældning vokser indtil Si (og Na) igen når de eutektiske koncentrationer.

Disse to ulemper kan elimineres ved at tilsætte Na via et natriumholdigt

saltfluss. Foseco i Europa har udviklet et egnet natriumholdigt flussmiddel. Natrium tilsættes ved hjælp af et udstyr der tilsætter flussmiddel samtidig med afgangningen foretages. Systemet kaldes "metal treatment system" (MTS). Først anbringes en afgangningsrotor i diglen eller støbeskeen med det smeltede metal. Den roterer med 600-750 rpm og danner herved en hvirvel i metallet. Flussmidlet tilsættes i hvirvlen, hvilket tager 20-30 sekunder. Rotorhastigheden sænkes og der nedsænkes en baffelplade i smelten Denne fjerner hvirvelen og smelten afgasses. Udnyttelsen af Na er relativ høj, men vigtigere den er også mere konsistent. Også flussmidlet hjælper til med rensningen ved at fjerne oxider.

Den publicerede litteratur om det optimale natriumindhold giver varierende information, men det hyppigst nævnte indhold for bedste resultat er 60-90 ppm i en primær A356-legering. Vær opmærksom på ikke at sætte fingeraftryk på den friskt affræsedede overflade på prøven til spektrometret. Fingeraftryk på pladen kan give ukorrekte høje værdier. Eutektiske eller sekundære legeringer kan eventuelt kræve natriumkoncentrationer fra 90-120 ppm.

CALCIUM

Calcium ligger over strontium i det periodiske system, og de to elementer er i kemisk henseende meget lig

hinanden. Laboratorieforsøg viser at calcium minder om strontium med hensyn til modifikationsegenskaber. Der er imidlertid vigtige forskelle at tage hensyn til:

- Calcium er mindre effektiv som modificeringsmiddel i gods (eller godssektioner) hvor afkølingen er langsom.
- Calcium har en tendens til at øge porøsiteten og gør legeringen mere følsom over for gasoptag fra luftens fugtighed. Da jeg arbejdede hos Alcoa blev nogle kundereklamationer over for stort porøsitetsindhold henført til høje calciumkoncentrationer i blokmetallet. Jeg foreskrev derefter et max-indhold på 35 ppm Ca.
- Der optræder en uønsket reaktion mellem Ca og Sr, når begge elementer er tilstede, som reducerer effektiviteten af modifikationen.
- Ca reducerer i begrænset omfang størrelsen af jernholdige intermetalliske forbindelser, hvilket forbedrer sejghed og slagsejghed.

Calcium blev indført teknisk og kommercielt hos Chryslers støberi i Eto-bicoke, Ontario. Tidligere havde de problemer med at kontrollere brugen af natrium og derfor skiftede de til calcium i 1950'erne. Metallet blev leveret flydende fra en sekundær smelter 30 miles væk. Der var Ca tilstede i metalleverancerne og eventuelle tilretninger af indholdet foretoges med

metallisk Ca. Det modificerede metal blev anvendt til to produkter, nemlig stempler støbt i A332 (8,5-10,5 Si; 2,0-4,0 Cu; 0,5-1,5 Mg) og cylindre støbt i A322. Begge slags gods var små kokillestøbninger og skulle være relativt tolerante overfor opløst gas. En artikel omhandlende Chryslers 30 års erfaringer med calciummodifikation blev forelagt på AFS-støberi konference i 1986. Her blev nævnt at gasindholdet i det udstøbte metal var 0,2 cc/100 gram, hvilket er et moderat niveau.

Calcium synes at være et brugbart modificeringsmiddel til mindre gods støbt i kokiller. Imidlertid koster Ca og Sr næsten det samme, så der er intet reelt incitament til at bruge Ca frem for Sr.

Vi har lært en masse om Al-Si støbninger i løbet af de 100 år vi har modificeret Si-strukturen. Der er dog med sikkerhed en hel del at opdage endnu.

Artiklen er bragt i Modern Casting Januar 2024. Den er gengivet med venlig tilladelse af American Foundry Society, Schaumburg, Illinois, USA.
Oversættelse: Knud Bryndum