

Vliv chemického složení a tepelného zpracování slitiny AlSi6Cu4 na využití zpevňujících účinků mědi

Grzinčič, M.

*Illichmann Castalloy s.r.o., Partizánka 81, 966 81 Žarnovica, Slovensko,
grzincicm@illichmann.sk*

Klíčová slova

Slitiny Al; Tepelné zpracování; Vytvrzování; Intermetalika; Fáze Cu

Abstrakt

Prezentovaná práce se zabývá kvantifikací intermetalických fází bohatých na měď v slitině AlSi6Cu(X) s proměnlivým obsahem mědi, modifikované stronciem a při tepelném zpracování vytvrzování s umělým nebo přirozeným stárnutím. Jedná se o proměnné, které se vyskytují v běžné průmyslové praxi. Rychlost tuhnutí, režim tepelného zpracování a další prvky chemického složení slitiny nebyly variovány. Měření mikrotvrdoti posuzovalo stav 27 vyrobených vzorků. Substrukturní TEM analýza charakterizuje stav legování matrice struktury mědi. Měď jako vytvrzující prvek byla identifikována EDX-analýzou. Byly identifikovány významné procesní a materiálové faktory působící na výsledné mechanické vlastnosti slitiny a vyloučeny faktory s minimálním vlivem.

1 ÚVOD

Slévárenské slitiny hliníku na bázi silumínů vytvrditelné mědi mají obsah mědi běžně od 1 do 4%. Jedná se o běžné slitiny pro gravitační odlévání, které jsou obvykle sekundární, tj. obsahují vyšší procento škodlivých prvků, především železo. Měď, tak jako hořčík, je v siluminech precipitující prvek a slouží při tepelném zpracování k zvyšování pevnostních vlastností materiálu odlitku. Při tuhnutí odlitku ve formě se měď vyloučí ve formě intermetalických fází, které nijak nezvyšují mechanické vlastnosti odlitku. V první fázi standardního tepelného zpracování se odlitek zahřívá na teplotu umožňující rozpouštění mědi. Výdrž na teplotě rozpouštění je zásadní, neboť čím je výdrž delší, tím větší objem mědi se rozpustí. Jedná se ale o energeticky náročný proces, a proto se volí se kompromisní doba výdrže. Jakmile je měď rozpouštěná, musí se odlitek prudce zchládit, aby se zabránilo opětovnému vyloučení mědi jako intermetalika. V předložené práci je uvažováno s alternativním způsobem zvýšení mechanických vlastností odlitku – **nepoužívat rozpouštěcí žíhání**. Měď je samovytvrzující prvek a někteří výrobci volí z ekonomických důvodů velmi výhodné přirozené stárnutí. Ekonomicky náročnější je umělé stárnutí, kdy se odlitek opět musí zahřívát na předepsanou teplotu a realizuje se výdrž v úrovni hodin.

S vyšším obsahem mědi stoupá cena slitiny a je tudíž žádoucí nejnižší efektivní koncentrace. Tepelné zpracování je energeticky náročný proces a každé zkrácení procesu, nebo dokonce vypuštění procesu umělého stárnutí poskytuje obrovské finanční přínosy. Modifikace stronciem je metalurgický pochod cílící na zvyšování houževnatosti materiálu, ale stroncium

se často objevuje v intermetalických sloučeninách a proto bylo rovněž v experimentech variováno.

Článek popisuje experiment s 3 proměnnými a výsledky možných materiálových analýz. Cíl je posoudit efekty kombinace faktorů, s kterými se slévárenský provoz běžně setkává.

2 EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE, VÝSLEDKY A JEJICH ANALÝZA

Tabulka 1 popisuje matici experimentu, kdy se variovalo chemické složení slitiny – obsah mědi od 1 do 4 hmotn. %, tavenina se modifikovala stronciem na obsah 140 ppm Sr, resp. se nemodifikovala vůbec a určité vzorky nechaly stárnout přirozeně a zbytek uměle. Vzorky označené AA (artificial aging) jsou zpracované umělým stárnutím při teplotě 180°C po dobu 4 hod., tj. se jedná o tepelné zpracování typu T6. Vzorky označení NA (natural aging) jsou vzorky přirozeně vystárlé 7 měsíců. Celkem vzniklo 27 vzorků. Všechny vzorky byly odlity za shodných podmínek tuhnutí (do ocelových kelímků pro termickou analýzu s zesíleným dnem pro rychlejší odvod tepla vedením) a chemické složení základního kovu, které se obohacovalo mědí, bylo shodné. Na vzorcích se vyhodnocovaly vlastnosti materiálu odebraného z osy vzorku a vzdálenosti 5mm od dna vzorku – v procesu tuhnutí ochlazovaného zesíleným dnem kelímku.

Tab. 1: Přehled proměnných faktorů a identifikace vzorků

Alloy + Cu	Sr content	Číslo vzorky			
		1	2	3	4
AlSi6Cu1	140 ppm Sr	AA	AA	NA	NA
AlSi6Cu2		AA	AA	NA	NA
AlSi6Cu3		AA	NA	-	-
AlSi6Cu4		AA	NA	-	-
Alloy + Cu	Sr content	1	2	3	4
AlSi6Cu1	0 ppm Sr	AA	AA	NA	NA
AlSi6Cu2		AA	AA	NA	NA
AlSi6Cu3		AA	AA	NA	NA
AlSi6Cu4		AA	NA	NA	-

2.1 Měření mikrotvrdosti

Měření mikrotvrdosti α fáze bylo realizované u všech vyrobených vzorků. U každého vzorku bylo změřeno 50 hodnot, přičemž rozptyl naměřených hodnot byl přibližně 12 HV_{0,02}. V tabulce 2 jsou uvedeny průměrné hodnoty pro každý analyzovaný vzorek.

Tab. 2: Průměrné hodnoty HV_{0,02}

Slitina AlSi6Cu1 s 140 ppm Sr				
Označení vzorku	1AA	2AA	3NA	4NA
HV _{0,02}	63	64	54	54
Slitina AlSi6Cu2 s 140 ppm Sr				

Označení vzorku	1AA	2AA	3NA	4NA
HV0,02	69	69	62	62
Slitina AlSi6Cu3 s 140 ppm Sr				
Označení vzorku	1AA	2NA	-	-
HV0,02	78	70	-	-
Slitina AlSi6Cu4 s 140 ppm Sr				
Označení vzorku	1AA	2NA	-	-
HV0,02	81	77	-	-
Slitina AlSi6Cu1 Bez přítomnosti Sr				
Označení vzorku	1AA	2AA	3NA	4NA
HV0,02	64	64	53	53
Slitina AlSi6Cu2 Bez přítomnosti Sr				
Označení vzorku	1AA	2AA	3NA	4NA
HV0,02	69	70	62	62
Slitina AlSi6Cu3 Bez přítomnosti Sr				
Označení vzorku	1AA	2AA	3Na	4Na
HV0,02	77	77	70	70
Slitina AlSi6Cu4 Bez přítomnosti Sr				
Označení vzorku	1AA	2NA	3NA	-
HV0,02	81	73	73	-

Výsledky měření mikrotvrdosti α fáze (matrice) je možné formulovat do následujících bodů:

1. Přítomností **Sr nejsou ovlivněny hodnoty mikrotvrdosti α fáze** (matrice). Není rozdíl v hodnotách této pevnostní vlastnosti mezi vzorky s přítomností a vzorky bez přítomnosti Sr.
2. V souladu s teoretickými zákonitostmi precipitačního zpevnění slitin na bázi Al – Cu, **nejnižší hodnoty zpevnění α fáze** vykazují vzorky **s nejnižším obsahem Cu** tj. vzorky s 1 % Cu, **nejvyšší zpevnění α fáze** je u vzorků **s nejvyšším obsahem Cu**, tj. u vzorků s 4 % Cu.
3. **Vyšší hodnoty mikrotvrdosti α fáze** u vzorků, které byly podrobené umělému stárnutí při 180 °C/4 hodiny, pravděpodobně souvisí s přítomností **GP zón a též Θ' fáze**.
4. **Tepelným zpracováním** umělým stárnutím **nedošlo k výraznému zvýšení pevnostních vlastností α fáze** reprezentovaných hodnotami HV0,02 vůči pevnostním vlastnostem α fáze vzorků, které byly přirozeně vystárnuté - T4.
5. **Efekt zpevnění** tj. procentuální rozdíl mezi hodnotami mikrotvrdosti α fáze vzorků přirozeně vystárnutých (100 %) a vzorků po umělém stárnutí **je závislý jen na obsahu Cu**, není závislý na přítomnosti resp. nepřítomnosti Sr, tabulka 3.

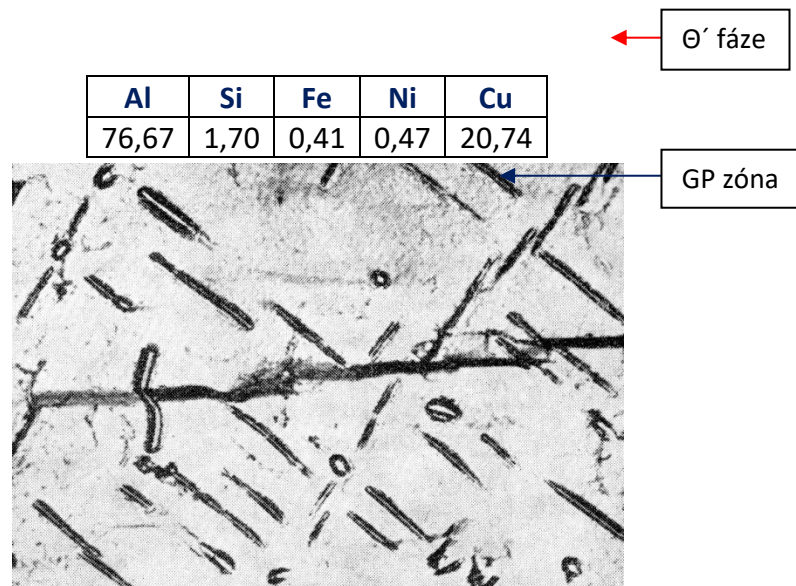
Tab. 3: Efekt zpevnění

Slitina	Efekt zpevnění v %
AlSi6Cu1	≈ 18,4
AlSi6Cu2	≈ 12,2
AlSi6Cu3	≈ 11,7
AlSi6Cu4	≈ 5,6

6. **Efekt zpevnění** je velmi nízký a s rostoucím obsahem Cu se snižuje, což naznačuje neefektivní tepelné zpracování.

2.2 TEM analýzy

Substrukturní analýza byla realizovaná u slitiny AlSi6Cu4, vzorku označeném 1AA s přítomností 140 ppm Sr. Substruktura tohoto vzorku je charakteristická přítomností vyloučené Θ' fáze jehlicovitého tvaru v rovinách $\{100\}_\alpha$ cca 80 % a GP zón cca 20 %, **obr. 1**. Tento charakter substruktury je typický pro rozpadové stádium přesyceného tuhého roztoku α , v systému Al – Cu, při vyšších teplotách při kterých dochází už k transformaci GP zóny v Θ' fázi. Toto rozpadové stádium (s výskytem jak Θ' fáze, tak GP zón) přesyceného tuhého roztoku α při vyšších teplotách zabezpečuje, z hlediska precipitačního zpevnění, maximální pevnostní vlastnosti. Hustota Θ' fáze i GP zón je velmi nízká, což naznačuje nízké legování α fáze Cu.



Obr. 1: Substruktura vorku 1AA, zvětšeno 120.000 x

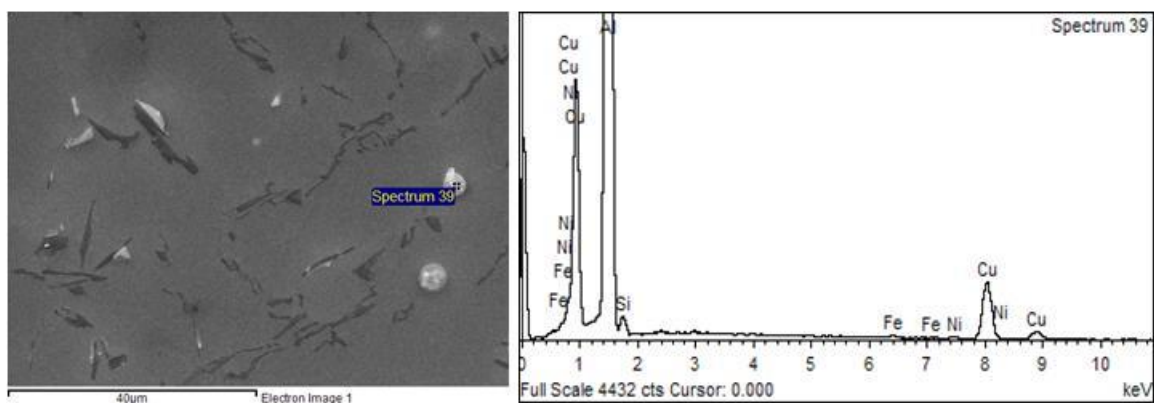
2.3 EDX Analýzy

Pro EDX analýzy bylo použito zařízení INCAx-sight fy Oxford s napojením na SEM – JEOL JSM 7000F. Analýzy vzorků byly realizované v režimu SEI při urychlovacím napětí 15 KV. U každého vzorku bylo realizovaných 40 EDX analýz.

Výsledky EDX analýz je možné formulovat do následujících bodů:

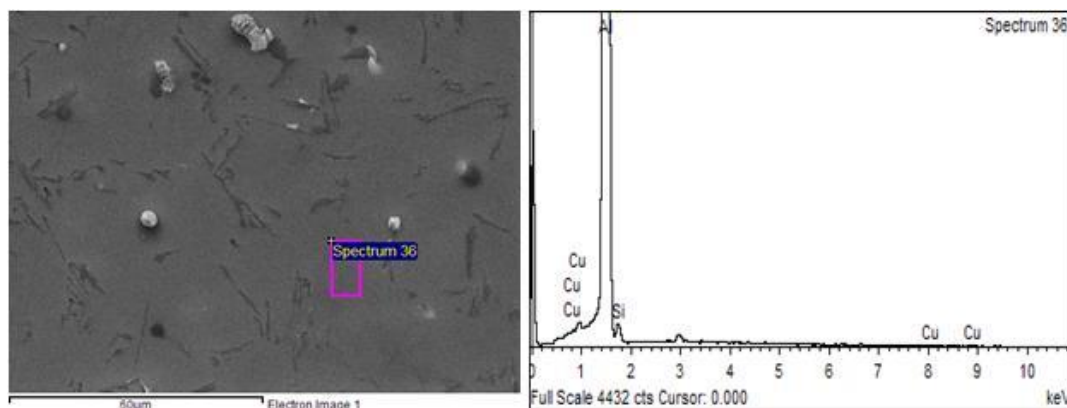
1. V α fázi (matrici) **u všech vzorků jsou přítomny světlé částice nepravidelného tvaru** na bázi intermetalické fáze CuAl_2 . Případný **proces rozpouštěcího žhání by je mohl za určitých podmínek rozpustit.**

2. **α fáze, u všech vzorků, je heterogenně (nerovnoměrně) nalegovaná Cu.** V důsledku toho je rozdílné zpevnění α fáze v rámci dendritické buňky. To vysvětluje **velký rozptyl naměřených hodnot HVO,02.**
3. Ani u jednoho vzorku nedošlo k nalegování α fáze (matrice) legujícím prvkem v množství, kterým byla slitina legovaná. Přestože byly vzorky malé, rychlost ochlazování nebyla dostatečně rychlá.
4. **Na precipitačních procesech, zpevnění α fáze se podílela jen menší část legujícího prvku Cu.**



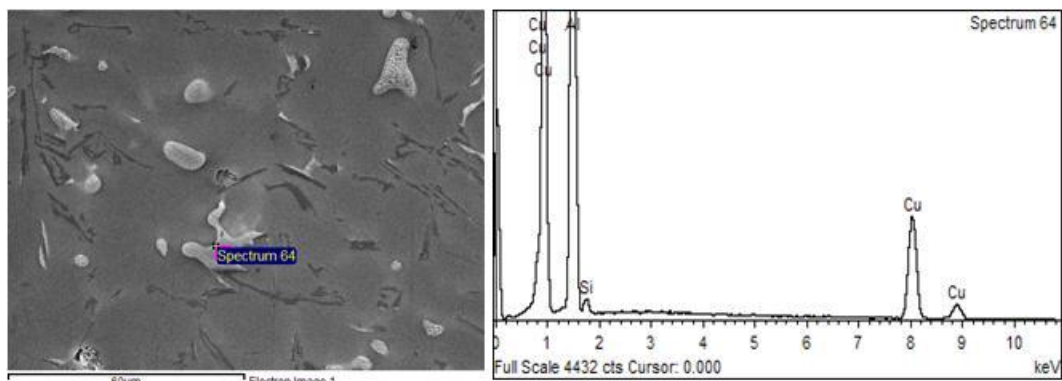
Al	Si	Fe	Ni	Cu
76,67	1,70	0,41	0,47	20,74

Obr. 2: Slitina AlSi6Cu1 s 140 ppm Sr, uměle vystárnutá, EDX vybraných částic, [hmotn. %]



Al	Si	Cu
97,84	1,65	0,51

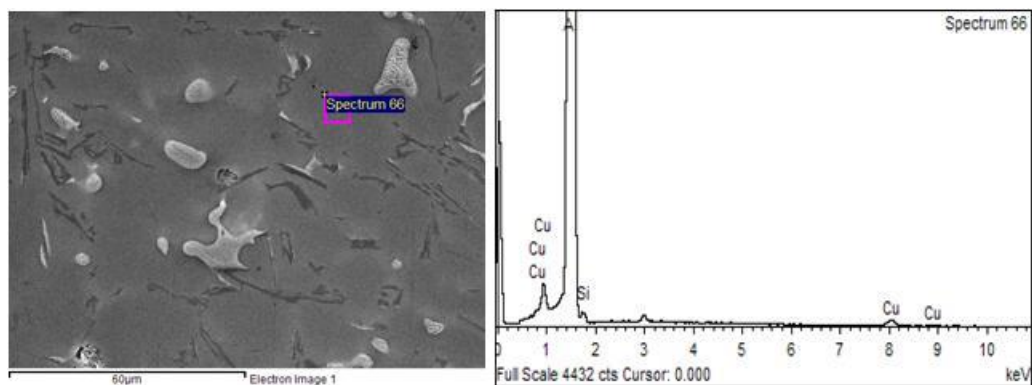
Obr. 3: Slitina AlSi6Cu1 s 140 ppm Sr, uměle vystárnutá, EDX matrice, [hmotn. %]



Al	Si	Cu
54,43	1,63	43,94

Obr. 4: Slitina AlSi6Cu4 s 140 ppm Sr, uměle stárnutá, EDX vybraných částic, [hmotn. %]

Reprezentativní dokumentace EDX bodových i plošných analýz je na obrázcích 2 až 5. V jednotlivých obrázcích jsou výsledky EDX analýzy v K spektru a v hmotnostních procentech. Obrázek 2 dokumentuje přítomnost nepravidelných bílých částic s vysokým obsahem Cu – částice na bázi CuAl₂. Obrázky 3 a 5 dokumentují nízké cca 50% nalegování α fáze legujícím prvkem – Cu. Obrázky 4 a 5 dokumentují enormní množství (nerozpuštěných) bílých částic s vysokým obsahem Cu na bázi CuAl₂.



Al	Si	Cu
96,48	1,21	2,31

Obr. 5: Slitina AlSi6Cu4 s 140 ppm Sr, uměle stárnutá, EDX matrice, [hmotn. %]

Závěry

Tepelné zpracování s využitím umělého stárnutí zdatelně zvyšuje pevnost slitin s nízkým obsahem mědi; tento efekt se snižuje s rostoucím obsahem mědi, v konkrétním případě zpevňující efekt klesá z 19% na 5%, pokud se zvyšuje obsah mědi z 1 na 4%. Zvyšující se obsah mědi zvyšuje vytvrzující efekt alfa-fáze matrice. Pokud se navýší obsah mědi o 3% základního materiálu s 1%, tepelně nezpracovaná slitina se vytvrdí o 28% a uměle stárnutá slitina o 39%. Všechny vzorky, bez ohledu na obsah mědi a přítomnost stroncia, obsahují velké množství nerozpuštěné intermetalické fáze CuAl₂. To je důsledek podmínek tuhnutí odlitku a absence

rozpuštěcího žíhání. Všechny vzorky vykazují vysokou heterogenitu rozpuštěného obsahu mědi v matrici v rámci jedné dendritické buňky, důsledkem čehož jsou i vysoké rozptyly hodnot HV_{0,02} – dendritické buňky jsou vytvrzeny heterogenně. Obsah rozpuštěné mědi v α fázi je jen cca 50% z množství tohoto legujícího prvku. Z toho jasně vyplývá obrovský potenciál tepelného zpracování, kdyby se podařilo rozpustit většinu mědi v případě tepelného zpracování s rozpouštěcím žíháním. Stroncium neovlivňuje mikrotvrdost alfa-fáze. U odlitků je nutné zároveň dbát i na dostatečnou rychlost ochlazování ve všech oblastech odlitku, kde jsou maximální možné mechanické vlastnosti materiálu očekávány. Samozřejmě na mechanické vlastnosti materiálu odlévaných siluminů působí řada dalších faktorů, např. morfologie intermetalických fází železa, obsah, velikost a morfologie nečistot a charakter porosity.

LITERATURA

- [1] BÄCKERUD, L., CHAI, G. AND TAMMINEN, J. *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys*, 2. vydání, AFS/SKANALUMINIUM, Oslo (1986).
- [2] CACERES, C.H., DJURDJEVIC, M.B., STOCKWELL, T. J. AND SOKOLOWSKI, J. H. The Effect of Cu Content on the Level of Microporosity in Al-Si-Cu-Mg Casting Alloys, *Scripta Materialia*, roč. 40, 1999, s. 631-637.
- [3] DJURDJEVIC, M., STOCKWELL, T. AND SOKOLOWSKI, J. The Effect of Strontium on the Microstructure of the Aluminum-Si and Aluminum-Cu Eutectics in the 319 Aluminum Alloy, *International Journal of Cast Metals Research*, No. 12, 1999, s. 67-73.
- [4] DOTY, H.W., SAMUEL, A.M., SAMUEL, F.H. Factors Controlling the Type and Morphology of Cu-Containing Phases in the 319 Aluminum Alloy, *100th AFS Casting Congress*, Philadelphia, USA, 20-23.4.1996, s. 1-30.
- [5] KIERKUS, W.T. , SOKOLOWSKI, J.H. Recent Advances in Cooling Curve Analysis: A New Method of Determining the 'Base Line' Equation, *AFS Transactions* (1999).
- [6] ARGYROPOULOS, S., GLOSSET, B., GRUZLESKI J., OGER H. The Quantitative Control of Modification in Al-Si Foundry Alloys Using a Thermal Analysis Technique, *AFS Transaction 27*, 1983, s. 351-358.
- [7] SIGWORTH, G. K. Theoretical and Practical Aspect of the Modification of Al-Si Alloys, *AFS Transaction 66*, 1983, s. 7-16.
- [8] WANG, L., SHIVKUMAR S. Strontium Modification of Aluminum Alloy Casting in the Expendable Pattern Casting Process, *Journal of Material Science*, 1995, 30, s. 1584-1594.
- [9] GARAT, M., LASLAZ, G., JACOB, S., MEYER P. State of the Art Use of Sb, Na and Sr Modified Al-Si Casting Alloys, *AFS Transaction 146*, 1992, s. 821-832.
- [10] APELIAN, D., SIGWORTH, G.K., WAHLER K.R. Assessment of Grain Refinement and Modification of Al-Si Foundry Alloys by Thermal Analysis, *AFS Transaction 161*, 1984, s. 297-307.
- [11] CROSSLEY P.B., MONDOLFO, L.F. The Modification of Aluminum Silicon Alloys, *Modern Casting*, roč. 49, 1966, s. 53-64.
- [12] GRZINČIČ, M., LUKÁČ, I. Optimization of the Solution Annealing Treatment of the AlSi10Mg(Cu) alloy. *Manufacturing Technology*, 2013, roč. 13, č. 4, s. 455-458.

[13] GRZINČIČ, M., LUKÁČ, I. Identification of Intermetallic Phases in the Alloy AlSi6Cu4, *Manufacturing Technology*, 2014, roč. 14, č. 2, s. 160-166.