

Anvendelse af strontium som forædlingsmiddel

Uffe Andersen
Teknologisk Institut

Abstract:

This paper investigates the effect of strontium in eutectic and hypo-eutectic aluminium-silicium alloys for casting.

Formålet med dette indlæg er at afdække, under hvilke forhold strontium virker som forædlingsmiddel i eutektiske og under-eutektiske aluminiumsilicium støbelegeringer.

Indledning

Virkningen af strontium som forædlingsmiddel er historien om den århusianer, der af en bilist blev bedt om at kontrollere, om blinklyset virkede, og han svarede: "Det virker", "Det virker ikke", "Det virker", "Det virker ikke" . . .

Forædling af eutektiske og under-eutektiske Al-Si-legeringer gennemføres for at forbedre disse legeringers mekaniske egenskaber udtrykt ved styrke og sejhed, samt for at forbedre støbeegenskaberne dvs. undgå interkrystallinske sugninger, der viser sig i støbegodsets overflader.

Den forædlede struktur blev første gang omtalt i 1911 af J. Frilley, 1. Han gennemførte forsøg med fremstilling af Al-Si-legeringer ved smelteelektrolyse ud fra ler og kvartssand iblandet kryolit. Det udvundne metal indeholdt små mængder natrium, som stammede fra det delvist nedbrudte kryolit.

I 1921 opnåede A. Pacz, 2, samme resultat ved at behandle en under-eutektisk Al-Si-legering med alkali-fluoridsalte før udstøbning.

Forædlingsteknikken blev hurtigt udbredt, idet industrien erkendte, at en øget anvendelse af de let støbelige nær og under-eutektiske Al-Si-legeringer var betinget af en forbedring af de mekaniske egenskaber.

Disse egenskaber er påvirket af siliciumfasernes form og kan derfor ændres, når siliciumfaserne ændrer form. Ved forædlingsteknikken undertrykkes den primære udskilning af silicium samtidig med, at den eutektisk størknede silicium ændrer form.

2. Størkning af eutektiske og under-eutektiske Al-Si-legeringer.

I praksis størkner den eutektiske legering under dannelse af dendrittisk primær Al og af kantede (facetterede) Si-korn, der er omgivet af et mere eller mindre grovlamellar Al-Si-eutektikum.

Strukturen er typisk for systemer bestående af metal - ikke metal (Al-Si) med den facetterede vækst af den ikke metalliske bestanddel.

Al-Si-legeringer med undereutektisk sammensætning ($\text{Si}\% < 11,7\%$) størkner efter samme system, idet forholdet mellem den relative andel af dendrittisk primær aluminium og Al-Si eutektikum dog ændres. Afstanden mellem lamellerne i den eutektisk størknede fase afhænger af kimdannelseshastigheden og af mulighederne for diffusion og dermed afkølingshastigheden under størkningen.

Tilsættes små mængder af enten Na eller Sr i størrelsesordenen 0,03% til eutektisk eller undereutektisk Al-Sismelte, ændres formen af det eutektisk størknede Si. Fremstilles slib af størknede prøver fra en behandlet og en ubehandlet smelte, ses det, at Si-fasen i den behandlede prøve er udfældet i en finfaset struktur. En dybdeætsning af prøverne med 25% saltsyre, viser i scanning-elektronmikroskop, at der ikke er tale om en egentlig kornforfining, men om en hel anden strukturopbygning af den udfældede siliciumfase.

Ved den Na - eller Sr-behandlede prøve er Si ikke udfældet i nåle eller kantede korn, men i en korallignende opbygning. Se billederne fig. 1, 2, 3 og 4.



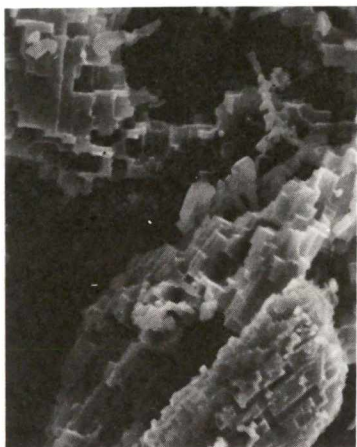
100 x

Fig. 1. Umodificeret, ætset med 0,5% HF. DS 4261



100 x

Fig. 2. Modificeret med 0,04% Sr, ætset med 0,5% HF. DS 4261



2000 x, SEM-foto

Fig. 3. Umodificeret.
Dybdeætset med
25% HCl i 15 min.
Legering 4261.



2000 x, SEM-foto

Fig. 4. Modificeret med
0,05% Sr.
Dybdeætset med
25% HCl i 15 min.
Legering DS 4261.

Billederne viser tydeligt, at der er tale om en modificering og ikke kun en kornforfining.

Tilsættes i stedet 0,1-0,3% Sb til smelten, udfældes et finlamellar eutektikum. Her er altså ikke tale om en modificering, men alligevel giver Sb en klar kvalitetsforbedring som følge af den finlamellare struktur. (Når Sb kun har fundet begrænset anvendelse, skyldes det dets giftighed, som betyder, at det ikke må anvendes til emner, der kommer i berøring med fødevarer).

Fig. 5 viser de forskellige strukturers indflydelse på de mekaniske egenskaber i en kokillestøbt G-AlSi7Mg (svarer til leg. DS 4244) ifølge 3.

LEG. 4244		Mekaniske egenskaber					
Behandlet med	Eutektisk Si-form	0,2 spænding N/mm ²	Trækstyrke N/mm ²	Forlængelse %(A ₅)	Varmebehandlet 10h/540°C + 6h/160°C		
					0,2-spænding N/mm ²	Trækstyrke N/mm ²	Forlængelse %(A ₅)
Ingen	Nålet	82	180	6,8	228	304	11,8
Na-forædlet	Koral	85	195	16,4	213	292	15,1
Sr-forædlet	Koral	87	196	15,9	226	301	14,4
Sb	fin lamellar	89	201	11,9	211	293	16,5

Fig. 5 Mekaniske egenskaber af kokillestøbte prøvestænger i G-AlSi7Mg (4244).

3. Forædlingsmidler

En række grundstoffer har været undersøgt for deres egenskab som forædlingsmiddel, hvor specielt grundstofferne i gruppe Ia og IIa i det periodiske system samt La i gruppe IIb har vist sådanne egenskaber, fig. 6.

Ia			
H			
		IIa	
Li		Be	
Na		Mg	
		IIIb	
K		Ca	Sc
Rb		Sr	Y
Cs		Ba	La

Fig. 6.

Grundstofferne i de skraverede felter har alle bevirket en forædling af Al-Si-eutektikumet.

Resultater fra forsøg, 4, har vist, at kun grundstoffer, som danner forbindelser med P er virksomme som forædlingsmidler, og af disse er det kun Na og Sr, der har vist sig interessante for en industriel anvendelse.

Tilstedeværelse af P og Sb i en smelte, der skal forædles, bevirker et større forbrug af forædlingsmiddel for at opnå en forædlingsseffekt. P danner forbindelse med AlP, der virker som kim for en primær Si udfældelsen, hvorved Si udfældes tidligt i størkningsforløbet og får en kantet vækst. Sb danner forbindelsen AlSb, der fremmer den finlamellar Si udfældelse. Tilsættes Na eller Sr reagerer disse med henholdsvis P og Sb. Se figurerne 8 og 9.

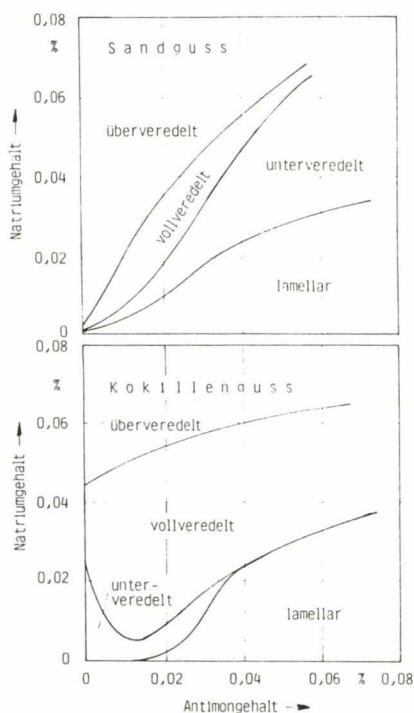


Fig. 7. Vekselvirkning mellem Na og Sb, leg. 4261

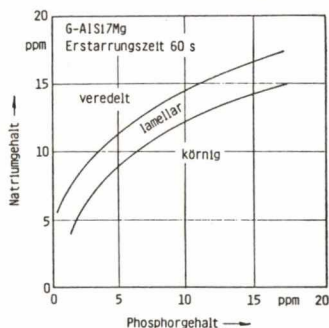


Fig. 8. Vekselvirkning mellem Na og P, leg. 4244.

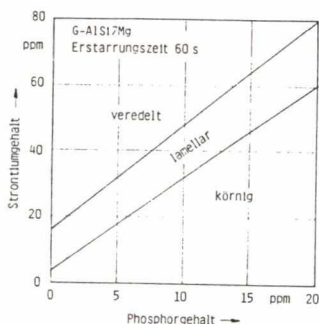


Fig. 9. Vekselvirkning mellem Sr og P. Leg. 4244. Størknings-tid 60 sekunder.

Sb danner forbindelsen Mg_2Sb_2Sr med massefylde 4,2, som bundfældes i smelten. En smelte, der indeholder 0,1 Sb forbruger 0,04% Sr, og 0,05% Sb forbruger 0,02% Sr, til dannelse af Mg_2Sb_2Sr . Na-Sr-Sb danner ligeledes en tung forbindelse, der bundfældes i smelten og forårsager en umodificeret struktur.

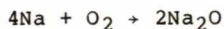
5. Natrium som forædlingsmiddel

Karakteristiske data for Na

Na-smeltepunkt $97,7^{\circ}\text{C}$

Na-kogepunkt 883°C

Dannelsesenthalpi $\Delta G_{\text{Na}} = -562 \text{ kJ}$ ved 730°C for reaktionen



Dannelsesenthalpi $\Delta G_{\text{NaCl}} = -315,7 \text{ kJ}$ ved 730°C for reaktionen
 $\text{Na} + 1/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$.

5.1 Nødvendig tilsætningsmængde af Na

Opløseligheden af Na i Al og Al-Si-smelter er undersøgt af C. E. Ransley og H. Ninfeld. 5.

Deres resultater fremgår af fig. 10 og 11.

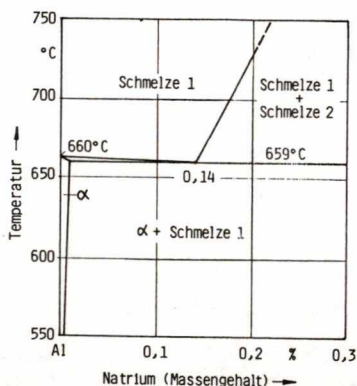


Fig. 10. Opløselighed af Na i Al.

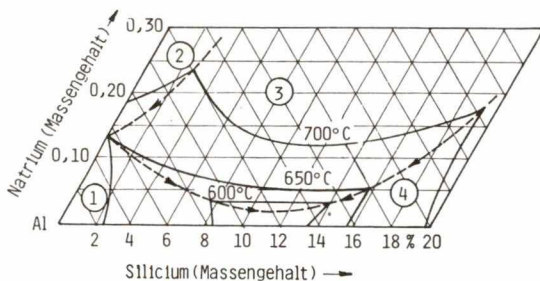


Fig. 11. Faseligevægte i systemet Al-Na-Si.

Felt 1: smelte i kontakt med fast Al.

Felt 2: smelte i kontakt med flydende ren Na.

Felt 3: smelte i kontakt med forbindelsen AlNaSi.

Felt 4: smelte i kontakt med fast Si.

Opløseligheden af Na er i AlSi-legeringer meget ringe. Ved Na-indhold over 200 ppm dannes en ternærforbindelse af typen AlNaSi.

For at opnå en forædlet struktur skal der tilsættes mellem 50 ppm og 200 ppm Na under forudsætning af, at P ikke er til stede i legeringen, se fig. 12.

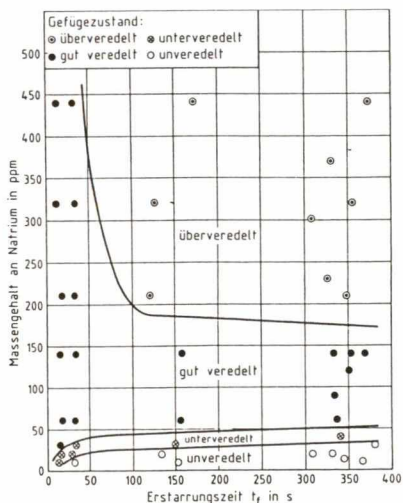


Fig. 12. Størkningstidens og Na-indholdets betydning for forædlingsgraden.

Tilsættes mere end 200 ppm Na, bliver strukturen overforædlet med dårlige mekaniske egenskaber som resultat, undtagen ved meget hurtige afkølingshastigheder.

Årsagen til de dårlige mekaniske egenskaber forklares med, at der dannes en fase bestående af Al-Na-Si. Denne forbindelse virker kimdannende for Si udfældelsen, hvorved det eutektiske Si udfældes tidligt og vokser sig grovkornet, mens restsmelten bliver Si-fattig. Derved fremkommer den struktur, der er kendt som overforædlingsåre.

Ved hurtig størkning, størkningstider under 50 sec., se fig. 12, er området med overforædling afsnøret.

Årsagen til dette er formentlig, at Si ikke kan nå at vokse til store krystaller, da diffusionshastigheden er lav i forhold til krystallisationstiden, og resultatet bliver en forædlet struktur.

I dette tilfælde er forædlingen betinget af termiske forhold og næsten uafhængig af smeltens metallurgiske forhold.

6. Strontium som forædlingsmiddel

Karakteristiske data for Sr:

Sr-smeltepunkt	757°C
Sr-kogepunkt	1366°C

Dannelsesentalpi $\Delta G_{\text{SrO}} = -1011 \text{ kJ}$ ved 730°C for reaktionen $2\text{Sr} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SrO}$

Dannelsesentalpi $\Delta G_{\text{SrCl}} = -334,3 \text{ kJ}$ ved 730°C for reaktionen $1/2 \text{ Sr} + 1/2 \text{ Cl}_2 \rightarrow 1/2 \text{ SrCl}_2$

6.1 Sr-tilsætningsmidler

Sr kan tilsættes Al-Si-smelter i form af salte (SrCl_2 , SrF_2 eller SrBr_2), som saltblandinger ($\text{SrCl}_2 + \text{MgCl}_2$ eller $\text{SrCl}_2 + \text{SrF}_2$) og endelig som Sr-holdige forlegeringer (AlSr_3 , AlSr_{10} , $\text{AlSi}_{15}\text{Sr}_{10}$ eller AlSr_{90}).

Mest anvendt er Sr forlegeringer.

6.2 Opløselighed af Sr i Al

Fasediagrammet for systemet Al-Sr er blevet bestemt af B. P. Birrilev med flere i 1974, 6, og af Kertisz med flere i 1978, Desværre med en dårlig overensstemmelse. Begge kilder angiver dog, at der findes en forbindelse Al_4Sr , som smelter ved ca. 1000°C, derudover findes der et eutektikum med 88% Sr ved 560°C, og endnu et eutektikum med ca. 4% Sr ved 650°C, se fig. 13, tilstandsdiagram system Al-Sr.

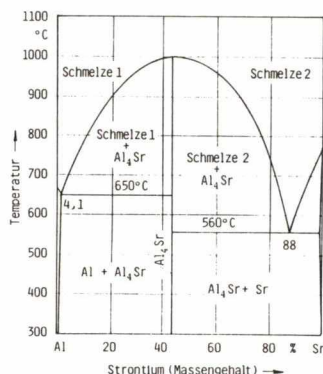


Fig. 13. Tilstandsdiagram Al-Sr.

I litteraturen er der kun meget få oplysninger om de ternære forbindelser af AlSiSr typen. En sammenligning af liquidustemperaturen for forlegeringerne AlSi15Sr10 og AlSr10 viser en T_{Liq} på 875°C for AlSi15Sr10 og 790°C for AlSr10.

Dette forhold bevirker, at det må forventes, at den Si-holdige forlegering er tungere opløselig end forlegeringer uden Si i temperaturområdet 730–760°C. Dette temperaturinterval er under praktiske støberiforhold interessant.

6.3 Tilsætningsmængde af Sr som forædlingsmiddel

I litteraturen findes en lang række anbefalinger af Sr-tilsætning for at opnå en fuldt forædlet struktur. Tages der udgangspunkt i den gennemgængede litteratur, er det gennemgængende interval fra 0,015% til 0,045% Sr for at opnå en fuldt forædlet struktur, og overforædling er ikke noget, man taler om, med kun et par enkelte undtagelser. Ifølge 7 giver op til 0,061% Sr ingen tegn på overforædling; men ved tilsætning af 0,12% Sr til en AlSi13 legering blev der konstateret dannelse af kantede SrSi_2 krystaller og ligeledes ved 0,2% Sr tilsat en AlSi9 legering. De kantede krystallers sammensætning var i dette tilfælde Al_2SrSi_2 .

8 har gennem sine forsøg fundet en fuld forædling i området 0,005–0,01% Sr og en overforædling ved tilsætning af 0,02% Sr til en G-AlSi7Mg, se fig. 14.

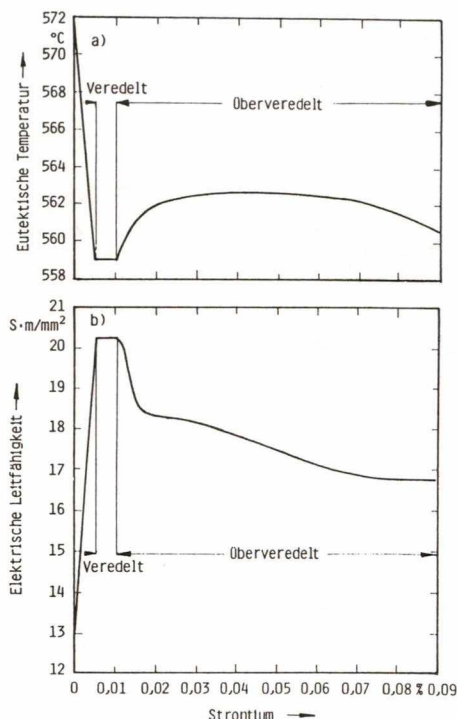


Fig. 14. Forædlingsgrad i en G-AlSi7Mg ved forskellige indhold af Sr. Forædlingsgraden målt i fig. a ved den eutektiske temperatur og i fig. b ved en elektriske ledningsevne.

En forøgelse af Sr-indholdet ud over det nødvendige vil gøre smelten mere gasfølsom på grund af Sr's store affinitet til ilt.

Når Sr er opløst i smelten ca. 10 til 20 minutter efter tilsætningstidspunktet, vil Sr brænde bort efter en eksponentialfunktion. Restindholdet af Sr til tiden t kan beregnes af følgende ligning: $Sr = Sr_0 \exp(-K \cdot t^0/v)$, hvor:

- S_r er koncentrationen af strontium i smelten til tiden t
- S_{r0} er begyndelseskonzentrationen til tiden $t = 0$
- $\exp$ er exponentialfunktionen e
- $-K$ er en konstant, som er temperaturafhængig
- O og V er henholdsvis overflade og volumen på smelten
- t er tiden i timer

For en 30 kg digel med smelte ved 730°C er $K \cdot O/V$ beregnet $0,03 \text{ time}^{-1}$.

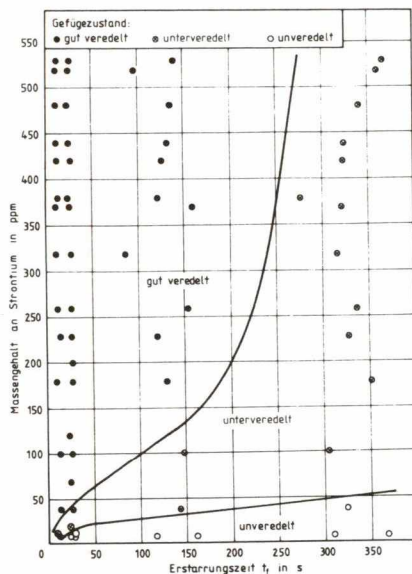


Fig. 14. Forædlingsgraf for legeringen G-AlSi10,5 som funktion af størkningstid og Sr-indhold ifølge 9.

Sammenligning af forædlingsgrafer for legeringen G-AlSi10 forædlet med Na (fig. 12) og med Sr (fig. 14) kan følgende udledes:

I området 60-160 ppm Na er forædlingseffekten næsten uafhængig af størkningstiden (fig. 12). Denne egenskab er god, idet der kan forventes en fuld forædling i alle tværsnit af støbegods med store godstykkelsesvariationer.

Af Sr-diagrammet kan udledes, at Sr i sig selv har en begrænset forædlingseffekt. Ved størkningstider over 300 sek. (5 min.) er Sr uanvendeligt og skal diagrammet, fig. 6.3.2, tages helt bogstaveligt, må det siges, at det sikre område ligger inden for grænserne max. 150 sek. størkningstid og min. 150 ppm Sr.

Man bør bemærke, at der ikke er vist noget overforædlingsområde på fig. 14.

7. Sr-forlegeringers opløsningstid

B.M. Closset og S. Kitaoka, 10, har undersøgt opløseligheden af 3 Sr-forlegeringer i en G-AlSi7Mg-legering. Forlegeringerne var af typerne AlSi14Sr10, AlSr10 og AlSr90.

Tafel 1. Zusammensetzung der verwendeten G-AlSi7Mg-Legierung

Massengehalte in %									
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti	B	Al
7,25	0,10	0,013	0,008	0,30	0,004	0,028	0,095	-	Rest

Tafel 2. Zusammensetzung der Strontium-Veredelungslegierungen

Element	Vorlegierung A (ternär) AlSi14Sr10	Vorlegierung B (binär) AlSr10	Legierung C (binär) AlSr90
Sr	9,0 bis 11,0	9,0 bis 11,0	88 bis 92
Si	12,0 bis 18,0	0,2	-
Fe	1,5	0,3	0,2
Ba	0,5	0,10	0,7
Ca	0,2	0,03	0,2
Mn	0,1	-	-
Ti	0,1	-	-
Na	0,05	-	-
Zr	0,1	-	-
P	0,01	0,01	0,0005
Mg	-	-	0,2
N	-	-	0,5
Andere	je 0,05	je 0,05	0,5

Fig. 15. Sammensætning af den anvendte G-AlSi7Mg Al-legering og henholdsvis de 3 Sr-forlegeringer mærket A, B og C

Resultaterne er gengivet i fig. 16, 17 og 18.

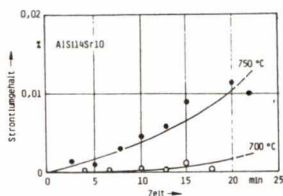


Fig. 16
 Legering AlSi14Sr10's
 opløselighed ved henholdsvis
 700°C og 750°C i et 25 min.
 tidsinterval. Faserne i den-
 ne forlegering består af Al,
 Si og $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$.

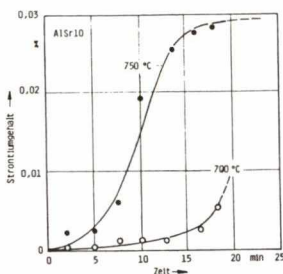


Fig. 17
 Legering AlSr10's
 opløselighed ved henholdsvis
 700°C og 750°C i et 25 min.
 tidsinterval. Faserne i den-
 ne forlegering består af
 Al + Al_4Sr .

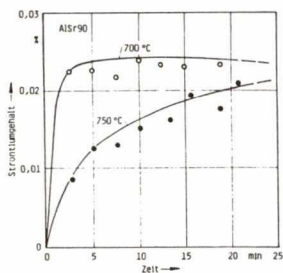


Fig. 18
 Legering AlSr90's
 opløselighed ved henholdsvis
 700°C og 750°C i et 25 min.
 tidsinterval. Faserne i den-
 ne forlegering består af Sr
 og AlSr.

Resultatet af disse forsøg viser, at forlegeringen AlSr10 er bedst egnet, men smeltens temperatur skal være mindst 750°C for at få forlegeringen opløst i løbet af ca. 25 min.

Det skal nævnes, at ved forlegeringen AlSr90 optræder en exotermisk reaktion ved 700°C, hvorved opløsningen forløber stærkere end ved 750°C. Men sammenlignet med AlSr10 frigøres der kun ca. 0,022% Sr af AlSr90 mod næsten 0,03% Sr fra AlSr10.

Konklusionen af disse forsøg er at

- forlegeringen 10% Sr-90% Al bør kun anvendes ved temperaturer over 725°C
- forlegeringen 10% Sr-14% Si-76% Al bør kun anvendes ved temperaturer over 755°C
- forlegeringen 90% Sr-10% Al bør kun anvendes ved temperaturer under 720°C

11. Smeltebehandling ved anvendelse af Sr

B.M. Closset med flere 10 har gennemført smeltebehandlingsforsøg på en G-AlSi7Mg-støbelegering med følgende sammensætning: 7,1% Si, 0,2% Fe, 0,35% Mg, 0,14% Ti, rest Al. Som forædlingsvirkemiddel anvendte de følgende forlegeringstyper

A: AlSi14Sr10

B: AlSr10

C: AlSr90

Der blev tilsat 0,04% Sr til alle smelter. Som afgangsmiddel anvendte de Hexachlorethantabletter C_2Cl_6 og som afdækningsmiddel en saltblanding bestående af (NaCl + KCl + Na_2SiF_6).

Smeltebehandlingen blev gennemført i 5 varianter for hver forlegeringstype, se tabel fig. 19.

Behandling				
1	2	3	4	5
Afgasning	Sr-tilsætning	Afdækning	Afgasning	Afgasning
Afdækning	Afgasning	Sr-tilsætning	Afdækning	Sr-tilsætning
Sr-tilsætning	Afdækning	Afgasning	Sr-tilsætning	Afdækning
Holdetid 40 min.	Holdetid 40 min.	Afdækning	Afgasning	Holdetid 40 min.
Støbning 720°C	Støbning 720°C	Holdetid 40 min.	Holdetid 40 min.	Støbning 720°C
		Støbning 720°C	Støbning 720°C	

Fig. 19. Smeltebehandling i de 5 varianter, der blev anvendt for hver af de 3 forlegeringer.

Afbranden af Sr som følge af de forskellige behandlingsvarianter fremgår af tabel fig. 20. Som det kan aflæses, forsvinder en meget stor del af Sr ved varianterne 2 og 3, hvor hele afgangningen foregår efter Sr-tilsætningen.

Sr-forlegeringstype	Smeltebehandling	Sr-indhold efter smeltebehandling %
A	1	0,017
	2	0,010
	3	0,0085
	4	0,014
	5	0,016
B	1	0,019
	2	0,0045
	3	0,009
	4	0,015
	5	0,012
C	1	0,017
	2	0,010
	3	0,009
	4	0,015
	5	0,017

Tabel, fig. 20. Sr-indhold som funktion af smeltebehandlingsvariant. Der blev tilsat 0,04% Sr til smelten.

Ved variant 4 forsvinder også en del Sr, men noget mindre end ved 2 og 3. Her afgasses både før og efter Sr-tilsætningen.

Mindst forsvinder ved variant 1, hvor Sr ikke kommer i kontakt med Cl_2 hverken ved afgasning eller ved afdækning.

Figurerne 21 og 22 og 23 viser konsekvenser af de 5 varianter på massefylde, brintindhold, trækbrudstyrke, 0,2-grænse og brudforlængelse.

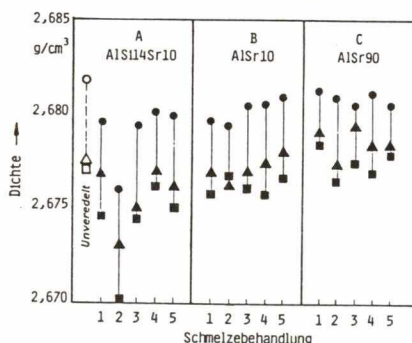


Fig. 21. Massefylde som funktion af den valgte smeltebehandlingsvariant for de tre forskellige forlegeringer samt for en uforædlet prøve. Ved tre forskellige afkøling hastigheder angivet ved henholdsvis $\circ$ Δ $\square$.

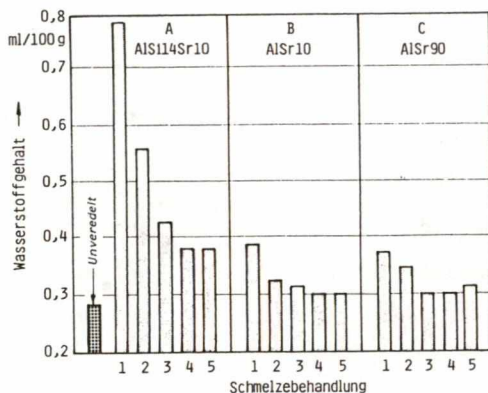


Fig. 22. Brintoptagelse som funktion af smeltebehandlingsvarianten for de tre anvendte forlegeringer samt for en tilsvarende uforædlet prøve.

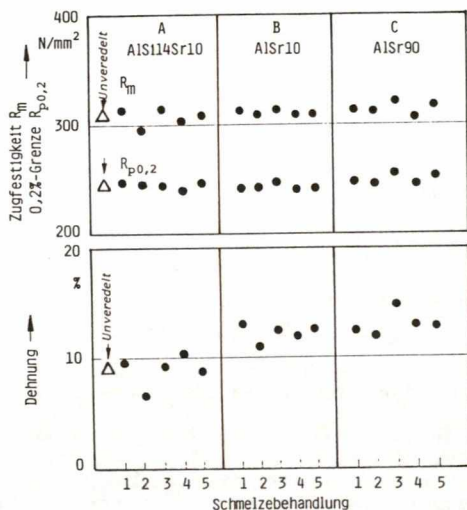


Fig. 23. De 5 smeltebehandlingsvarianters indflydelse på de mekaniske egenskaber ved de tre forlegeringer samt for en uforædlet prøve.

Betragtes de 3 figurer 21, 22 og 23, og sammenlignes egenskaberne inden for de enkelte smeltebehandlingsvarianter, er der ikke i alle tilfælde en helt logisk overensstemmelse.

Fig. 21. Den uforædlede prøve har størst massefylde, dvs. mængden af porøsiteter er mindst. Sammenholdes dette med samme prøve i fig. 22, ses, at gasindholdet også er mindst. Helt i overensstemmelse med teorien; men med mikrosugninger kunne der man nok forvente flest i den uforædlede og ingen eller færre i de forædlede.

Betragtes forlegering A smeltebehandlingsvariant 1 (fig. 21 og 22) konstateres det højeste gasindhold, men ikke den mindste massefylde, hvilket ellers kunne forventes.

Mere generelle betragtninger af de enkelte figurer viser:

Fig. 22, at gasindholdet falder fra smeltebehandlingsvariation 1 til 5. Variation 1 må betragtes som uinteressant på grund af det store gasindhold.

Fig. 21, at smeltebehandling 2 og 3 er uinteressante ud fra et synspunkt om langtidsforædling, idet Sr-indholdet efter 40 min. er kritisk lavt.

Fig. 23, at de mekaniske egenskaber er dårligst for smeltebehandlingsvariant 2, formentlig fordi forædlingseffekten er klinget ud og gasindholdet relativt højt.

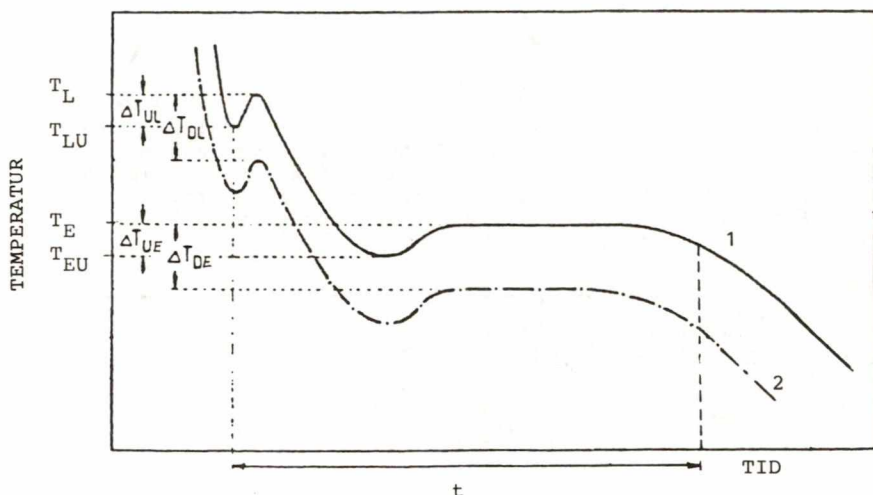
Tilbage er variant 4 og 5, hvoraf 5 er den enkleste og billigste, idet den omfatter:

- Afgasning
- Sr-tilsætning
- Afdækning
- Holdetid 40 min.
- Støbning

12. Overvågning af Sr's forædlingsvirkning ved anvendelse af termisk analyse

Den termiske analyse har gennem nogen tid været anvendt til forædlingskontrol ved brug af Na som virkemiddel.

Princippet ved den termiske analyse er, at størkningsforløbet af en lille prøve på ca. 35 cm³ smelte bestemmes ved samtidig at måle temperatur og tid. Temperaturtidkurverne optegnes med en skraver, hvorved der fremkommer et kurveforløb, der i princippet er vist på fig. 24. De to kurver på figuren kunne repræsentere samme smelte i tilstanden 1.-uforædlet, og 2.-forædlet.



Definitioner vedr. termisk analyse i et tofasesystem.

T_L = Liquidus temperatur

T_{LU} = Liquidus underafkølingstemperatur

T_E = Eutektisk temperatur

T_{EU} = Eutektisk underafkølingstemperatur

Underafkøling: $\Delta T_{UL} = T_L - T_{LU}$, $\Delta T_{UE} = T_E - T_{EU}$

Depression: $\Delta T_{DL} = T_{L1} - T_{L2}$, $\Delta T_{DE} = T_{E1} - T_{E2}$

t = størkningstid

Fig. 24.

Grunden til, at teknikken kan anvendes, når Na bruges som virkemiddel, er, at tilsætning af Na sænker den eutektiske størkningstemperatur T_E op til 13°C , ΔT_{DE} (eutektisk depression).

Når ΔT_{DE} er større end $7-8^\circ\text{K}$ som følge af Na-tilsætning, er smelten fuldt modificeret.

Ved brug af Sr som virkemiddel kan teknikken ikke umiddelbart anvendes. Det skyldes, at Sr i sig selv giver en lille depression, ΔT_{DE} , og at Sr vekselvirker på ΔT_{DE} med andre grundstoffer og med afkølingshastigheden.

Der er en del uenighed angående virkningen på den eutektiske temperatur for forskellige legeringselementer og tilsætningsstoffer. Uenigheden er ikke så meget om, i hvilken retning temperaturen ændres som om, hvor stor ændringen er.

P.C. Borbe 11 har gennemført forsøg med termisk analyse på en G- AlSi10,5 legering med følgende sammensætning:

%Si 10,3, %Fe 0,1, %Ca 0,006, %Mn 0,001, %Mg 0,01, %Zn 0,02 og %Ti 0,01. Denne legering blev tilsat 0,059% Sr og udstøbt prøvesæt under 4 forskellige afkølingsforhold med fast tidsinterval, indtil alt Sr var brændt bort. For hver udstøbing målttes liquidustemperaturen og den eutektiske størkningstemperatur, og der blev foretaget mikroskopering på prøverne til bedømmelse af forædlingsgraden. Resultaterne af forsøgene er gengivet i fig. 25 og 26.

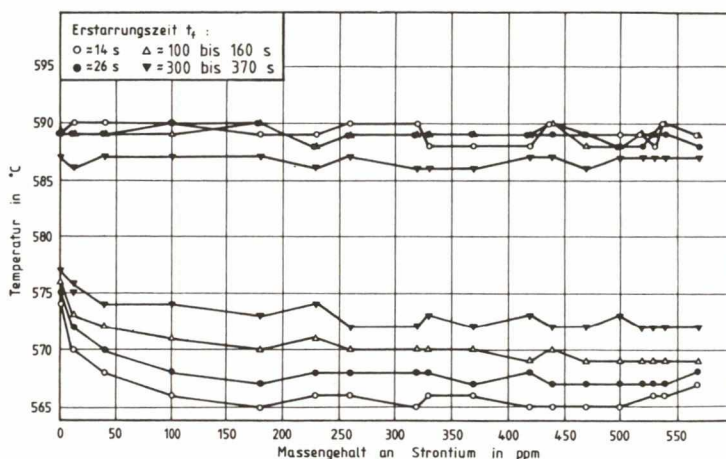


Fig. 25. Liquidus- og eutektisk størkningstemperatur som funktion af Sr-indhold under 4 forskellige afkølingsforhold. Støbetemperatur 750°C.

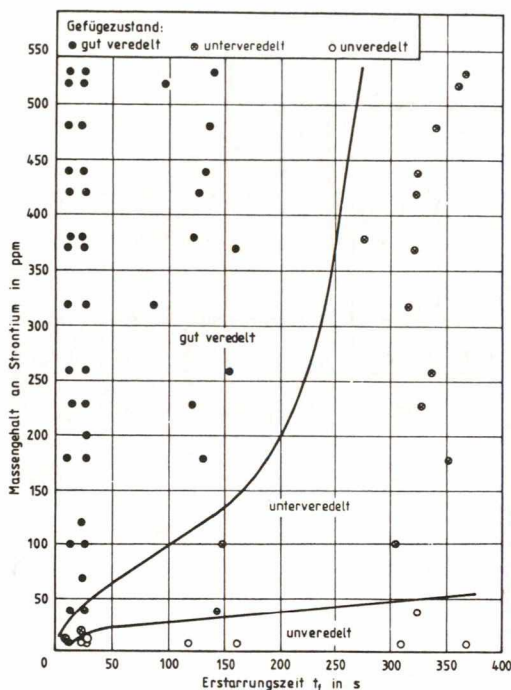


Fig. 26. Forædlingsgrad som funktion af størkningstid og Sr-indhold for legeringen G-AlSi10,5. Støbetemperatur 750°C. Temperatur på støbeform 20°C.

13. Bestemmelse af metallurgisk og termisk depression af den eutektiske størkningstemperatur ved hjælp af termisk analyse

Det forhold, at der i den relevante litteratur dels er rapporteret om store forskelle i den depression, der er opnået ved tilsætning af Sr, fra 2 til 8°C, og at der dels er opnået svingende resultater i forædlingseffekten på samme emne støbt i kokille af samme smelte, førte til en hypotese om, at Sr kun er virksomt som forædlingsmiddel under forcerede afkølingsforhold, og at Sr vekselvirker med afkølingshastigheden på depressionen af den eutektiske størkningstemperatur.

For at få denne hypotese bekræftet blev der dels udført en forsøgsrække og dels blev resultaterne fra P. C. Borpes forsøg analyseret.

Resultaterne fra disse forsøg med termisk analyse fremgår af tabel 2.

	Sr indhold i %	Solidustemperatur ved forskellige Sr-indhold og forskellige krystallations tider målt i sekunder			
		370-300 A	160-100 B	26 C	14 D
1	0.000	577	576	575	574
2	0.005	574	572	569	568
3	0.010	574	571	568	566
4	0.015	574	570	567	565
5	0.020	574	571	568	565
6	0.025	573	571	568	566
7	0.030	573	570	568	565
8	0.035	573	570	567	566
9	0.040	573	569	567	565
10	0.045	573	569	567	565
11	0.050	573	569	567	565
12	0.055	573	569	568	566

Tabel 2. Den eutektiske størkningstemperatur som funktion af Sr-indhold og størkningstid for en syntetisk fremstillet G-AlSi10,5 (legeringens sammensætning fremgår af tabel 1).

A. Depression som følge af termiske forhold

Betragtes den vandrette række mærket 1 i tabel 2, kan følgende udledes:

Sr-indhold = 0 i alle tilfælde. Eneste variation er størkningstiden (afkølingshastigheden er udtrykt gennem størkningstiden).

Den termiske virkning på depressionen kan beregnes ved at subtrahere tallene i feltet A1, B1, C1 og D1 fra 577°C er den eutektiske ligevægtstemperatur for den syntetiske legering).

Det giver følgende resultater, tabel 3:

Størkningstid sek.	300-360	100-160	26	14
Depression °C	0	1	2	3

Tabel 3. Depressionen som følge af termiske forhold isoleret, %Sr = 0

B. Depression som følge af metallurgiske forhold

Betragtes den lodrette søjle mærket A i tabel 2, kan følgende udledes: Depression som følge af de termiske forhold er 0, eneste variation er Sr-indhold.

Dvs. depressionen som følge af de metallurgiske forhold kan beregnes ved at subtrahere tallene i felterne A1, A2, A3 A12 fra 577°C.

Det giver følgende resultater, tabel 4:

%Sr	Depression °C
0,000	0
0,005	3
0,010	3
0,015	3
0,020	3
0,025	4
0,030	4
0,035	4
0,040	4
0,045	4
0,050	4
0,055	4

Tabel 4. Depression som følge af metallurgiske forhold.

C. Vekselvirkningsbidrag

Ved at sammenholde de beregnede og de målte størrelser kan vekselvirkningseffekten beregnes:

Eks.: ved 0,02% Sr og en t_s på 26 sek. måles den eutektiske temperatur til 568°C (feltet C5).

- Depressionen er $577-568 = 9^\circ\text{C}$
- Ternisk bidrag 2°C
- Metallurgiske bidrag 3°C
- Vekselvirkningsbidrag $= 9 - (2 + 3) = 4^\circ\text{C}$

Gennemføres samme beregning for alle felterne i tabel 2, og indføres de beregnede størrelser, fås tabel 5.

	%Sr	t_s : 300-360 A	t_s : 100-160 B	t_s : 26 C	t_s : 14 D
1	0,000	0	0	0	0
2	0,005	0	1	3	3
3	0,010	0	2	4	5
4	0,015	0	3	5	6
5	0,020	0	2	4	6
6	0,025	0	1	3	4
7	0,030	0	2	3	5
8	0,035	0	2	4	4
9	0,040	0	3	4	5
10	0,045	0	3	4	5
11	0,050	0	3	4	5
12	0,055	0	3	3	4

Tabel 5. Vekselvirkning mellem t_s og Sr på depressionen af den eutektiske størkningstemperatur.
Skraverteret område gav forædlet struktur.

Af tabel 5 kan aflæses, at der er tale om et vekselvirkningsbidrag; afkølingshastigheden påvirker effektiviteten af Sr som forædlingsmiddel. Det kan samtidig aflæses, at uden en forceret afkøling er Sr ikke virksomt som forædlingsmiddel.

I tabel 6 er den samlede depression opført som summen af termisk bidrag, metallurgisk bidrag og vekselvirkningsbidrag. Det skraverede område gav forædlet struktur.

Depression på den eutektiske størknings-temperatur som funktion af t_s og Sr			Størkningstid t_s : sek.			
			360-300 A	160-100 B	36 C	14 D
Nr.	%Sr	Termisk °C metallurgisk °C	0	1	2	3
1	0,000	0	0	1	2	3
2	0,005	3	3	5	8	9
3	0,010	3	3	6	9	11
4	0,015	3	3	7	10	12
5	0,020	3	3	6	9	12
6	0,025	4	4	6	9	11
7	0,030	4	4	7	9	12
8	0,035	4	4	7	10	11
9	0,040	4	4	8	10	12
10	0,045	4	4	8	10	12
11	0,050	4	4	8	10	12
12	0,055	4	4	8	9	11

Tabel 6. Depressionen på den eutektiske størkningstemperatur som funktion af størkningstid og Sr-indhold. (termiske bidrag + metallurgiske bidrag + vekselvirkningsbidrag). Forædlet struktur i det skraverede område.

- Frilley, J.: Revue M.f. 8 (1911), s. 457.
- Pacz, Z.: US Patent nr. 1.287.900 (12.8.1921).
- E.F. Boulton m.f.: Typical microstructures of cast Metals, 1981, s. 50-51.
- I. Minkoff: Solidification and Cast Structure 1986, s.74.
- Qiyum Z. m.f.: The modification of Al-Si eutectic alloys. Acta Met. Sinica 17, 1981, s. 130-136.
- Kim C.B. m.f.: Fundamentals of modification in the Aluminium Silicon system. J.Inst.metals 92 1964, s. 367-376.
- G.K.Sigworth: Theoretische und praktische Aspekte der Veredelung von Al-Si-Legierungen, Giesserei Praxis, nr. 9 1984, 2. 128.
- Brunhuber E.: Giesserei-Praxis 1981, nr. 4, s.61-66.
- Burilev, B.P., Baxolov A.V. og Dzhuraev, T.d.: Thermodynamic Properties of Liquid Alloys and The Phase diagram of Aluminium. Dokl Akad Nauk Tadzhikskoi SSR 17 (1974), s. 35-39.
- Kertisz L.J. M.f.: Angabe zur Veredelung Wirkung des Sr GAlSi12. 45 Int Giessereikongress 1978, Budapest.
- Hess P.D. m.f.: Strontium as a Modifying Agent for Hypocretic Al-Si-Alloys. APS TRANS 84 (1975) s.87-90.
- Sevki Balıktag m.f.: Beitrag zum Einfluss des Calciums auf die Gefügeausbildung, Giesserei 69,1982, nr.14, s. 393-402.
- E. Brunhuber: Kurz- und Langzeitveredelung von Al-Si-Legierungen, Giesserei-Praxis nr. 4, 1981, s. 61-66.
- B.M. Closset og S. Kitaoka: Bewertung von strontiumhaltigen Veredelungslegierungen für Al-Si Gusswerkstoffe. Giesserei-Praxis nr. 11, 1988, s. 144-151.
- M.B.Sarov: Giesserei Forschung 1987, Heft 1, s. 34-48.
- Karl E. Höner m.f.: Einfluss von Calcium und Strontium auf die Wasserstoffaufnahme von Schmelzen aus Al-Si * Giessereivorschung 1987, nr. 1, s. 34-48.
- Ulrich Hielscher Rheinfelden: Qualitätsorientierte Schmelzdeprüfung in der Aluminiumgiesserei, Giesserei 74, 1987, nr. 23, 9. novb. s. 695-700.

Alker K. & Hielscher U.: Erfahrungen mit der Dauerveredelung von Al-Si Gusslegierungen. Aluminium 48, 1972, s. 362-367.

Gobrecht J.: Einfluss von Zusatzelementen auf die Dauer der Veredelungswirkung von Natrium und Strontium. Giesserei 65, 1978, s. 158-164.

Frederiksson H.M., Hillert og Lange N.: The Modification of Aluminium Silicium Alloy by Sodium. J. Inst. Metals 101 1973, s. 285-299.

Wilhelm Michels und Siegfried Engler, Aachen: Speisungskinetik von Aluminium-Silicium-Gusslegierungen. Giesserei 75, 1988, nr. 14, s. 445-448.

R. Das Gupta m.f.: Aluminium Casting and Engineering, Wilwaukee W.I. USA, Giesserei-Praxis 1988, nr. 19-20, s. 262.

M.O.Pekguleryz og J.E.Gruzleski: Mc Gill University Montreal Canada, Giesserei-Praxis nr. 19/20, 1988, s. 261.

Michels og Engler, Archen, Giesserei nr. 14, 1988. s. 445-448.

D. Argo og J.E.Gruzleski: Mc Gill University, Montreal, Canada. Giesserei-Praxis nr. 19/20, 1988, s. 262.

B. Kotte: Federal Mogulgroup Malden Mo., Modern Casting maj 1985, s. 33-35.

J.L.Jarstad: Metallurgische Hinweise zum Konstruieren von Aluminium-Druckgussteilen und ihrer Firmen. Die Casting Engineer 31, sep./okt. 1987, s. 14, 15, 18, 20 og 22.

Closset B., Pirie, K. og Gruzleski, J.E.: Vergleich zwischen Thermoanalyse und Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes zum Zwecke einer Beurteilung der Gefügeausbildung von Al-Si Gusslegierungen. Giesserei-Praxis, nr. 6, 1986, s. 67-77.

Stuhldreier, Günter og Stoffregen: Erfahrungen mit der thermischen Analyse von AlSi-Legierungen. Giesserei 1981, nr. 13, 22. juni, s. 404-409.

P.C.Borbe, F.Erdmann-Jesnitzer, Thomas Krug, Wolfgang Schobel og Josef Siekmeier, Hannover: Anwendung der thermischen Analyse zur Überwachung der Veredelungswirkung von Strontium in der Legierung AlSi 10,5. Giesserei 69, 1982, nr. 14, s. 397-402.

N. Handiak, J.E.Gruzleski og D. Argo, Mc Gill University, Montreal. A.S.F. Transaction, side 31-38. Sodium, Strontium and Antimony Interaction of AS7G/3 (A 356) Alloys.
S. Bercovici, Vereppe Frankreich, Untersuchung des Erstarrungsgefüges und der Eigenschaften von Aluminium-Silicium-Ligierungen. Giesserei 67, 1980. 18. August S 524.