

Edward Guzik¹, Dariusz Kopyciński²

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

MODYFIKOWANY KOMPOZYT *IN SITU* Al-Si

W pracy przedstawiono wyniki badań kierunkowej krystalizacji eutektycznego stopu Al-Si modyfikowanego strontem. Wykorzystując zbudowane urządzenie do kierunkowej krystalizacji typu Bridgmana, określono strukturę zmodyfikowanej zorientowanej eutektyki (kompozytu *in situ*) α (Al)-Si. Ustalono związek między parametrem geometrycznym eutektyki λ i stopniem przeschłodzenia ΔT a prędkością jej wzrostu v w cieczy na froncie krystalizacji. W miarę zwiększania prędkości wzrostu v obserwuje się zmniejszanie parametru λ . Stront, jako modyfikator, zmniejsza wartość odległości międzyfazowej λ , szczególnie przy większych prędkościach wzrostu v w porównaniu do struktury niemodyfikowanej, oraz zdecydowanie zwiększa średni stopień przeschłodzenia ΔT .

THE MODIFIED OF Al-Si *IN SITU* COMPOSITES

The paper presents results of the research on unidirectional crystallization of modified α (Al)-Si alloys. Relation between inter-fibre spacing λ and growth rate v has been established by the use the Bridgman type device for unidirectional crystallization.

In order to achieve the assumed aim a specialized device for unidirectional crystallization of Bridgman type with vertical temperature gradient has been assembled. The method is based, roughly speaking, on melting of entire volume of metal in a form and subsequently on continuous pulling the form out of the furnace into the cooling medium. The device for unidirectional crystallization consists of electrical resistance furnace, cooler and drive mechanism. In addition it is equipped with the freezer of samples and the microprocessor that stabilizes the high temperature with accuracy up to 2°C and assures required speed range of crucible with liquid metal movement in the furnace.

During the unidirectional crystallization the speed of the sample translation was in the range of $v = 1.11 \cdot 10^{-4} \div 1.81 \cdot 10^{-3}$ cm/s, what was - in first approximation - equivalent to the eutectic growth rate.

Strontium that is added to α (Al)-Si alloy effects:

1. Transition from lamellar to fibre eutectic - Fig. 4.
2. The eutectic silicon fibre grows according to mechanism shown at Fig. 1a.
3. It has been observed that the increase on growth rate v results in the decrease of value of parameter λ (relationship (1)).
4. Clear increase of the average undercooling ΔT according to the relationship (2).

WPROWADZENIE

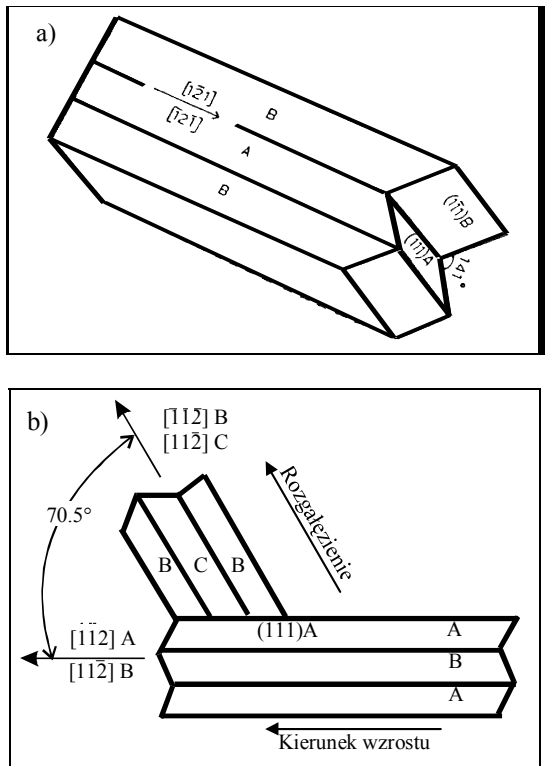
Przez szereg lat główne zainteresowanie w badaniach nad stopami Al-Si dotyczyło kierunkowej krystalizacji stopu eutektycznego i zamrażania frontu krystalizacji w celu wytworzenia kontrolowanej zorientowanej mikrostruktury często określanej jako kompozyt *in situ* (bądź eutektyczny kompozyt odlewany), posiadającej specjalne własności.

Mikrostruktura niemodyfikowanego stopu eutektycznego Al-Si nie znalazła istotnego zastosowania technologicznego. Jedynie zabieg modyfikowania eutektycznego stopu Al-Si (wydzielenia eutektycznego krzemu są zamienione we włóknistą postać za pomocą śladowego dodania modyfikatora np. sodu lub strontu lub poprzez szybkie chłodzenie) poprawia w istotnym stopniu fizyczne i mechaniczne własności stopów (w tym kompozytów *in situ*).

W literaturze obserwuje się wiele prac [1, 2] w zakresie poznania morfologii krzemu eutektycznego i na ich podstawie proponuje się następujące mechanizmy jego wzrostu:

1. Płytki krzemu w eutektyce nieregularnej jest kształtowana przez wzrost kryształu w kierunku $\langle 112 \rangle$ bądź $\langle 121 \rangle$ złożonego z przylegających płaszczyzn $\{111\}$ i $\{111\}$ [3]. Podczas wzrostu płytki Si występuje dość licznie jej rozgałęzienie, co pokazano na rysunku 1.
2. Włókno krzemu modyfikowanego stopu wzrasta przy dużej gęstości występowania bliźniaków $\langle 211 \rangle$ bądź w czasie występowania tzw. „efektu zig-zag”, który doprowadza do bliźniakowania kryształów w dwóch współstrefowych płaszczyznach $\{111\}$ i kierunku $\langle 112 \rangle$ oraz wzrostu czoła płytki Si (rys. 2) w kierunku $\langle 110 \rangle$ (rozgałęzienie przy wartości kąta 70,5 deg) bądź $\langle 001 \rangle$ (rozgałęzienie przy wartości kąta 109,5 deg) [1].

¹ dr hab. inż., prof. AGH, ² dr inż.

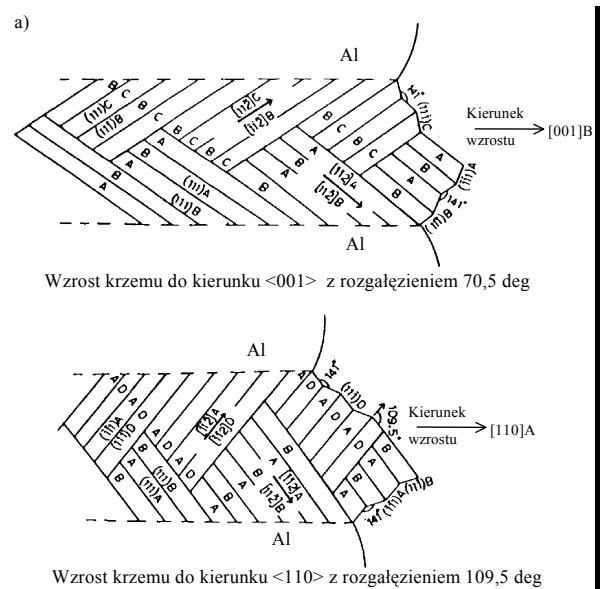


Rys. 1. Kierunki wzrostu płytki krzemu (a, b) i przykład jej rozgałęzienia (b)

Fig. 1. The silicon lamella growth directions (a, b) and examples of its branching

Modyfikatory w eutektycznych stopach Al-Si powodują endogeniczną (kierunkową) krystalizację przy przekształceniu płytkowej morfologii krzemu we włóknistą. Wprowadzenie do ciekłego stopu Al-Si dodatku, np. Sr, powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego granicy międzyfazowej $\sigma_{Si/L}$ z 1080 do 970 mN/m² [3], wskutek przyłączania atomów tego pierwiastka do czoła wzrastającego krzemu. W porównaniu do struktury stopu Al-Si, otrzymanej techniką zwiększonej szybkości chłodzenia, stront wyraźnie zwiększa gęstość występowania bliźniaków, według mechanizmu pokazanego na rysunku 2. Kąt między wzrostem Si w kierunku $\langle 001 \rangle$ a kierunkiem $\langle 112 \rangle$ wynosi 70,5 deg, natomiast pomiędzy kierunkiem $\langle 110 \rangle$ a $\langle 112 \rangle$ równa się 109,5 deg.

Na rysunku 2 pokazano również morfologię krzemu włóknistego oraz kształt frontu krystalizacji. Zmiana morfologii krzemu jest związana z dodatkiem modyfikatora oraz prędkością wzrostu v [1-2]. Doświadczalnie stwierdzono [3], że w miarę zwiększenia prędkości v przy odpowiednim dodatku Sr w stopie Al-Si (rys. 3) otrzymuje się krzem włóknisty o małych wymiarach (mała wartość odległości międzywłóknistej λ) z tym, że przy mniejszych prędkościach v , dla danego poziomu zawartości Sr, uzyskuje się także krzem włóknisty, lecz w czasie jego wzrostu krystalizuje on z atomowo-szorstkim frontem krystalizacji.



Rys. 2. Schemat wzrostu włókna krzemu w modyfikowanym stopie Al-Si (a) oraz morfologia kompozytu *in situ* Al-Si z dodatkiem strontu jako modyfikatora (b) [1]

Fig. 2. The scheme of fibre Si in modified Al-Si alloy and morphology of Al-Si eutectic alloy with Sr modified addition

$v, \text{ cm/s} \cdot 10^{-5}$	1.39	2.78	5.56	11.2	22.4	44.8
Sr, %						
Brak						
0.004			Płytki Si			
0.07						
0.34	Włókna Si'			Włókna Si		

Rys. 3. Zmiana morfologii krzemu w zależności od prędkości wzrostu v oraz od dodatku strontu Sr; Si' - atomowo-szorstki front krystalizacji [3]

Fig. 3. The change of Si morphology on dependence of growth rate v and Sr addition: Si' - atomically-rough front of crystallization

METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na specjalistycznym urządzeniu do kierunkowej krystalizacji typu Brydgmiana z pionowym gradientem temperatury. Roztapiano metal w formie, a następnie w sposób ciągły wysuwano formę z pieca do ośrodka chłodzącego.

Stop eutektyczny Al-Si do badań sporządzono z polikryształu aluminium (99,99%) i krzemu (99,99%), modyfikowano strontem w ilości 0,07%.

Sposób przeprowadzenia krystalizacji kierunkowej był następujący: Pręty wsadowe stopu umieszczono w cienkościennych rurkach z rekrystalizowanego tlenku glinu firmy Degussit o średnicy zewnętrznej 5 mm i długości 150 mm. Rurki te mocowano do stalowego pręta pociągowego pieca. Dolny koniec rurki i pręta wsadowego zanurzano w ciekłym stopie Ga-In-Sn wypełniającym chłodnicę. Po ustabilizowaniu temperatury na zadanym poziomie komory roboczej pieca (przy doprowadzeniu do wnętrza oczyszczonego argonu) uruchamiano mechanizm napędowy. Pręt pociągowy wraz z próbką przemieszczał się ze stałą prędkością względem chłodnicy. W czasie kierunkowej krystalizacji stosowano prędkości przemieszczania próbki w zakresie $1,11 \cdot 10^{-4} \div 1,81 \cdot 10^{-3}$ cm/s. W środkowej części próbki dokonano pomiarów parametru geometrycznego λ ukierunkowanej struktury oraz zamrożonego frontu krystalizacji.

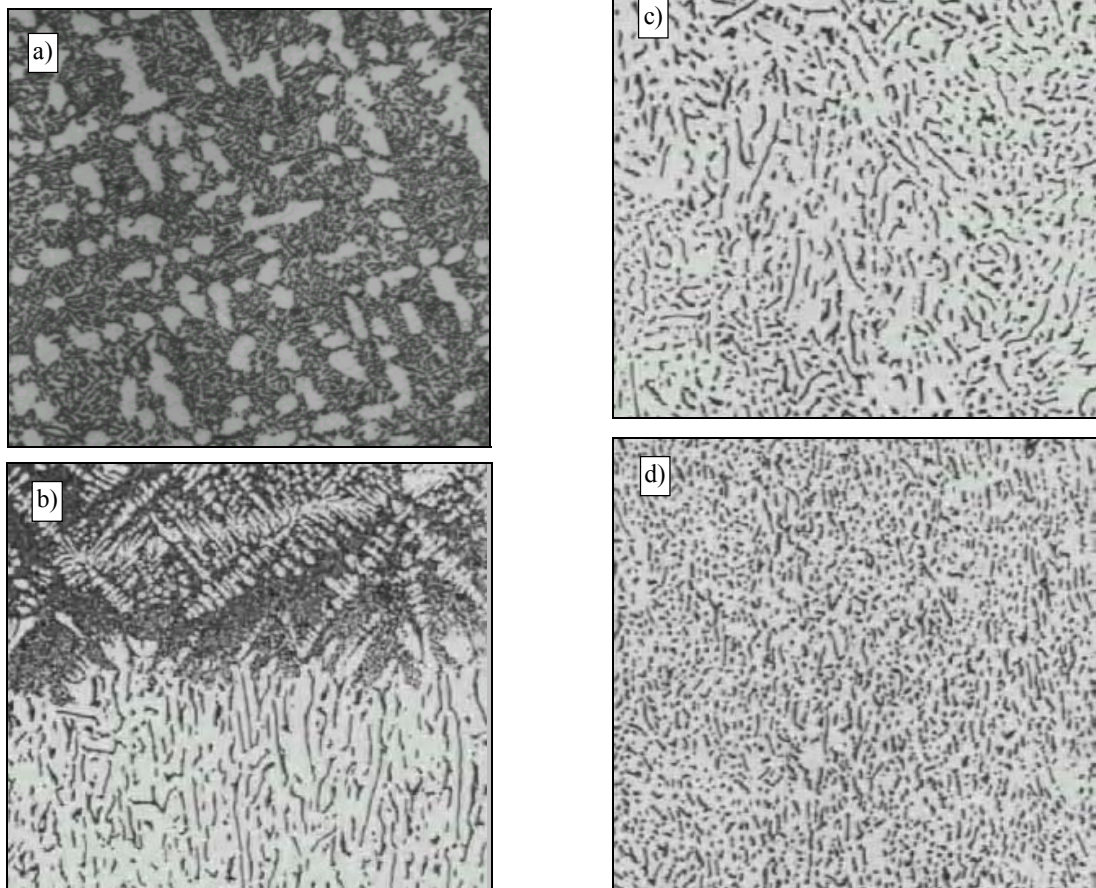
WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wprowadzenie modyfikatora do eutektycznego stopu Al-Si zwiększa znacznie stopień przechłodzenia ΔT (zwiększenie szybkości chłodzenia stopu) i stop krystalizuje poza strefą sprzężonego wzrostu eutektyki, stąd w mikrostrukturze stopu wyjściowego do kierunkowej krystalizacji (rys. 4a) obserwuje się wydzielenia przed-eutektycznych dendrytów roztworu $\alpha(\text{Al})$ i eutektyki włóknistej.

W wyniku przeprowadzenia kierunkowej krystalizacji eutektycznego stopu Al-Si zawierającego Sr, w zakresie założonych prędkości oraz zamrożenia frontu krystalizacji, otrzymano mikrostrukturę pokazaną na rysunku 4b, c, d. Analiza uzyskanych mikrostruktur kompozytu *in situ* Al-Si wskazuje na istotne oddziaływanie dodatku Sr, szczególnie przy większych prędkościach wzrostu v .

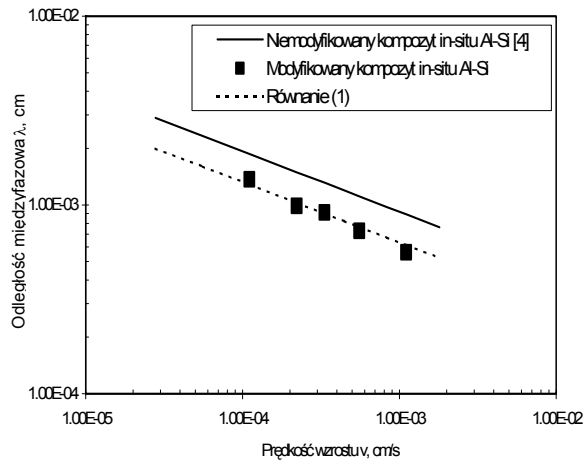
Wyniki badań metalograficznych ilościowych, średniej odległości międzyfazowej λ otrzymanego kompozytu *in situ* Al-Si pokazano na rysunku 5 w zestawieniu z wynikami pomiaru tego parametru dla struktury niemodyfikowanej [4]. Natomiast zależność $\lambda(v)$ opracowano metodą statystyczną, uzyskując równanie regresji w postaci ogólnego zapisu prawa wzrostu

$$\lambda = 6,96 \cdot 10^{-5} \cdot v^{-0,32}, \text{ cm} \quad (1)$$



Rys. 4. Kształt frontu krystalizacji oraz struktura stopu eutektycznego Al-Si z dodatkiem Sr krystalizującego z prędkością v : a) stop wyjściowy do badań, pow. 250x; b) $v = 1,11 \cdot 10^{-4}$ cm/s, pow. 125x; c) $v = 2,22 \cdot 10^{-4}$ cm/s, pow. 250x; d) $v = 1,81 \cdot 10^{-3}$ cm/s, pow. 250x. Zgłady trawione

Fig. 4. The microstructure modified alloys Al-Si and the shape of solid/liquid interface



Rys. 5. Wpływ prędkości wzrostu v na odległość międzyfazową λ eutektycznego stopu modyfikowanego strontem (i niemodyfikowanego [4]), wg badań eksperymentalnych oraz obliczeń równań własnych
Fig. 5. Relationship between interlamellar spacings λ of modified Al-Si alloy and growth rate v

Podobnie jak w przypadku niemodyfikowanego stopu Al-Si [4] wyznaczono wielkości przechłodzenia ΔT eutektyki dla danej prędkości v . Wyniki tych badań ujęto następującym równaniem regresji przy uwzględnieniu, a priori, wykładnika potęgowego $n = 0,5$:

$$\Delta T = 461 \cdot v^{0,5} \quad (2)$$

Wielkość stałej „A” w równaniu (2) wskazuje wyraźny wzrost przechłodzenia cieczy na froncie krystalizacji stopu modyfikowanego w porównaniu do niemodyfikowanego („A” = 196 [4]).

Uzyskane wyniki kierunkowej krystalizacji eutektyki $\alpha(\text{Al})\text{-Si}$ z dodatkiem strontu mogą zostać wykorzystane do modelowania struktury i własności wytrzymałościowych modyfikowanych kompozytów *in situ* Al-Si bądź siluminu.

LITERATURA

- [1] Shamazzoha M., Hogan L.M., Berry J.T., Effects of modifying agents on crystallography end growth of silicon phase in Al-Si casting alloys, Trans. Am. Foundr. Soc. 1993, 101, 999.
- [2] Shamazzoha M., Hogan L.M., Berry J.T., Growth crystallography of eutectic phases in unmodified Al-Si casting alloys, Trans. Am. Foundr. Soc. 1992, 69, 619.
- [3] Nakae H., Kanamori H., Modification of Al-Si alloy using strontium and its mechanism, Proc. 4th Decennial International Conference on Solidification Processing, Sheffield, July 1997, 477.
- [4] Guzik E., Kopyciński D., Struktura kompozytu *in situ* Al-Si, Kompozyty 2000 - Teoria i praktyka, Jaszowiec 2000, 208.

Recenzent
Barbara Wierzbicka