Termisk analys för Al-Si-legeringar

A. Bjurenstedt, M. Fredriksson, R. Svenningsson, Swerea SWECAST, 2018-003

GJUTERI FÖRENINGEN
Swedish Foundry Association

Svenska Gjuteriföreningen
Box 2033, 550 02 Jönköping
Telefon 036-726 78 00
info@gjuteriforeningen.se
www.gjuteriforeningen.se

© 2018, Svenska Gjuteriföreningen

Sammanfattning

Denna rapport är en del i industrins önskemål att lära sig mer om termisk analys för industriellt bruk. I denna studie har två teorier undersökts; användning av termisk analys för att försöka identifiera fritt strontium i smältan samt användning av termisk analys för att undersöka möjligheten att använda analyskoppar med svavel för att identifiera eventuellt fritt magnesium.

För att strontium ska göra nytta vid en förädling av kiselfasen i Al-Si-legeringar krävs att det är i fri form, dvs. att det inte binds i kemiska föreningar med bl.a. aluminium. Vid en spektrometeranalys visar då resultatet att tillräcklig strontiummängd finns i smältan men hela mängden är då inte aktivt vid förädling. Detta kunde inte bekräftas i denna studie.

Man kan dock se att en halt långt över 120 ppm strontium inte är nödvändigt med avseende på resultat som kan ses på den termiska analysen då väldigt små förändringar ses vid högre halter. Detta skulle dock behöva bekräftas med hållfasthetsprovning. Lägre halt strontium skulle betyda något lägre materialkostnader.

Det fanns en teori om att testa om magnesium i materialet reagerar med svavel i koppar för termisk analys. Magnesium som är bundet till oxider kommer inte kunna användas aktivt vid en värmebehandling utan en viss mängd blir då overksam. Mycket små förändringar noterades i reaktionstemperaturer vad gäller inverkan av olika magnesiumhalt eller om koppen innehöll svavel. Svavelkoppen gav en något kortare tid för den eutektiska reaktionen, men det fanns inte utrymme i detta projekt för att förstå detta närmare. Inga skillnader kunde ses i mikrostrukturen för materialet och inte heller vid EDS-analys i svepelektronmikroskop. Det konstaterades även vid litteraturstudien att kvantifiering av fritt magnesium med hjälp av termisk analys är en stor utmaning.

Innehållsförteckning

1 TILLKOMST 1
2 INLEDNING 1
3 SYFTE OCH MÅL 1
4 LITTERATURSTUDIER 1
4.1 STRONTIUMMODIFIERING AV AL-SI LEGERINGAR 1
4.1.1 Introduktion 1
4.1.2 Strontiummodifiering 2
4.1.3 Avklingningskurvor 4
4.1.4 Sammanfattning 5
4.2 FRITT MAGNESIUM I ALUMINIUMLEGERINGAR 5
4.2.1 Introduktion 5
4.2.2 Termisk analys för kvantifiering av magnesium 6
4.2.3 Slutsats 7
5 RESULTAT 8
5.1 GJUTFÖRSÖK STRONTIUM 8
5.1.1 Utrustning och råmaterial 8
5.1.2 Avklingning av strontium 9
5.1.3 Mikrostruktur 10
5.1.4 Termisk analys 12
5.2 GJUTFÖRSÖK MAGNESIUM 15
5.2.1 Utrustning och råmaterial 15
5.2.2 Termisk analys 17
5.2.3 Termisk analys med användning av svavelkoppar 18
5.2.4 Mikrostruktur 19
6 DISKUSSION OCH SLUTSATS 20
7 INDUSTRINYTTAN MED PROJEKTET 21
8 REFERENSER 21

Bilageförteckning

Bilaga 1 Kemisk sammansättning i material för försök med strontium
Bilaga 2 Mikrostrukturbilder från strontiumförsök

1 Tillkomst

Denna rapport sammanfattar uppdragsprojektet Termisk analys för Al-Si-legeringar som finansierats av Svenska Gjuteriföreningen under 2017-2018. Projektledare har varit Marie Fredriksson, Swerea SWECAST, och Bo Mattsson, Fundo Components, har representerat industrin och Svenska Gjuteriföreningen.

2 Inledning

Termisk analys för aluminum görs genom att en liten mängd smälta hälls i en kopp innehållande ett eller två termoelement, avsedd för ändamålet. Termoelementen är kopplade till en datalogger och en PC som registrerar temperaturförloppet under stelningstiden. Detta ger en svalningskurva ur vilken man kan läsa ut när utskiljning av diverse faser sker samt huruvida kornförfining och kiselförädling skett.

Under 2016 utfördes ett arbete med att undersöka en metod för att industriellt med hjälp av termisk analys kunna förutse eventuella krympdefekter i färdigt gods [1]. Teorin säger att om den s.k. DCP (dendrite coherency point), då dendriterna i materialet börjar mötas, kan försenas så bör risken för sugningsporositet minimeras. Studien visade att det är svårt att med säkerhet få fram DCP och DRP (dendrite rigidity point) ur svalningskurvan, vilket resulterade i att industrin ville fortsätta arbetet med termisk analys.

3 Syfte och mål

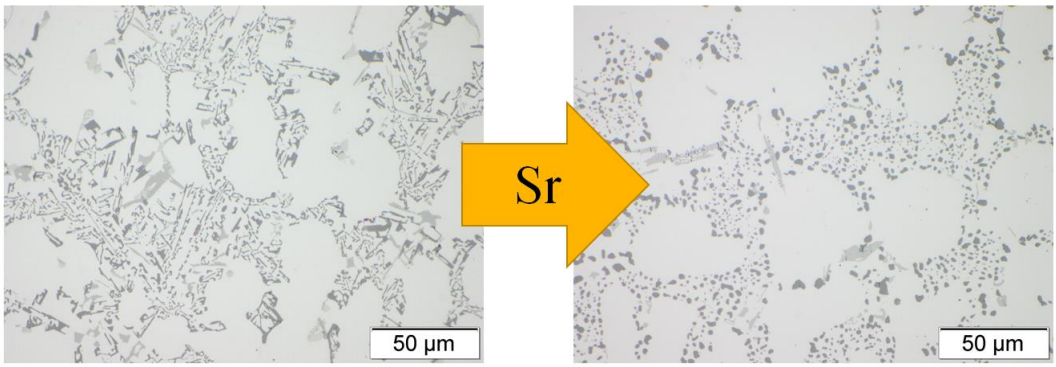
Denna aktuella studie är uppdelad i två delar; Inverkan av strontium och magnesium på termisk analys samt fortsättning av arbetet att med större säkerhet finna DCP och DRP. Denna rapport sammanfattar arbetet som är utfört i den första delen av denna studie, Inverkan av strontium och magnesium på termisk analys.

4 Litteraturstudier

4.1 Strontiummodifiering av Al-Si legeringar

4.1.1 Introduktion

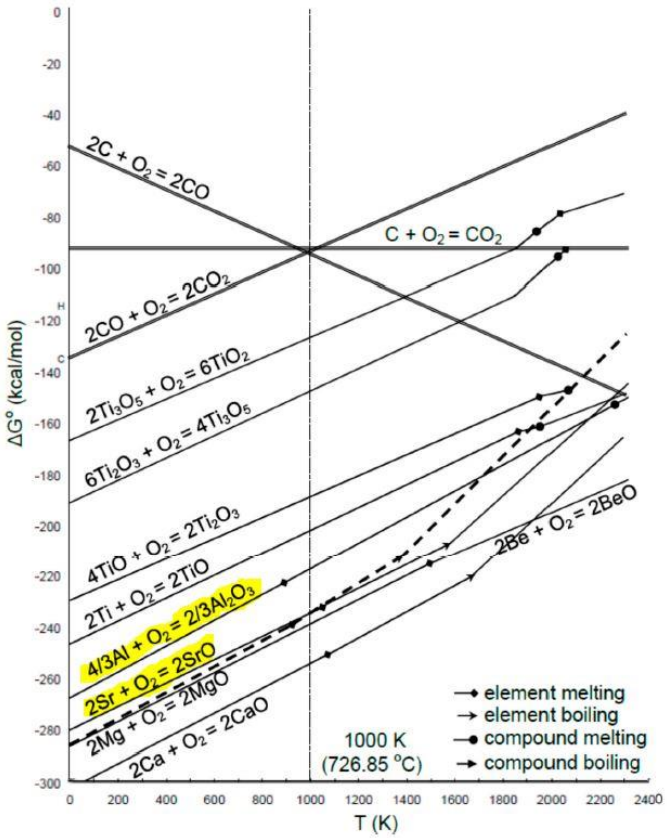
För att öka hållfastheten i gjuten aluminium tillsätts element som modifierar kislet, från ett grovkristallint kiseleutektikum bestående av plattor till en morfologi bestående av rundare formationer. På ett polerat prov framträder det omodifierade kislet som nålformat och det modifierade kislet som cirkulära kristaller, se Figur 1.



Figur 1 Effekt av tillfredställande strontiummodifiering av eutektiskt kisel.

4.1.2 Strontiummodifiering

Effekten av modifieringselement minskar främst genom tre processer, *förångning*, *oxidering* och genom *bildandet av faser*. Vid förångning så lämnar modifieringselement smältan och skulle således inte detekteras i t.ex. en OES-analys. Ångtrycket för strontium är lågt (10^{-3} atm vid 730˚C) och förångning är därför inte av betydande karaktär för avklingning av strontium [2]. Den mest troliga orsaken till avklingning av strontium är enligt Gruzleski oxidering, då oxider med strontium är mer stabila än oxider med aluminium eller kisel, se Ellinghamdigramet i Figur 2. Samtidigt påpekar han att en eventuell avklingning är mycket beroende av smältans förutsättningar. Bland annat refereras till en artikel av Hess och Blackmun som i sin studie använde små smältor och rapporterade förluster på 30 till 50 % av strontiumet vid omsmältning av tackor, medan Gruzleskis egna försök i en 10 kg ugn inte kunnat påvisa någon avklingning. Strontium kan tillsammans med andra element bilda faser så som Sr_3P_2 och Al_2Si_2Sr [3]. Dock är det endast de fria strontiumatomerna som bidrar till modifiering av kislet och då en OES även inkluderar strontium bundna i intermetaller kan en sådan analys eventuellt bli missvisande.



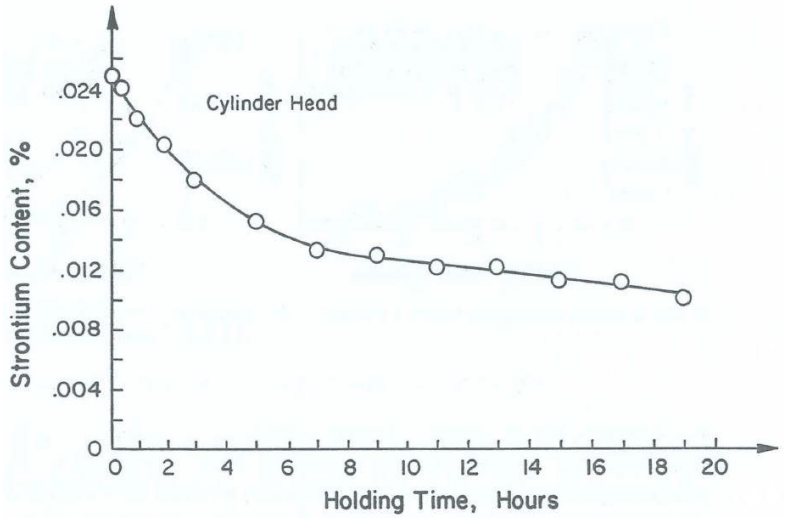
Figur 2 Ellinghamdiagram för ett urval av oxider. SrO och Al_2O_3 är markerade. SiO_2 saknas, men dess linje skulle vara placerad strax över titanoxid (Ti_2O_3) [4].

Eguskiza *et al*. [5] har gjort en studie där de undersöker avklingning av strontium i Al-Si-Mg och Al-Si-Mg-Cu. I studien har de bland annat studerat modifiering av den återvunna legeringen A319, och fann faser innehållandes bland annat strontium och bismut. Andra studier visar även att bismut förgiftar effekten av Sr, vilket leder till en lägre modifieringsgrad [6]. Fosfor och antimon som befinner sig i samma kolumn som bismut i det periodiska systemet, och därför har liknande kemiska egenskaper, har även de setts förgifta modifieringen av kisel. Även magnesium har setts förgrova kiseleutektikumet. Liao och Sun [7] har undersökt effekten av bor på strontiummodifiering i en kokillgjuten Al-11,6%Si legering. De har observerat att tillsats av 300 ppm strontium och 280 ppm bor nås en fin modifierad eutektisk struktur. Ökades tillsatserna till 400 ppm strontium och 400 ppm bor förgrovas den eutektiska strukturen. Liao och Sun konstaterade att bristen på modifiering vid de högre tillsatserna av strontium och bor var på grund av att delar av det fria strontiumet bands upp i strontium-bor faser (SrB_6). Även kalcium, som kan introduceras i smältan genom tillsatser av orent kisel, kan användas som modifieringselement men tillsammans med strontium kan även det kan orsaka en kiselförgrovning [6]. De ovan nämnda elementen kan påverka modifieringen även i små mängder. Då återvunnet aluminium löper en större risk att innehålla spårelement är risken för en sämre modifieringsgrad högre i dessa än vid modifiering av en primärlegering. En alternativ metod till analys av kemisks sammansättning för att studera modifieringspotentialen av smältan är *termisk analys*. En som jobbat mycket med termiska analyser av aluminiumlegeringar är Bäckerud [8]. Han har bland annat studerat effekten av strontium i olika halter och i hålltider upp till 6 timmar vid 750˚C. Den termiska analysen visar att både kärnbildningsstemperaturen och tillväxttemperaturen för det eutektiska kislet

sjunker vid maximal modifiering i den studerade 356 legeringen. Optimal modifiering uppnåddes ½ - 2 timmar efter strontiumtillsättningen. Ingen signifikant skillnad i modifieringsgrad vid strontiumhalter emellan 50 - 500 ppm kunde påvisas. Dock observerades partiklar av Al_2Si_2Sr typ i prover med 500 ppm strontium, vilka kan påverka mekaniska egenskaper negativt.

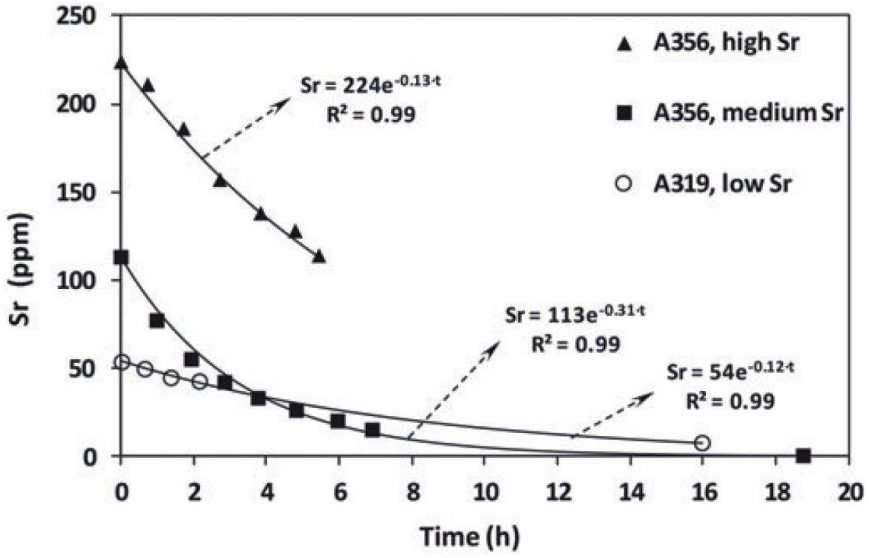
4.1.3 Avklingningskurvor

I Figur 3 visas en avklingningskurva av en 319 legering i en hållugn. Den visar på en avklingning från, initialt, 250 ppm strontium till 100 ppm efter ca 19 timmar. Avklingningen är som snabbast i början men planar ut med tiden och efter ca 19 timmar så återstår knappt hälften av strontiumet. Dock saknas det detaljerade uppgifter om hur provningen gått tillväga och uppgifter om eventuell avgasning, omrörning, avslaggning etc. saknas. Detta gör att orsaken till avklingningen är oklar. Den skulle kunna bero på oxidering men skulle även kunna ha orsakats av bildandet av faser som binder strontiumet, följt av sedimentering eller stigning av faserna till ytan. Därför skulle smältan, utan tillfredställande omrörning, kunna uppvisa en avklingning av strontium på grund av bildandet av strontiumfaser.



Figur 3 Avklingning av strontium i en hållugn av okänd storlek. Legeringen är 319.2 (~6Si ~3,5Cu) [2].

I studien av Eguskiza *et al*. [5], som använde sig av mindre ugnar, 4 kg för A356 och 11,6 kg för A319, uppmättes också en avklingning, se Figur 4. Avklingningen uppvisar samma tendens som i hållugnen, med avseende på en snabbare avklingning i början följt av en minskad avklingningshastighet. Även i denna studie är orsaken till avklingningen okänd, men författarna håller oxidering som den mest troliga orsak utan djupare analys.



Figur 4 Avklingning av strontium i mindre ugnar, <11,6kg [5].

4.1.4 Sammanfattning

Den mest betydande faktorn till strontiumavklingning är enligt litteraturen relaterat till oxidering av strontium. Förångning av strontium är normalt inte av betydande art på grund av dess låga ångtryck. Bildandet av strontiumfaser kan bidra till en sämre modifiering än vad som förväntas för ett visst analysresultat i t.ex. en OES. Bildandet av strontiumfaser sker främst vid höga strontiumtillsatser och i närvaro av specifika element. Termisk analys kan vara en alternativ metod till OES-analys för att prediktera modifieringspotentialen i en smälta.

4.2 Fritt magnesium i aluminiumlegeringar

4.2.1 Introduktion

Tillsättning av magnesium i aluminiumlegeringar sker främst för att öka hållfasthet och hårdhet efter värmebehandling. Vid värmebehandling utskiljs Mg-Si faser vilka bidrar till ökad hållfasthet och hårdhet då de utskiljningshärdade faserna hindrar dislokationsrörelser [9]. I gjutet tillstånd eftersträvas Mg_2Si faser som relativt enkelt löses upp vid värmebehandling. I gjutprocessen kan magnesium även forma oxider, MgO och Al_2MgO_4 (spinel) och även komplexa intermetalliskafaser så som π-$Al_8M_3FeSi_6$ och Q-$Al_5Cu_2Mg_8Si_6$. Oxiderna löses inte upp vid en värmebehandling vilket medför att magnesium som är bundet i oxider inte är aktivt vid värmebehandling. De komplexa π- och Q-faserna kan vara svåra att lösa upp vid värmebehandling i jämförelse med Mg_2Si, π- och Q-faser som inte löses upp kommer att binda magnesium som då inte kan bidra till ökad hållfasthet och hårdhet [10]. Därutöver kan π- och Q-faser reducera styrkan och duktiliteten på materialet, beroende på deras fördelning och storlek i förhållande till kisel-partiklarna [11]. Finns magnesiumoxider och komplexa faser i en komponent kan en OES analys ge ett missvisande magnesium innehåll då en sådan mätning inte tar hänsyn till om magnesiumet är bundet och eventuellt inte kommer att lösas upp vid en värmebehandling.

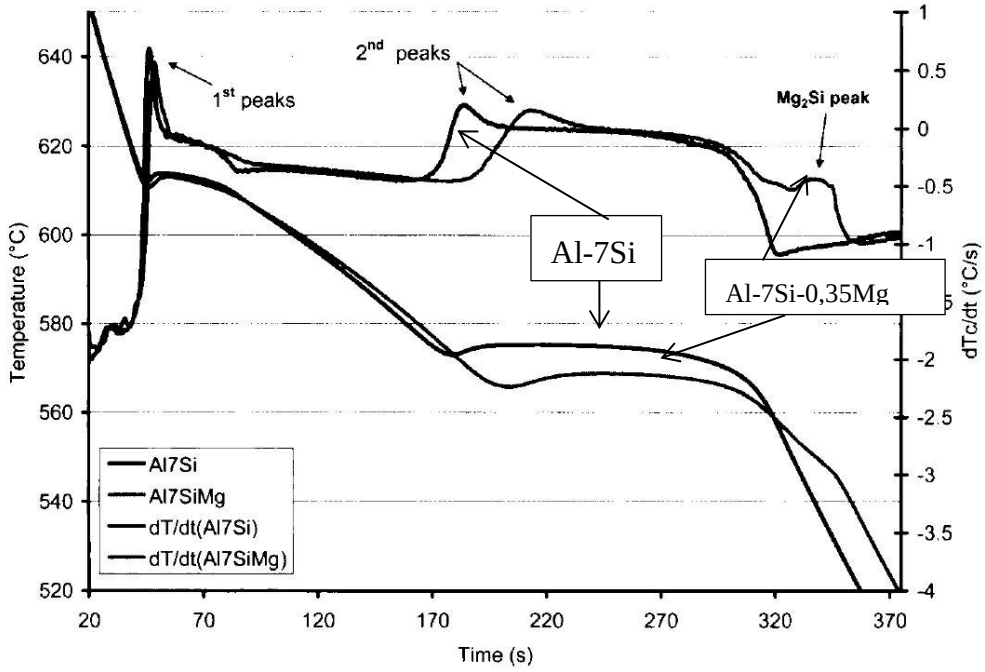
4.2.2 Termisk analys för kvantifiering av magnesium

Vid termisk analys mäts värmen av de exotermiska reaktionerna under stelning. För att kunna ha möjlighet att kvantifiera magnesiuminnehållet i en smälta med hjälp av termisk analys behövs kännedom om de reaktioner där magnesium ingår. I en 356.1 legering, som liknar EN AC-42000, sker följande reaktioner [8]:

(1) Smälta → Al + Si + **Mg_2Si** vid 555˚C
(2) Smälta → Al + Si + **Mg_2Si** + **$Al_8Mg_3FeSi_6$** vid 554˚C

Mackay och Gruzleski har utfört en studie där de undersökt möjligheten att med hjälp av termisk analys kvantifiera magnesiumhalten i en 356 legering [12]. De har definierat de två faserna, Mg_2Si och π-$Al_8Mg_3FeSi_6$. Tre metoder för att kvantifiera de två faserna utifrån termiska analyskurvor utvärderades. En metod baserades på magnesiumfasernas reaktionstemperatur, en annan på varaktigheten av reaktionerna. Den tredje metoden baserades på varaktigheten av den eutektiska aluminium-kisel reaktionen. Mackay och Gruzleski observerade att starttemperaturen för de två reaktionerna, (1) och (2), var oberoende av magnesiuminnehållet. Samtidigt konstaterar de att reaktionstemperaturer kan vara svåra att mäta med precision på grund av termoelementens mätosäkerhet. Mätningarna av varaktigheten av reaktioner visade på diskrepans för olika magnesiuminnehåll. Dock ger olika järnhalter olika resultat, varför järnhalten måste vara känd för att det ska finnas någon möjlighet att kvantifiera magnesiumhalten. Den tredje metoden, att mäta den eutektiska aluminium-kisel reaktionen visade sig vara för okänslig och inte lämplig för kvantifiering av magnesiumhalt.

Nafisi *et al.* [13] har studerat effekten av magnesiumtillsats på stelning av en binär Al-7Si legering. De fann att temperaturen för den eutektiska reaktionen sänktes samt så skedde en förlängning av tiden för reaktionen vid tillsats av 0,35% magnesium. Temperatursänkningen var ~6˚C vid initieringen och ~17˚C vid avslut av den eutektiska reaktionen, se Figur 5. Varaktigheten av samma reaktion ökade från 163 sekunder till 176 sekunder. För att kunna kvantifiera magnesiuminnehållet måste värmen för de studerade reaktionerna bestämmas. Nafisi *et al*. [13] observerade en ökande värme vid magnesium tillsättning. Detta tyder på att det eventuellt finns möjlighet att relatera analyskurvan till mängden magnesium i smältan. Dock skall det noteras att Nafisi *et al.* [6] använde sig av legeringar som preparerats i laboratoriemiljö, möjligtvis av primärt aluminium med låga nivåer av spårelement. Detta kan ha varit avgörande för de skillnader som kan observerats från studien av Mackay och Gruzleski som dömer ut temperaturmätning som metod för att kvantifiera magnesiumhalten.



Figur 5 Jämförelse av kylkurvor mellan Al-7Si och Al-7Si-0,35Mg [13].

4.2.3 Slutsats

För att kunna kvantifiera fritt magnesium i en aluminium smälta behövs kunskap om den/de magnesiuminnehållande faser som kommer att bildas. Reaktionerna som bildandet av dessa faser ger upphov till och som registreras i den termiska analysen, måste kunna särskiljas för individuell kvantifiering. I de fall flera magnesiuminnehållande faser bildas vid en och samma reaktion, se reaktion (2) ovan, behövs vetskap om fördelningen mellan faserna. Det är inte en enkel uppgift att kvantifiera fritt magnesium i en aluminiumsmälta med termisk analys. En grundligare studie är nödvändig för att utröna om det är möjligt i praktiken, ett arbete som inte ryms inom ramen för denna studie.

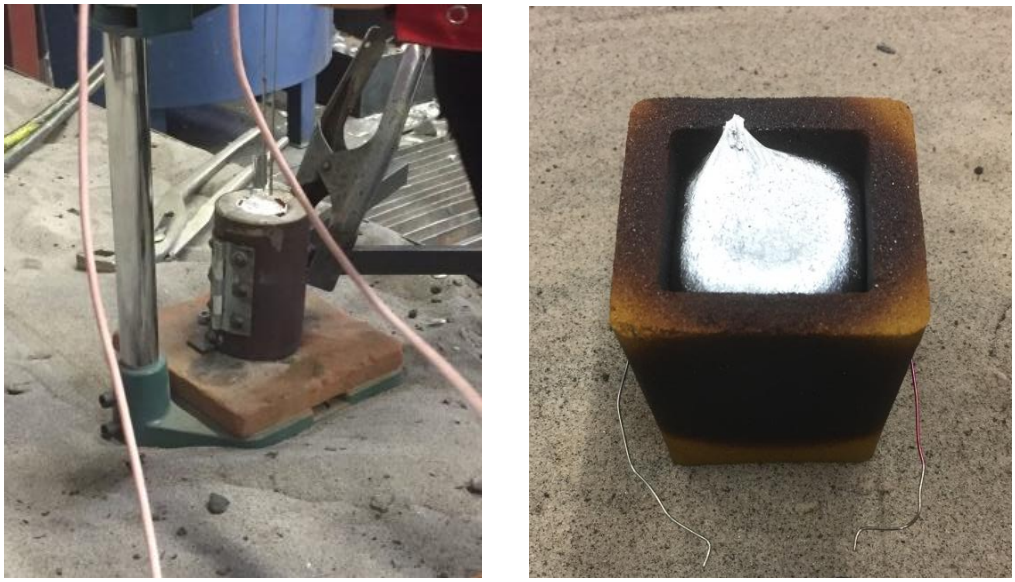
5 Resultat

5.1 Gjutförsök Strontium

5.1.1 Utrustning och råmaterial

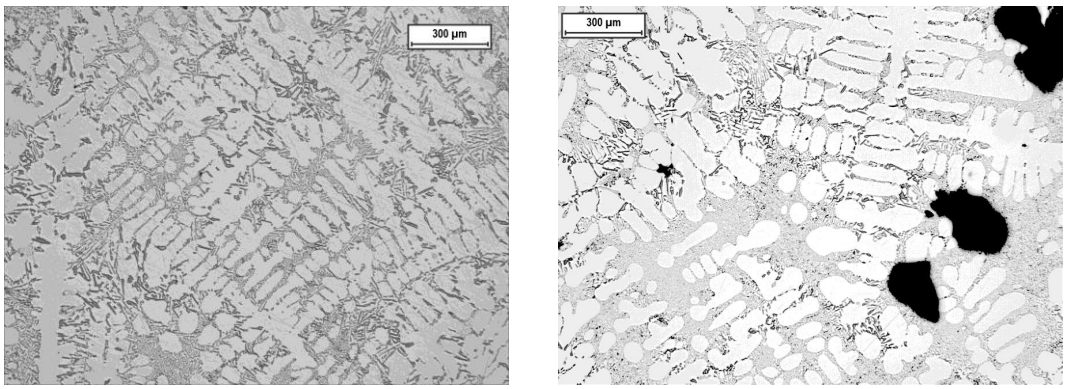
Legeringen EN AB-43100 smältes i en Stötek Miniheat B60 och kemisk sammansättning mättes med en gnistspektrometer av märket Bruker Magellan Q8.

Vid termisk analys användes två typer av koppar; en standardkopp (QuiK-Cup) av sand med ett horisontellt termoelement samt en isolerad kopp av svetsat stålrör som ska motsvara gjutning i permanent form, Figur 6.



Figur 6 Stålkopp med isolering samt en s.k. QuiK-Cup av skalsand.

Vid mätning av SDAS (sekundärt dendritarmsavstånd), som är ett mått på stelningshastigheten då dendriterna har tid att växa till sig vid långsammare stelning, visar det sig dock att det är mycket lite skillnad i stelningshastighet på de båda kopparna, som båda uppvisar ett SDAS på ca 55 µm, där det finns en spridning i SDAS från stålkopp på ca +/- 20 µm, Figur 7.



Figur 7 Struktur för prov ur sandkopp resp. stålkopp.

QuiK-Cup hade ett termoelement typ K. Termoelementen i koppen av stålrör var av typ N och hade en diameter på 1.5 mm. Små stålrör användes för att skydda termoelementen mot smältan så att de gick att återanvända.

QuiK-Cups fylldes med smälta från en skopa. Koppen av stål doppades i smältan och fördes in i en utrustning där termoelementen sedan fördes ner i smältan ovanifrån.

Innan försöken påbörjades gjordes ett spektrometerprov som visade att magnesiumhalten var något låg. Detta justerades och den initiala sammansättningen var enligt Tabell 1.

Tabell 1 Initiala sammansättningen av smältan i vikts-%. (Mindre legeringselement är exkluderade.)

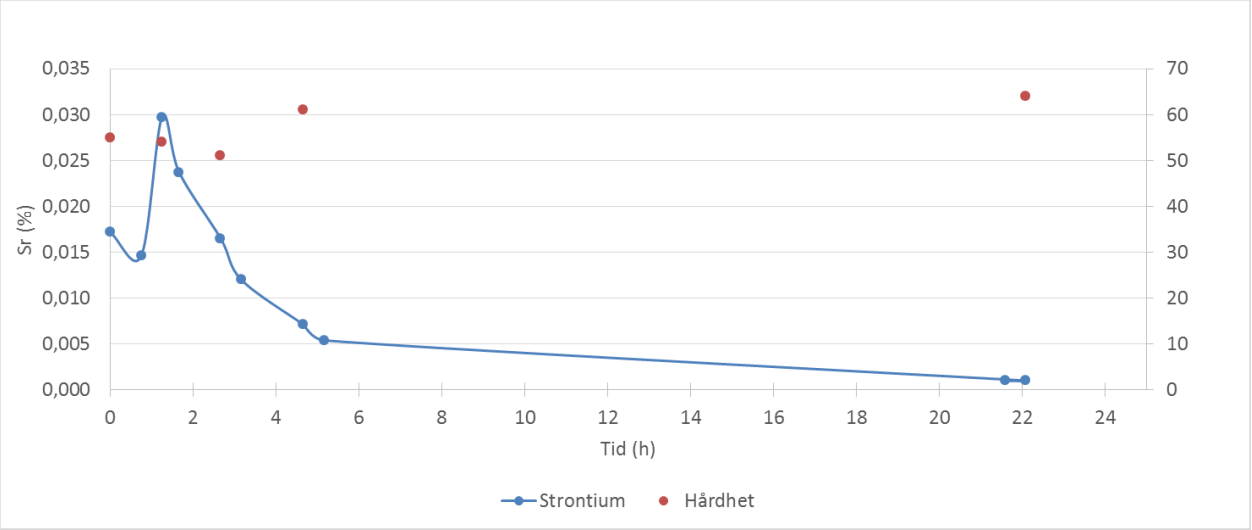
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	B	Pb	Zr	Sr
10,48	0,35	0,04	0,30	0,30	0,10	0,02	0,00	0,003	0,002	<0,0010

För försöken valdes ett målvärde för undersökta strontiumhalter ut för att se på fenomenet avklingning av strontium – 150 och 300 ppm – analys gjordes både under försöksdagen och dagen efter för undersökning av avklingning över tid. Fullständig tabell över kemisk sammansättning finns i bilaga 1.

5.1.2 Avklingning av strontium

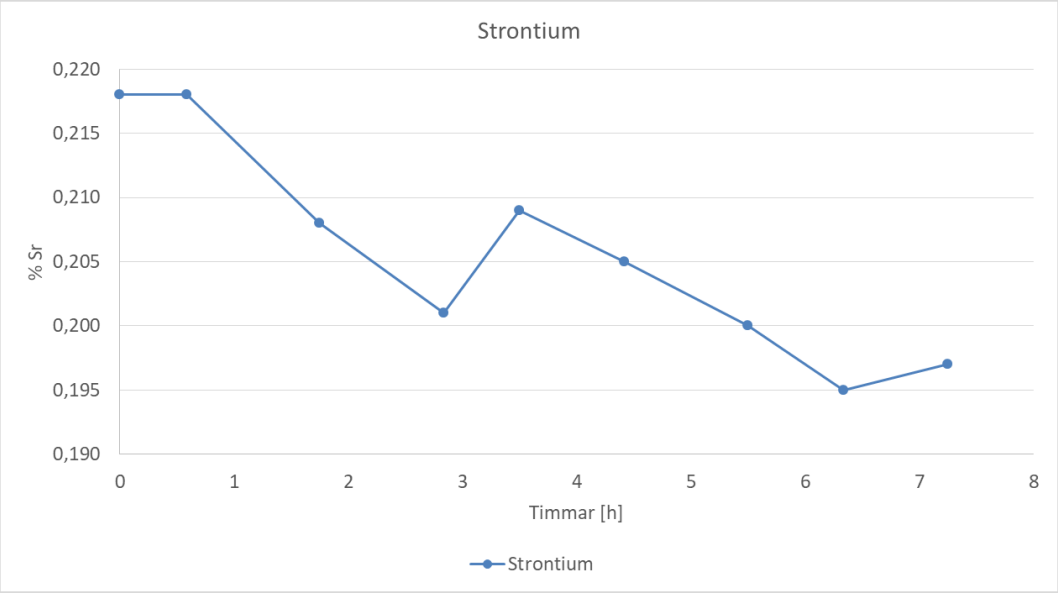
En av fördelarna med att använda strontium som förädlingsmedel sägs vara att avklingningstiden är relativt lång. Detta bekräftas i diskussioner med John Gruzleski, som skrivit ett antal artiklar och böcker i ämnet [14]. Vid de aktuella försöken uppvisades dock en relativt snabb avklingning vilket inte är ett normalt beteende. Enligt Gruzleski kan detta beteende uppvisas om smältan utsätts för avgasning eller rening mha. flussmedel. Dessa behandlingar utfördes dock inte under försöken. Alternativen är att strontium hamnat i ugnsinfodringen eller oxiderat.

Nedanstående diagram (Figur 8) visar strontiumhalt i % samt responderade hårdhet (HBW). Försöken inleddes med tillsats av 172 ppm Sr (tid 0 h). På 45 min minskade halten till 146 ppm. Halten höjdes sedan med hjälp av tillsatt Sr till 297 ppm. Efter en knapp halvtimma var halten nere på 237 ppm och efter ytterligare 1 tim var halten 165 ppm. Efter totalt ca 4 tim hade Sr-halten gått från 297 ppm till 54 ppm. Dagen efter understeg Sr-halten 10 ppm. Detta kan ses i Figur 8 där även hårdheten på materialet redovisas. Enligt Eguskiza et al [5] kan en snabb avklingning bero på ett större förhållande mellan smältans badyta i relation till ugnsvolymen. I den mindre försöksugnen där smältans badyta har en ungefärlig area på 0,07 m^2 och där volymen är ca 0,02m^3 blir detta förhållande 3,5 (area dividerat med volym). I en normal ugn är detta förhållande beräknat på 800 kg smälta, dvs. ca 0,3m^3 och en badyta på ca 0,59 m^2, blir jämförande siffra knappt 2.



Figur 8 Strontiumhalt i % och hårdhet (HBW) över tid för utförda försök.

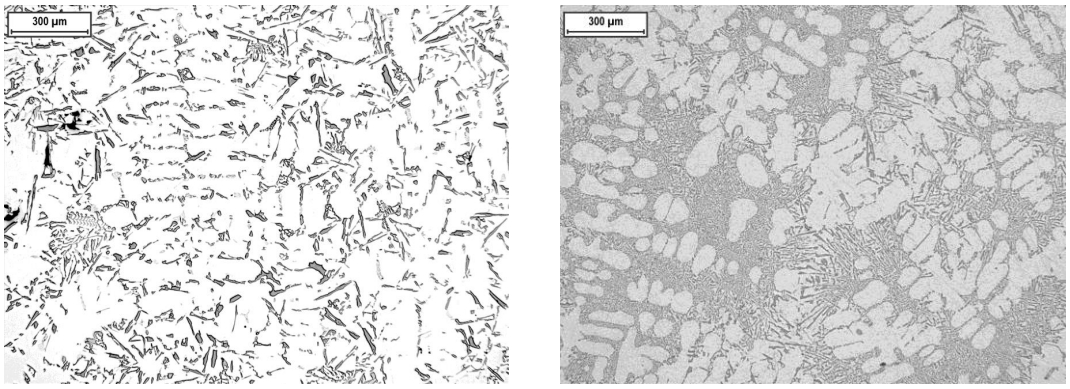
Avklingning undersöktes även hos Fundo Components i en produktionsugn. Vid dessa försök uppvisades en mycket liten avklingning, Figur 9.



Figur 9 Avklingning av strontium i en produktionsugn på Fundo Components.

5.1.3 Mikrostruktur

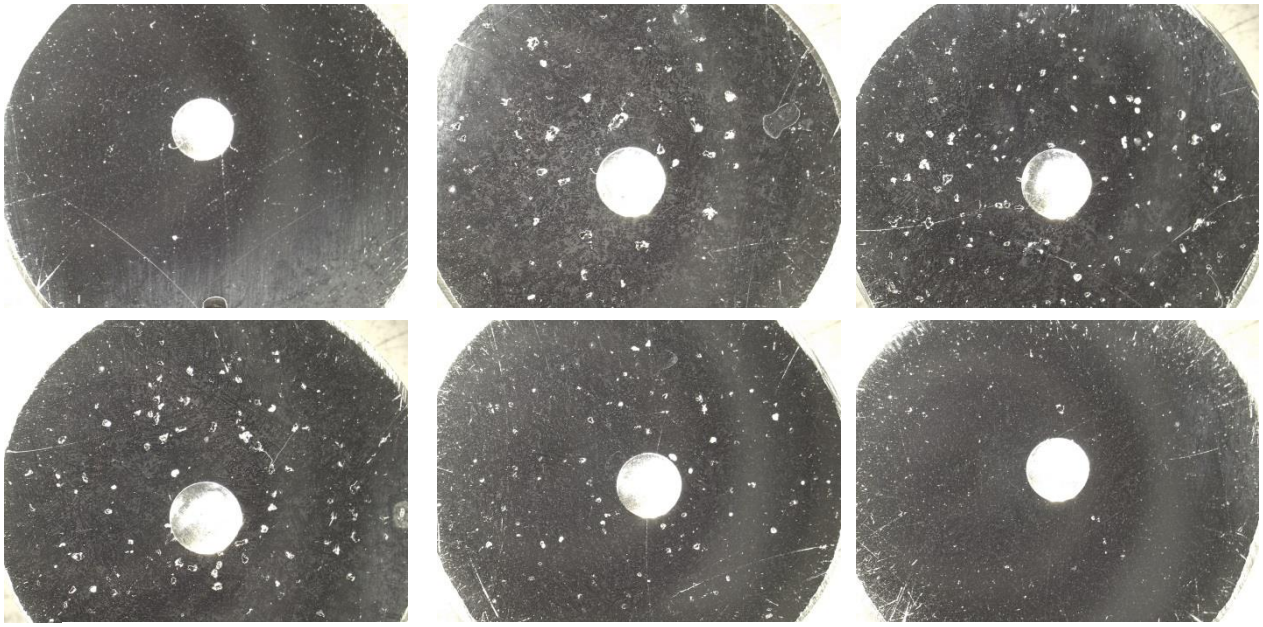
Tillsats av strontium gör att den annars skivformiga eutektiska kiselfasen uppvisar en rundad morfologi. Figur 10 visar strukturen innan resp efter Sr-tillsats. Dessa bilder kommer från metallen som hälldes i stålrör för termisk analys. Det sekundära dendritarmsavståndet, dvs. avståndet mellan de vita ”armarna” (SDAS) är ett mått på stelningstiden. I dessa prover är SDAS ca 50-55µm.



Figur 10 Oförädlad resp. förädlad struktur med 0 resp. 172 ppm Sr (55X) De mörka partiklarna i bilden är framför allt eutektiskt kisel. Prov från termisk analys utförd i stålrör.

Bilaga 2 innehåller bilder över samtliga Sr-halter vid olika förstoringar med kommentarer kring olika faser.

Det har hävdats att strontium kan ge porositet i det färdiga godset även om teorierna går isär. En teori är att större makrosugningar blir mer finfördelade när strontium tillsätts pga. minskad ytspänning och därför ser det ut som att mängden ökat [2]. Nedan ses översiktsbilder över proverna som undersökts där man ser att prov 0 och prov 6 som inte innehåller strontium har betydligt färre porositet än övriga prov. Då detta inte varit fokus i projektet har ytterligare undersökningar inte utförts, men ett visst samband med Sr-halt kan ses även om det inte finns några statisktiska underlag för att så är fallet.

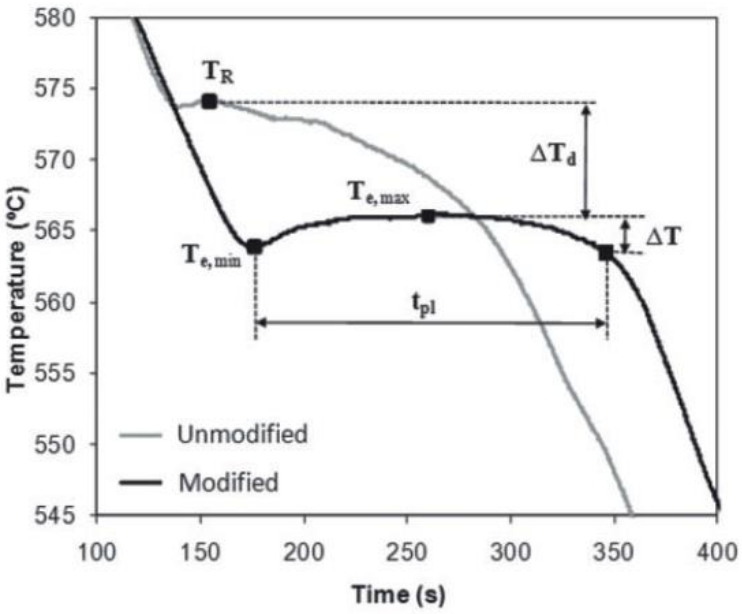


Figur 11 Översiktsbild över undersökta prover där det första och sista provet inte innehåller strontium. Mest strontium finns i sista provet på rad 1 och i första provet på rad 2, vilket också är de prover som innehåller mest porositet. Ett samband till mängden porositet går alltså ev. att se i detta specifika fall. Underlaget är dock för litet för att ge ett tillförlitligt resultat.

5.1.4 Termisk analys

Med hjälp av en temperatur-tid kurva kan man utläsa olika strukturförändringar i materialet under stelning vid termisk analys.

Eguskiza et al. [5] visar de olika intressanta parametrarna i en stelningskurva vad gäller modifiering, Figur 12.

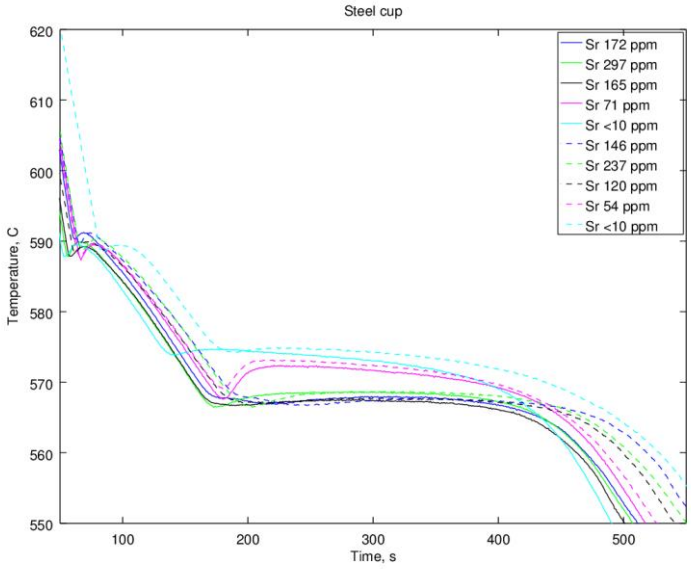


Figur 12 Intressanta parametrar i en stelningskurva [5].

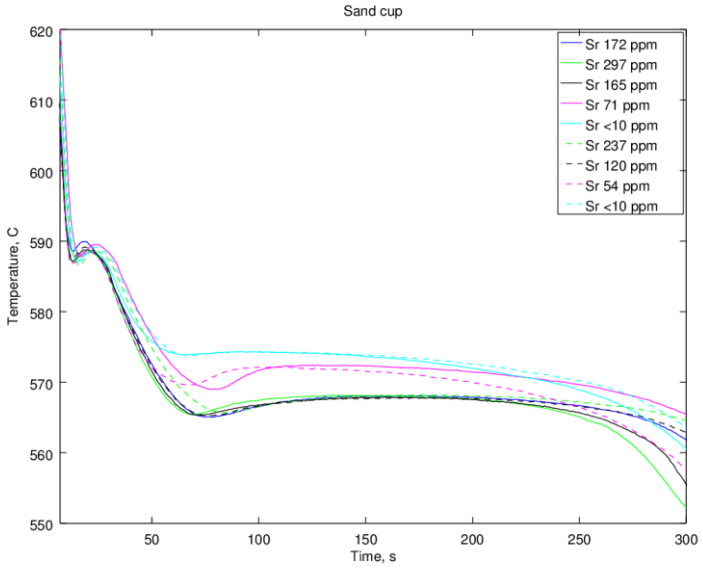
$T_{e,\,min}$ och $T_{e,\,max}$ ger den eutektiska reaktionen och ΔT ger rekalescensen. t_{pl} visar varaktigheten för den eutektiska platån. ΔT_d är sänkningen av den eutektiska platån.

När aluminium stelnar bildas först den primära aluminiumfasen. Det är denna som ses som vita dendriter i en mikrostruktur. Här efter kan olika järninnehållande faser utskiljas t.ex. men sedan bildas den eutektiska fasen. I konventionella AlSi-legeringar består eutektikum av aluminium och kiselfas. I en mikrostruktur syns kiselfasen som mörka utskiljningar. Det är denna kiselfas som modifieras vid tillsats av strontium. Därav är det denna del av kurvan som påverkas vid modifiering.

I diagrammet nedan ser man att de modifierade varianterna testade i stålkopp har en eutektisk platå som ligger lägre i temperatur än de omodifierade, dvs $T_{d,}$ Figur 13. Varianterna med 54 och 71 ppm Sr ligger något lägre än omodifierat, medan varianterna med ännu mer Sr ligger lägre ändå. Liknande resultat ses vid försök i sandkopp, Figur 14. En sänkning av den eutektiska platån är ett tecken på att modifieringen har genomförts. Hur många grader denna sänkning är varierar beroende på bl.a. legeringselement som magnesium, koppar och järn, samt grad av modifiering [15].

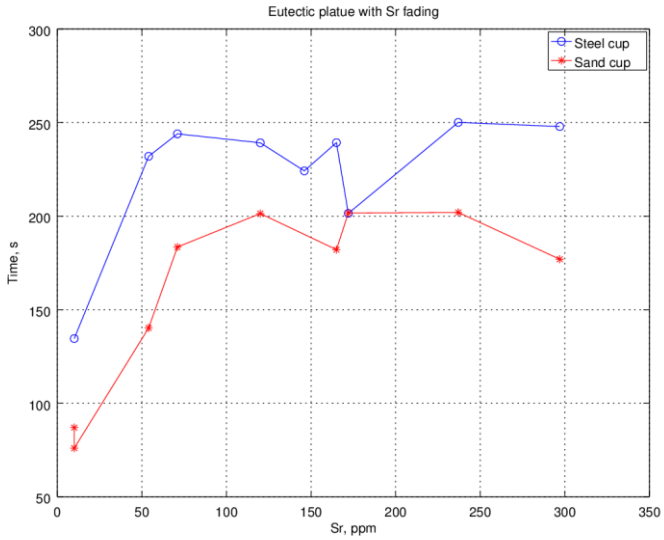


Figur 13 Stelningskurvor för proverna från stålkopp.



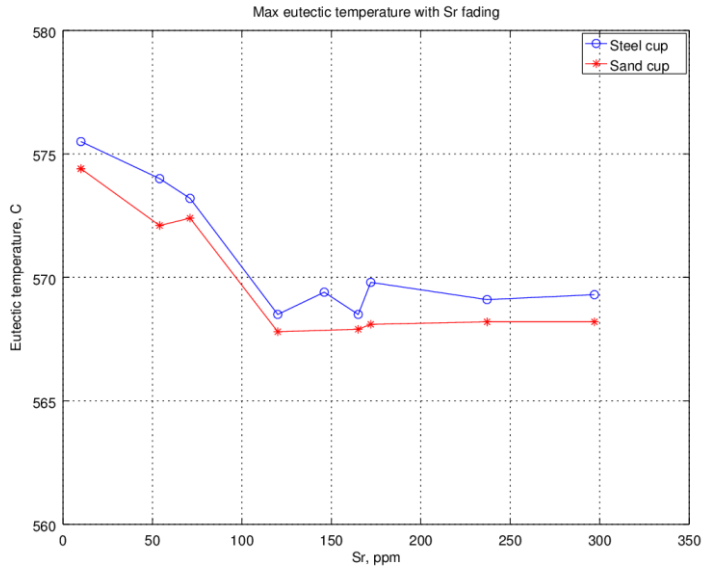
Figur 14 Stelningskurvor för proverna från sandkopp

När man tittar på varaktigheten av den eutektiska platån visade Eguskiza et al [5] att man ser en markant ökning kring 50 ppm Sr från 40 s till ca 150 s, men efter detta sjönk tiden till ca 130-140 s och stannade där. Vi kan visa ett liknande samband enligt Figur 15.

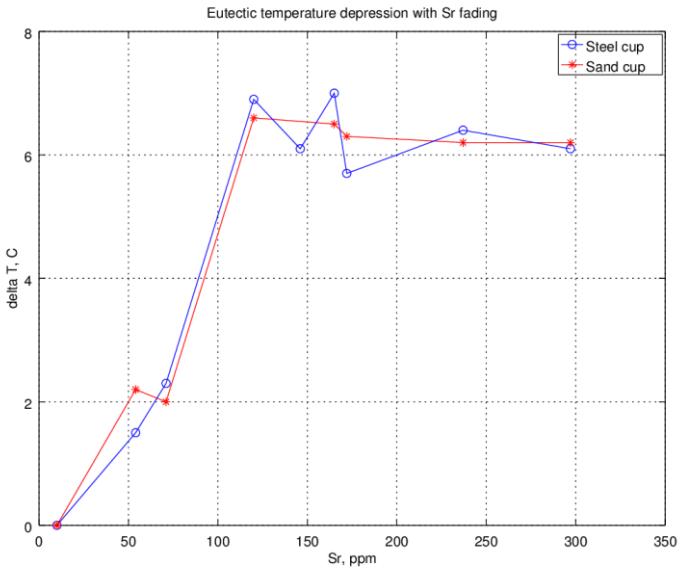


Figur 15 Varaktigheten för den eutektiska platån i relation till Sr-halt.

Projektets resulat vad gäller maximal eutektisk temperatur stämmer också väl överrens med Eguskiza et al [5] . Vid avklingning då strontiumhalten går under 100 ppm Sr sker en temperaturökning av den eutektiska temperaturen från ca 568 °C till 575 °C, Figur 16. Detta ses också i Figur 17 där man ser antal grader som den eutektiska platån sänks med vid strontiummodifiering i relation till avklingning.



Figur 16 Eutektisk temperatur under avklingning



Figur 17 Sänkning av den eutektiska platån

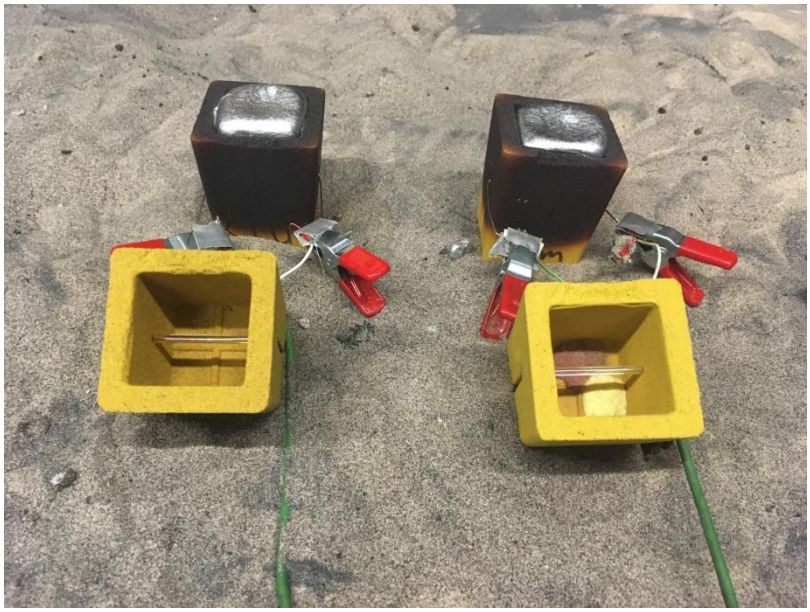
5.2 Gjutförsök magnesium

5.2.1 Utrustning och råmaterial

EN AB-43200 smältes i samma ugn som i föregående försök och kemisk sammansättning kontrollerades med hjälp av gnistspektrometer av märket Bruker Magellan Q8.

För att undersöka huruvida kurvan för temperatur/tid vid termisk analys påverkas av magnesium fanns en teori om att en sandkopp innehållande svavel skulle kunna binda eventuellt fritt magnesium som finns i smältan. Kopparna införskaffades via NovaCast Systems AB.

Försöken, som utfördes på Swerea SWECAST:s gjuteri sattes upp enligt Figur 18. De gula kopparna visar hur kopparna ser ut inuti innan gjutning där ett termoelement inbäddat i ett kvartsrör går horisontellt genom koppen. Termoelementet är i sin tur kopplat till en logger och en PC för temperaturmätning. En konventionell kopp utan svavel och en kopp med svavel kördes parallellt för jämförelse.



Figur 18 Konventionell sandkopp för termisk analys till vänster och sandkopp innehållande svavel till höger.

Nedanstående tabell visar resultatet av den kemiska sammansättningen i materialet under försöken.

Tabell 2 Sammansättningen av smältan i vikts-%. (Mindre legeringselement är exkluderade och likaså aluminium som är den resterande mängden.)

	Si	**Fe**	**Cu**	**Mn**	**Mg**	**Zn**	**Ti**	**Pb**	**Sr**
Förprov – test 1	10,06	0,34	0,03	0,29	0,30	0,10	0,02	0,003	0,001
Efter kornförfining och förädling med Sr – test 2	10,10	0,34	0,03	0,29	0,30	0,10	0,03	0,003	0,0223
Test 3 (efter drygt 45 min hålltid)	10,11	0,34	0,03	0,29	0,29	0,10	0,03	0,003	0,0178
Efter justering Sr + tillsats Mg – test 4	10,06	0,34	0,03	0,29	0,63	0,10	0,03	0,003	0,0249
Efter hålltid 1,5 tim – test 5	10,17	0,34	0,03	0,29	0,61	0,09	0,03	0,003	0,0205

5.2.2 Termisk analys

Som litteraturen antyder är det viktigt att man förstår de kemiska reaktionerna i materialet för att kunna tolka kurvorna man får från termisk analys. Enligt Bäckerud et al [8] sker följande huvudsekvenser vid stelning av hypoeutektiska legeringar (legeringar med kiselhalt mellan 5 och 10%):

1. Bildandet av ett dendritiskt nätverk av α-aluminium
2. Den eutektiska Al-Si-reaktionen
3. Utskiljning av sekundära eutektiska faser som t.ex. Mg_2Si

Utöver dessa reaktioner sker ett antal utskiljningar av intermetalliska faser där de vanligaste är Al_5FeSi (β-AlFeSi), Al_8Fe_2Si (eller alternativ α-AlFeSi) och $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$ [8, 18].

AlMnFeSi-fasen, som även kallas slam, är en för-dendritisk fas, dvs. den kan utskiljas innan dendriterna kärnbildas och detta sker vid upp till 650°C. Efter detta bildas dendriter och AlMnFeSi tillsammans runt 600°C, ibland även med AlFeSi-fasen. Den eutektiska fasen Al+Si bildas runt 550°C. Under denna kan även AlFeSi-fasen och Mg_2Si bildas. Temperaturerna beror både på legeringens innehåll och stelningshastighet.

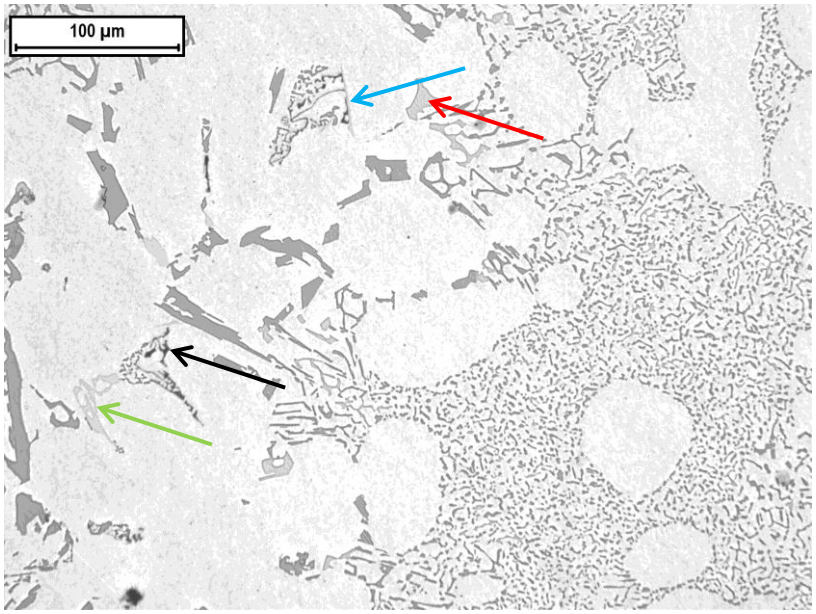
Ett exempel på detta ur ref. [8] där reaktionerna i AlSi7Mg är som följer:

1.	Dendritiskt nätverk	614°C
2.	α-Al och AlMnFeSi-fas (och ev. AlFeSi)	594°C
3.	Al+Si och AlFeSi	575°C
4.	Al+Si och Mg_2Si	555°C

Efter detta kan även andra komplexa faser bildas vid vissa förutsättningar, som t.ex. snabb stelning.

Dessa reaktioner ska då synas på kurvan för termisk analys. Ibland är vissa reaktioner svåra att se på en temperatur-tid-kurva och man får då använda derivatan av kurvan för att förstärka dessa. Vid väldigt låga halter av magnesium kan dessa vara svåra att detektera.

Inga större skillnader kan ses i mikrostrukturen för de olika testerna. Ovanstående faser kan identifieras enligt Figur 19.

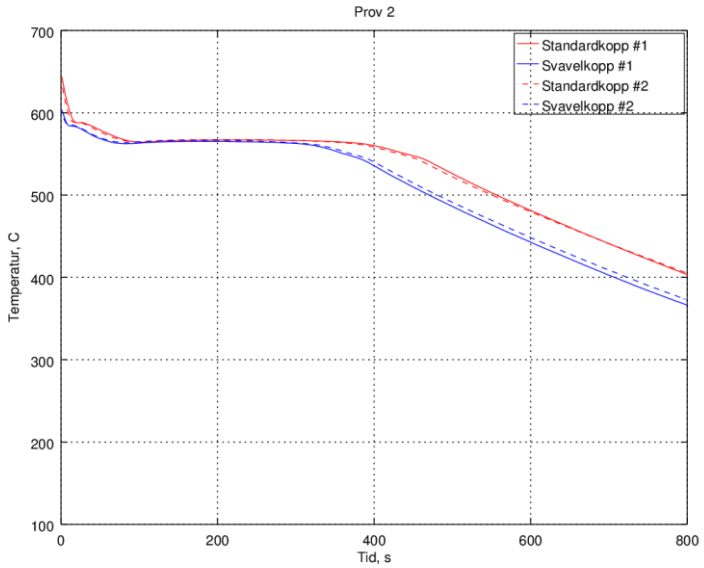


Figur 19 Mikrostruktur från prov 5 där man kan se AlMnFeSi-fas (röd pil), β-AlFeSi (blå pil) α-AlFeSi (grön pil) och Mg_2Si (svart pil).

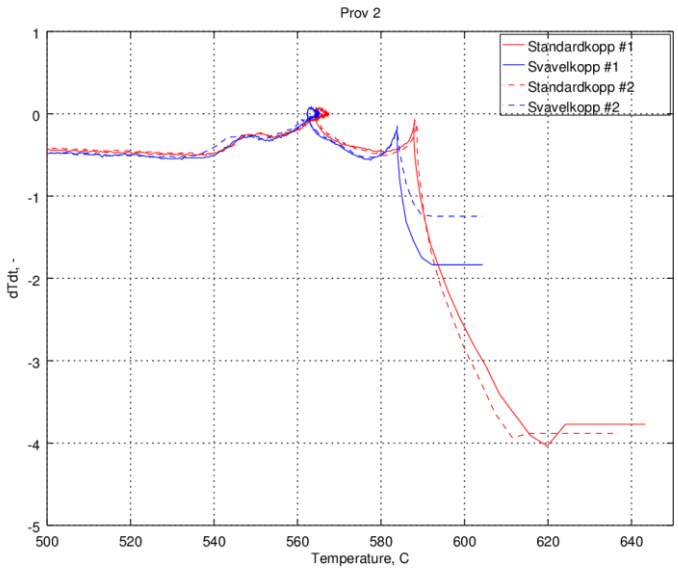
5.2.3 Termisk analys med användning av svavelkoppar

I gjutförsöken användes en traditionell kopp för termisk analys samt en kopp innehållande svavel som tidigare nämnts. Detta för att se om svavel eventuellt skulle reagera med ev. fritt magnesium i smältan.

I Figur 20 visas temperatur-tid-kurva från test 2 där smältan är kornförfinad och modifierad med strontium. De röda kurvorna är resultatet från standardkopp och de blå kurvorna är resultatet från svavelkopp. De primära aluminiumdendriterna bildas vid ca 580-585°C och den eutektiska reaktionen sker vid ca 565-567°C. Detta gäller oavsett kopp. Enligt [12] sker de olika reaktionerna vid samma temperatur oavsett Mg-innehåll och dessa försök bekräftar detta. Det som skiljer mellan att gjuta i standardkopp mot att gjuta i svavelkopp är framför allt varaktigheten på den eutektiska platån, som sänks i svavelkoppen. Skillnaden är mellan 33 och 62 sekunder. Man ser även att temperaturen avtar snabbare vid användning av svavelkopp.



Figur 20 Temperatur-tid-kurva från termisk analys, test nr 2.



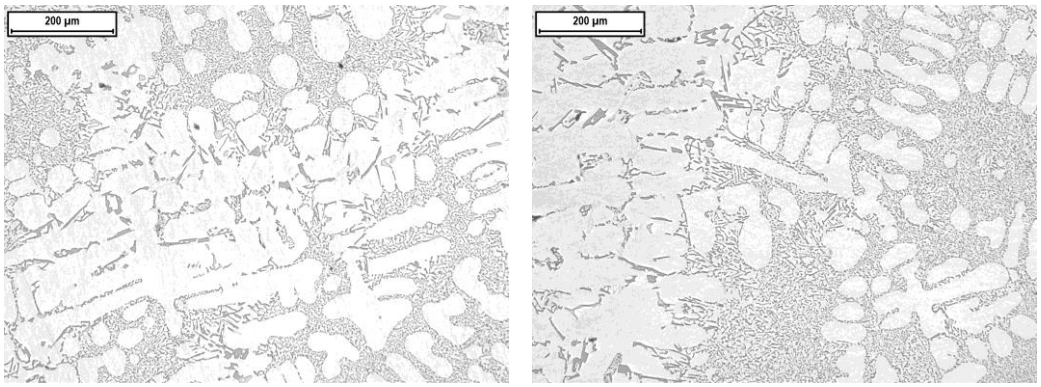
Figur 21 Andra derivatan av ovanstående temperatur-tid-kurva i Figur 20.

I Figur 21 ser man möjligen att den primära kärnbildningen av α-Al sker något tidigare i standardkoppen än i svavelkoppen. Skillnaden är dock endast ca 5°C och skulle kunna bero på mätonoggrannhet.

Det finns arbete gjort på användning av svavel som förädlingsämne, dvs. som ersättning för natrium och strontium [16, 17]. Då har man dock tillsatt halter av svavel till smältan. Vid termisk analys i ref. 17 visar man att reaktionstemperaturerna för primär kärnbildning av α-Al så väl som för bildandet av eutektikum ökar med tillsats av svavel och att tiden för den eutektiska reaktionen är längre. Detta ser vi inte när vi använder svavel i koppen där reaktionstemperaturerna är mer eller mindre lika och att tiden för eutektisk reaktion är kortare. Troligtvis är både mängden svavel och tiden för reaktionen i koppen för lågt för att man ska kunna göra en realistisk jämförelse dock. I denna studie gjordes försök att identifiera svavel med hjälp av EDS, men pga. av för låg halt var detta inte möjligt.

5.2.4 Mikrostruktur

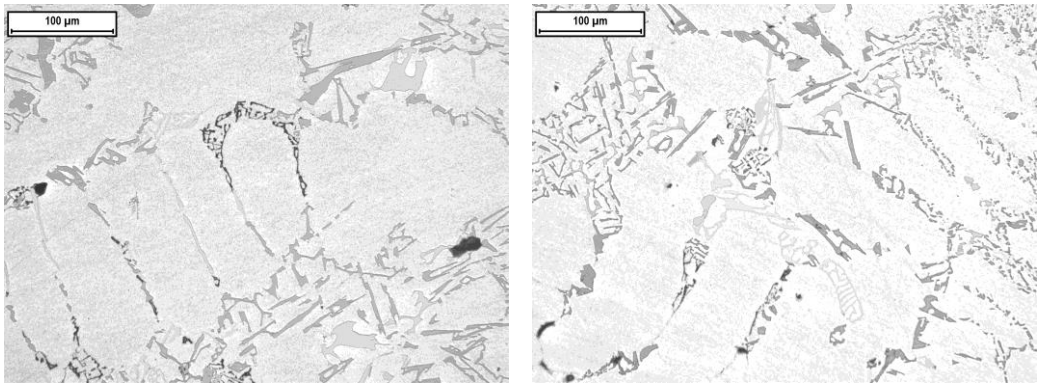
Vid undersökning av mikrostrukturen ses inga egentliga skillnader mellan proven. Figur 22 visar mikrostruktur från svavelkopp resp. standardkopp.



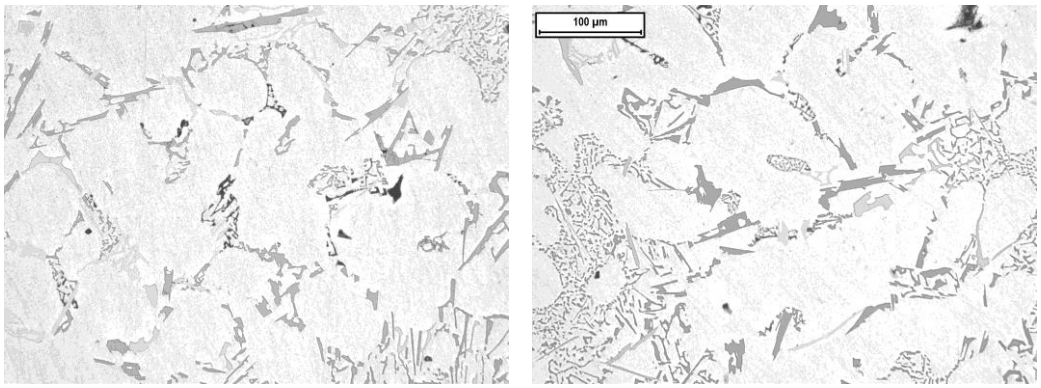
Figur 22 Från svavelkopp resp. standardkopp (110X)

Figur 23 visar resultat från standardkopp med låg och hög magnesiumhalt och Figur 24 visar detsamma från svavelkopp.

Det gjordes även en s.k. mapping i svepelektronmikroskop, men denna visade heller inga skillnader.



Figur 23 Från standardkopp 0,30 % Mg resp. standardkopp 0,61% Mg (220X)



Figur 24 Från svavelkopp 0,30 % Mg resp. svavelkopp 0,61% Mg (220X)

6 Diskussion och slutsats

Vi har i projektet inte kunnat visa på det fria strontiumet som krävs för en tillfredställande förädling av kiselfasen. I litteraturen finns det dock dokumenterat att strontium som finns i smältan bundet till intermetalliska faser inte kommer att bidra till att runda av kiselfasen. I fall då man har en komponent där den kemiska analysen visar tillräcklig strontiumhalt, men där mikrostrukturen avviker gällande detta kan man anta att detta är orsaken. Detta bör då kunna avhjälpas med att tillsätter nytt strontium till smältan innan gjutning.

Termisk analys visar att halter över 120 ppm strontium i detta fall inte ger något mervärde mer än att man har marginal vad gäller avklingning av strontium. Avklingningen i Fundo Components produktionsugn visade sig endast vara ca 25 ppm på 7 timmar. Erforderlig halt beror därför på hur lång tid smältan får stå innan gjutning samt hur lång tid gjutningen tar.

I projektet utfördes även termisk analys av AlSi10Mg(Cu), EN AC-43200 där standardkopp jämfördes med svavelkopp för att utreda om någon skillnad kunde ses mellan dessa båda kopparna. Alla provtagningar visar att tiden för den eutektiska reaktionen minskar när svavelkopp används. Inom denna studie har det

dock inte funnits utrymme att utreda varför. Svavel som legeringsämne har använts i studier för att förädla kiselfasen. När strontium används för förädling ökar tiden för den eutektiska reaktionen [18]. Att tiden minskar med svavelkopp bör då sannolikt inte ha med en modifieringseffekt att göra, vilket heller inte är sannolikt pga. Den korta tid svavel är i kontakt med metallen.

7 Industrinyttan med projektet

Termisk analys är en användbar metod för att säkerställa kornförfining och förädling av smältan innan gjutning. För att använda metoden till mer kvantitativt resultat krävs betydligt mer arbete än vad som ryms i en sådan här studie.

Studien visar att strontiumhalter över 120 ppm inte gör särskilt mycket vad gäller termisk analys. Detta skulle behöva bekräftas med hållfasthetsprovning. I en industriell ugn visade sig avklingningen i detta projekt vara ca 20 ppm på 7 timmar. Möjligen kan man då tänka att den tillsatta mängden strontium skulle kunna sänkas vid normal produktion. Fler tester krävs dock för att bekräfta detta. En sänkning skulle minska materialkostnaden för företaget.

8 Referenser

1. Svenningsson, R. och M. Fredriksson, Termisk analys – prediktering av porositet i aluminiumgjutgods, 2017-007, Svenska Gjuteriföreningen
2. Gruzleski, J.E. och B.M. Closset, The treatment of liquid aluminum-silicon alloys. Des Plaines, Illinois: American Foundrymen's Society, Inc., (1990).
3. Zarif, M., B. McKay, och P. Schumacher, Study of heterogeneous nucleation of eutectic Si in high-purity Al-Si alloys with Sr addition. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, Vol. 42:6, 1684-1691, (2011)
4. Balart, M., J. Patel, och Z. Fan, Melt Protection of Mg-Al Based Alloys. *Metals*, Vol. 6:6, 131, (2016)
5. Eguskiza, S., et al., Study of strontium fading in Al-Si-Mg and Al-Si-Mg-Cu alloy by thermal analysis. *International Journal of Metalcasting*, Vol. 9:3, 43-50, (2015)
6. Sigworth, G., Modification of Aluminium-Silicon Alloys, in ASM Handbook, ASM International, (2008).
7. Liao, H. och G. Sun, Mutual poisoning effect between Sr and B in Al-Si casting alloys. *Scripta Materialia*, Vol. 48:8, 1035-1039, (2003)
8. Bäckerud, L., G. Chai, och J. Tamminen, Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, vol 2: Foundry Alloys, ed. AFS-Skanaluminium. Stockholm: AFS-Skanaluminium. 266, (1990).
9. Campbell, J., Complete Casting Handbook. Complete Casting Handbook. Oxford: Butterworth-Heinemann. xxix, (2011).
10. Moustafa, M.A., F.H. Samuel, and H.W. Doty, Effect of solution heat treatment and additives on the hardness, tensile properties and fracture behaviour of Al-Si (A413.1) automotive alloys. *Journal of Materials Science*, Vol. 38:22, 4523-4534, (2003)

11. Wang, Q.G., C.H. Caceres, and J.R. Griffiths, Damage by eutectic particle cracking in aluminum casting alloys A356/357. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* Vol. 34:12, 2901-2912, (2003)
12. Mackay, R.I. and J.E. Gruzleski, Quantification of magnesium in 356 alloy via thermal analysis. *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 10:5, 255-265, (1998)
13. Nafisi, S., D. Emadi, and R. Ghomashchi, Impact of Mg addition on solidification behaviour of Al-7%Si alloy. *Materials Science and Technology*, Vol. 24:6, 718-724, (2008)
14. Kommunikation med John E. Gruzleski, Emeritus Professor, McGill University, Quebec
15. Heusler, L., Schneider, W., Influence of alloying elements on the thermal analysis results of Al–Si cast alloys, Journal of Light metals, Vol. 2, Issue 1, 2002
16. Onyia, C.W. et al, Effects on sulphur addition on microstructural modficiation and mechanical properties of sand cast Al-12wt% Si alloy, Nigerian Journal of Technology, Vol. 33, No 1, January 2014
17. Kajornchaiyakul, J., Sirichaivejakul, S., Moonrin, N., la metallurgica italiana, 10/2005
18. Tenekedjiev, N. et al, Microstructure and thermal analysis of strontium-treated aluminum-silicon alloys, American Foundrymen´s Society, 1995

Bilaga 1

Kemisk sammansättning av materialet i försök kring strontium

	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7	Test 8	Test 9	Test 10
Si	10,58	10,64	10,56	10,57	10,59	10,57	10,66	10,56	10,59	10,55
Fe	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,34	0,35
Cu	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Mn	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Mg	0,29	0,29	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,24	0,2	0,19
Zn	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ti	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
B	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Pb	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Zr	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Sr	0,0172	0,0146	0,0297	0,0237	0,0165	0,012	0,0071	0,0054	0,001	0,001
Halter i vikts-%										

Bilaga 2

Mikrostruktur vid 55X förstoring

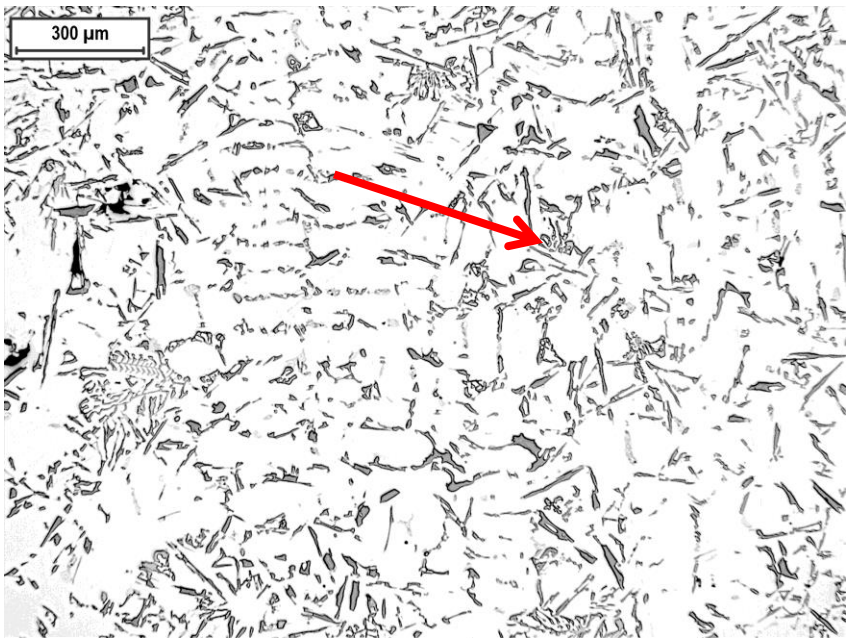


Bild 1

Prov 0

<0,0010 ppm Sr

Förstoring: 55X

Inget Sr tillsatt och man ser heller ingen avrundning av kiselfasen som här har en ”pinnig” form (se pil för exempel)

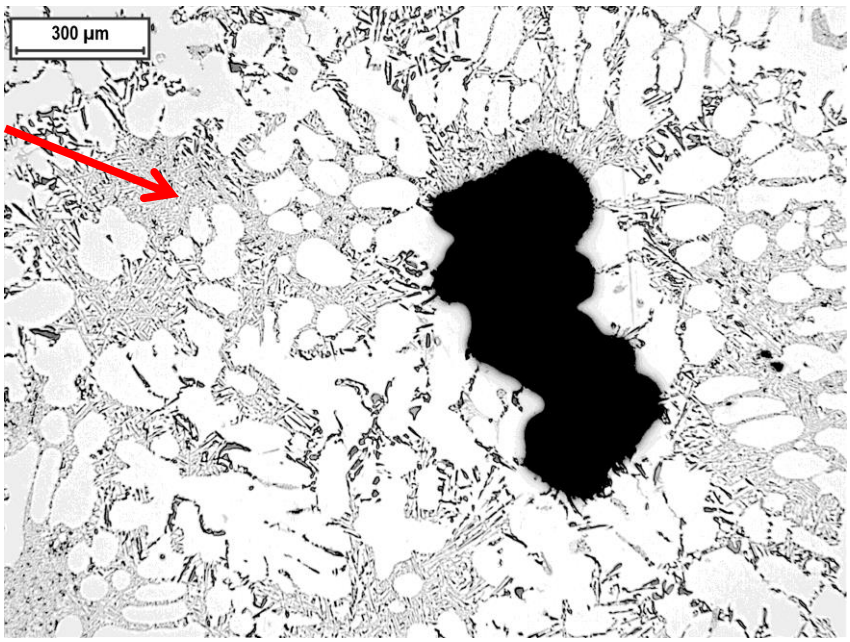


Bild 2

Prov 1

172 ppm Sr

Förstoring: 55X

Kiselfasen är avrundad och finare (se pil för exempel)

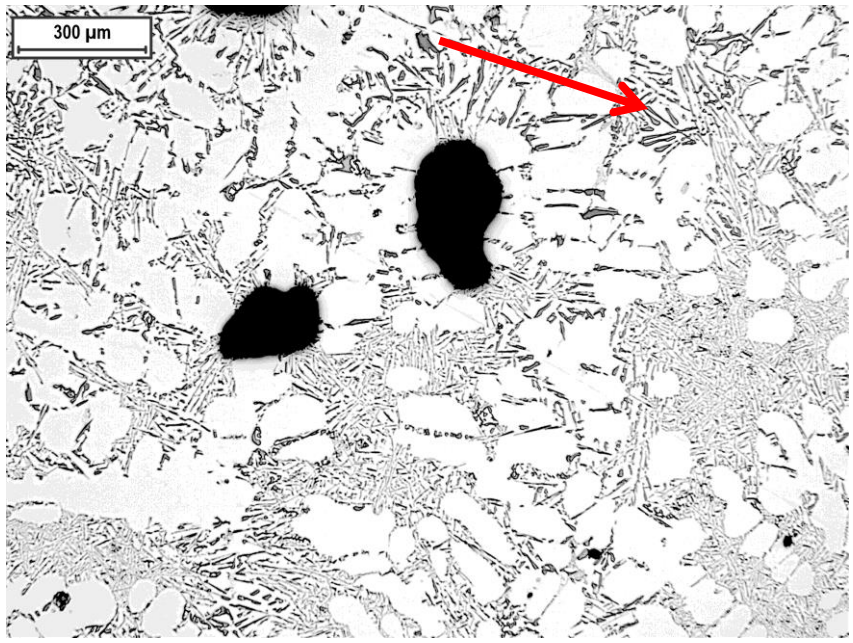


Bild 3

Prov 3

297 ppm Sr

Förstoring: 55X

Vissa områden uppvisar god förädling med avrundad kiselfas, medan vissa uppvisar den mer ”pinniga” fasen (se pil för exempel)

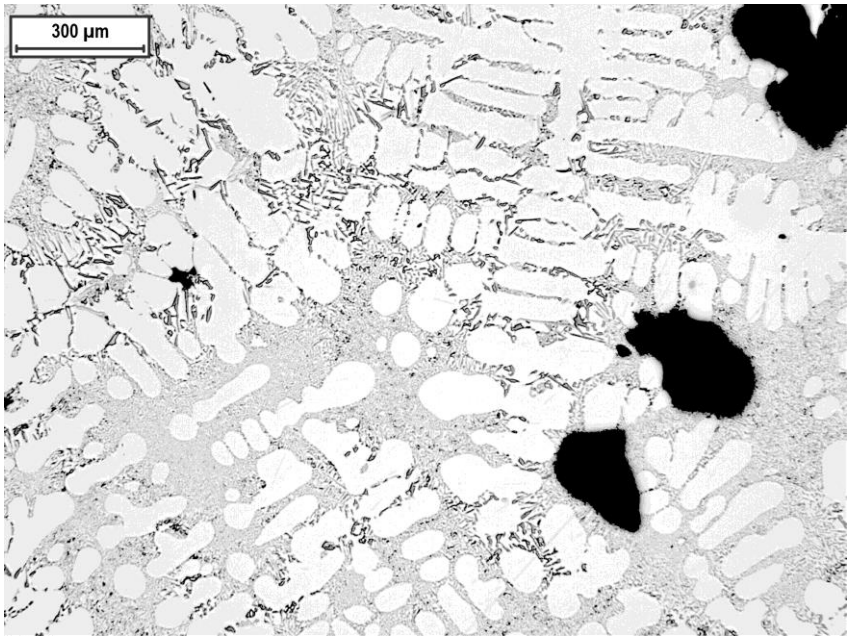


Bild 4

Prov 4

165 ppm Sr

Förstoring: 55X

Större delen av kiselfasen uppvisar en avrundad och finare form.

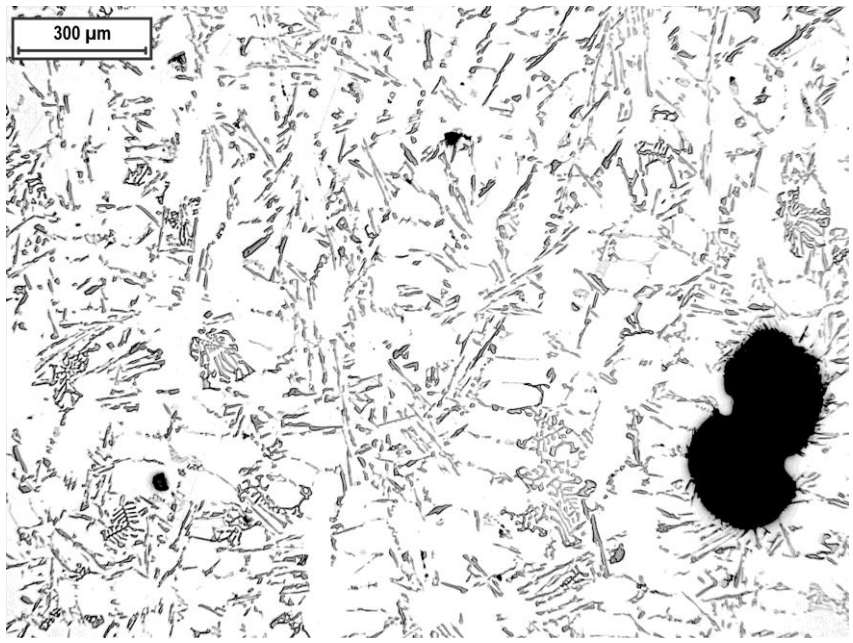


Bild 5

Prov 5

71 ppm Sr

Förstoring: 55X

Effekten av förädlingen har avtagit och kiselfasen har åter igen blivit mindre rund.

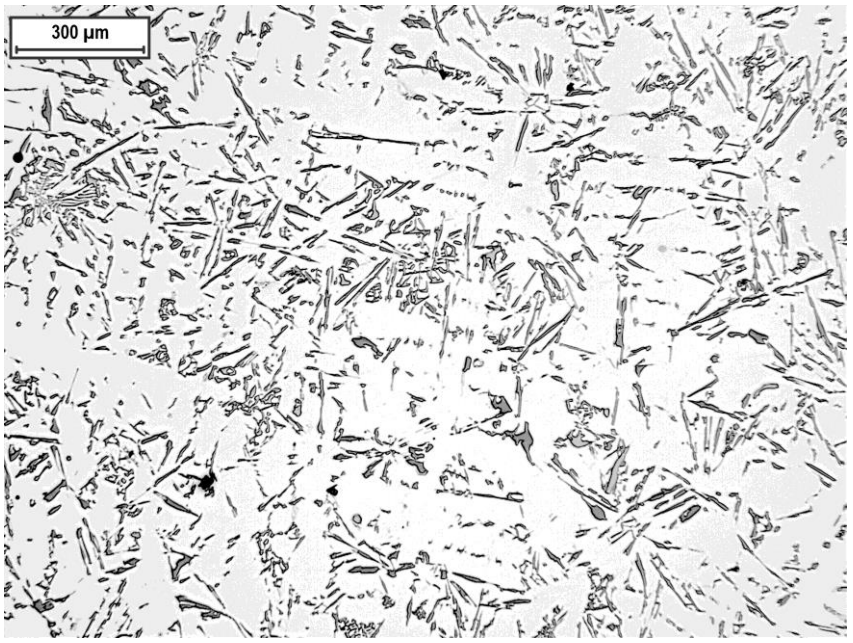


Bild 6

Prov 6

<0,0010 ppm Sr

Förstoring: 55X

Inget Sr finns kvar i smältan dagen efter försöken och kiselfasen påminner om den oförädlade ursprungssmältan.

Mikrostruktur vid 110X förstoring

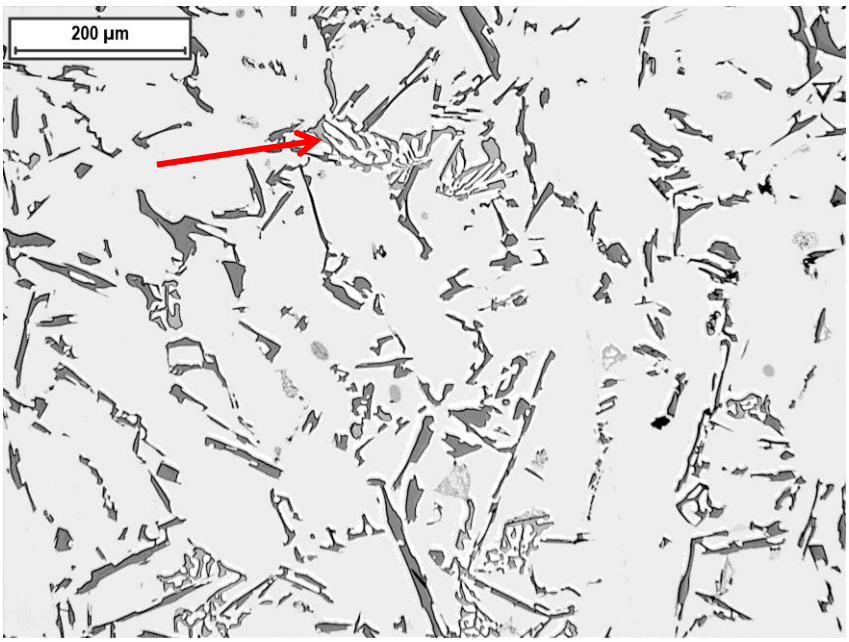


Bild 7

Prov 0

<0,0010ppm Sr

Förstoring: 110X

Förutom oförädlad kiselfas syns en del järnrika faser som troligtvis är $Al_8Mg_3FeSi_6$ (se pil). Kiselfasen är något mörkare grå än järnfaserna.

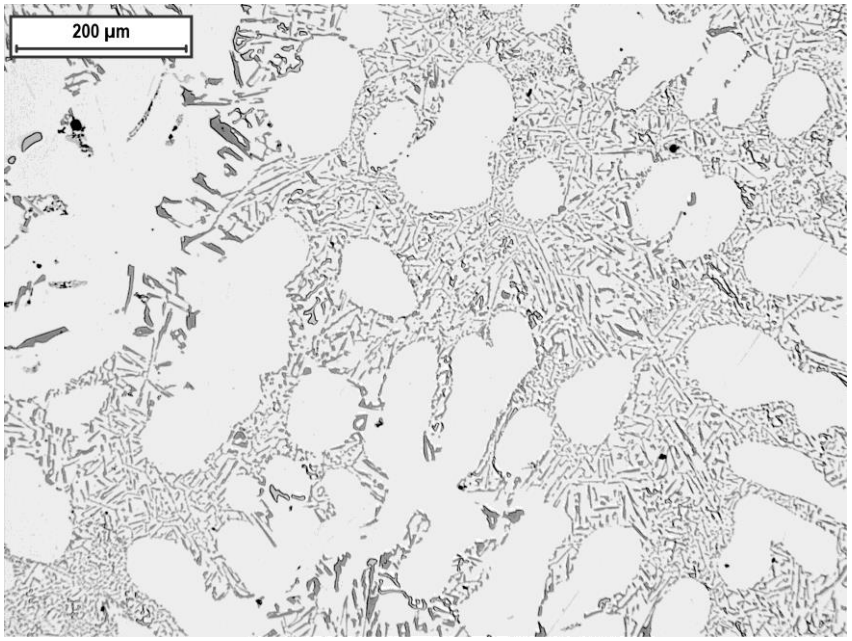


Bild 8

Prov 1

172ppm Sr

Förstoring: 110X

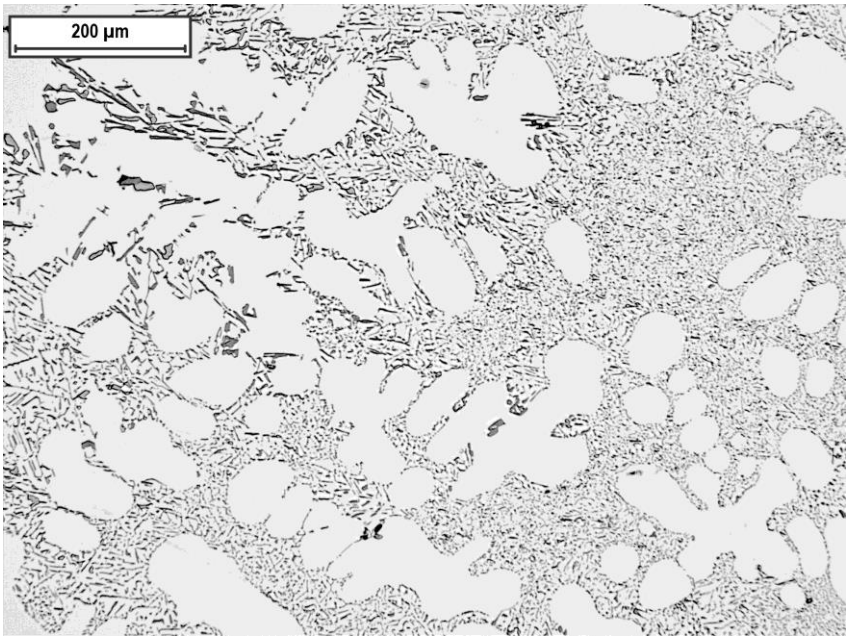


Bild 9

Prov 3
297 ppm Sr
Förstoring: 110X

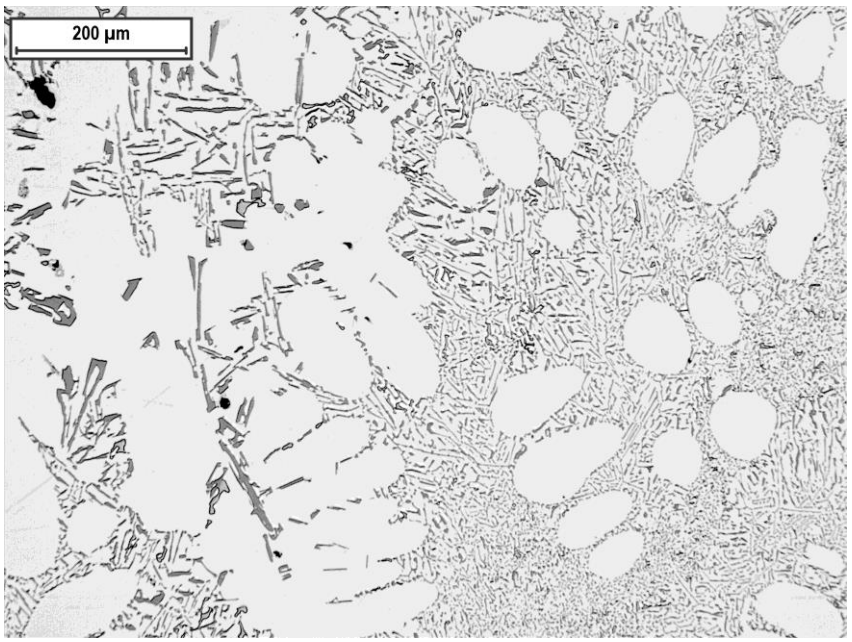


Bild 10

Prov 4
165 ppm Sr
Förstoring: 110X

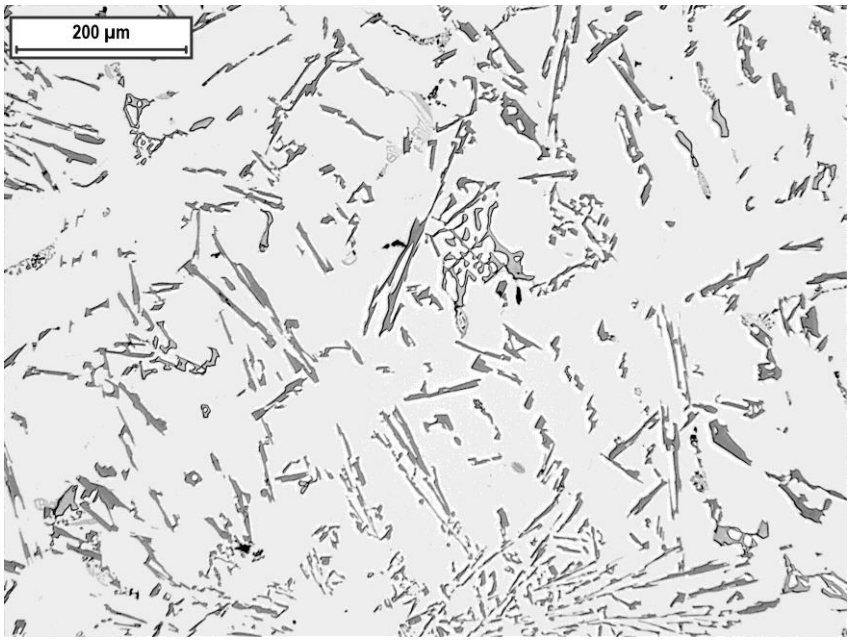


Bild 11

Prov 5

71 ppm Sr

Förstoring: 110X

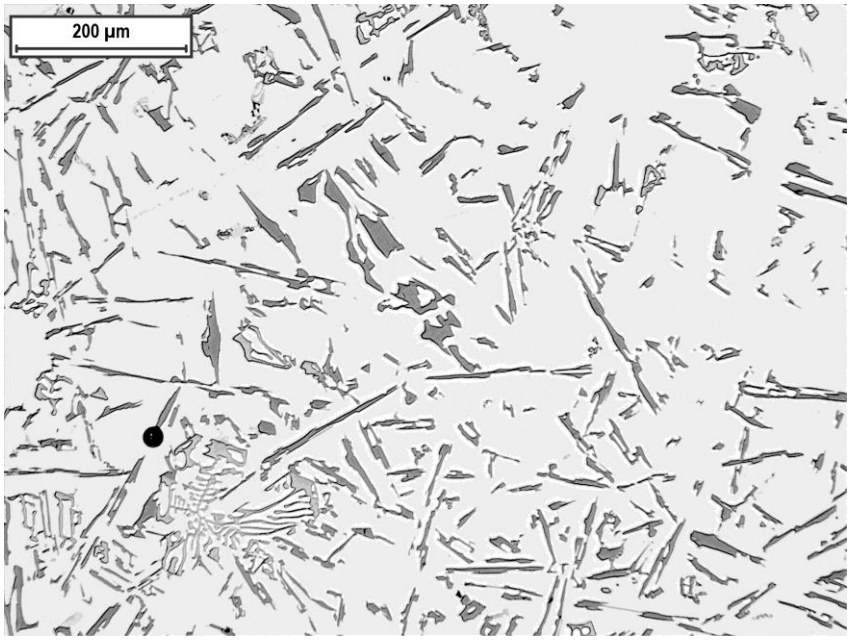


Bild 12

Prov 6

<0,0010ppm Sr

Förstoring: 110X

Mikrostruktur vid 220X förstoring

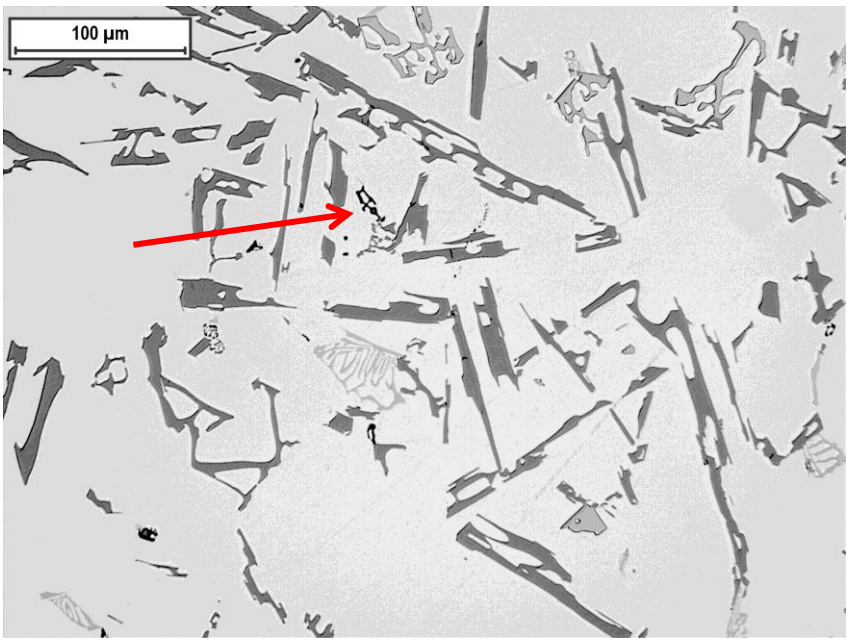


Bild 13

Prov 0

<0,0010ppm Sr

Förstoring: 220X

Mörkgrå kiselfas tillsammans med ljusare grå järnfaser. Liten svart fas är Mg_2Si (se pil).

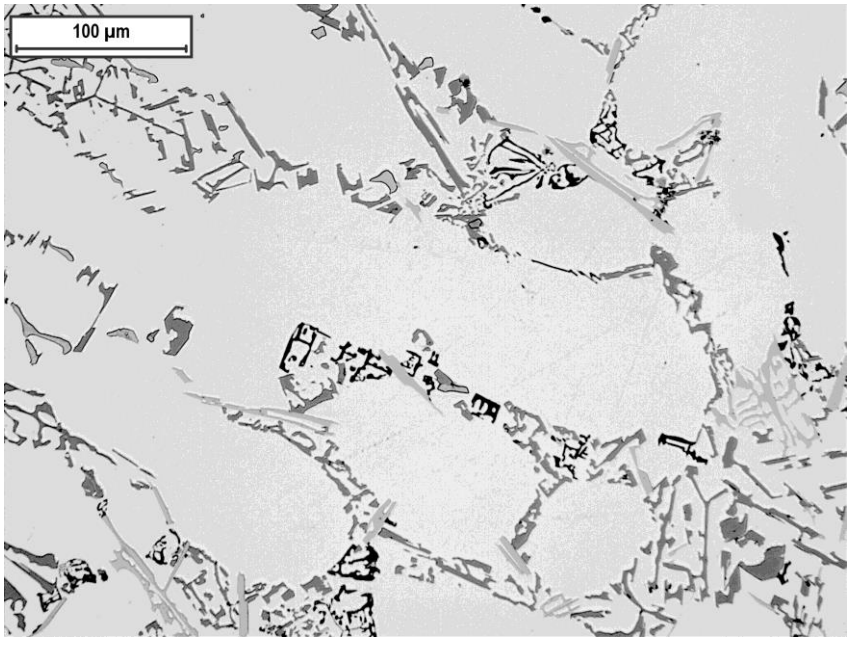


Bild 14

Prov 1

172 ppm Sr

Förstoring: 220X

Betydligt större synlig mängd av den svarta Mg_2Si. Samma beteende uppvisar prov 3 och 4.

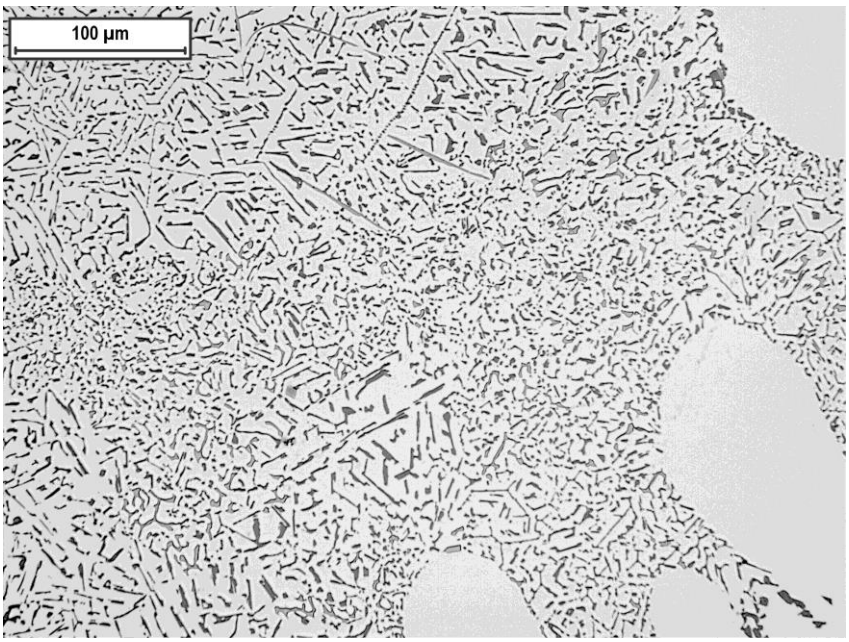


Bild 15

Prov 1

172 ppm Sr

Förstoring: 220X

Förädlad kiselfas

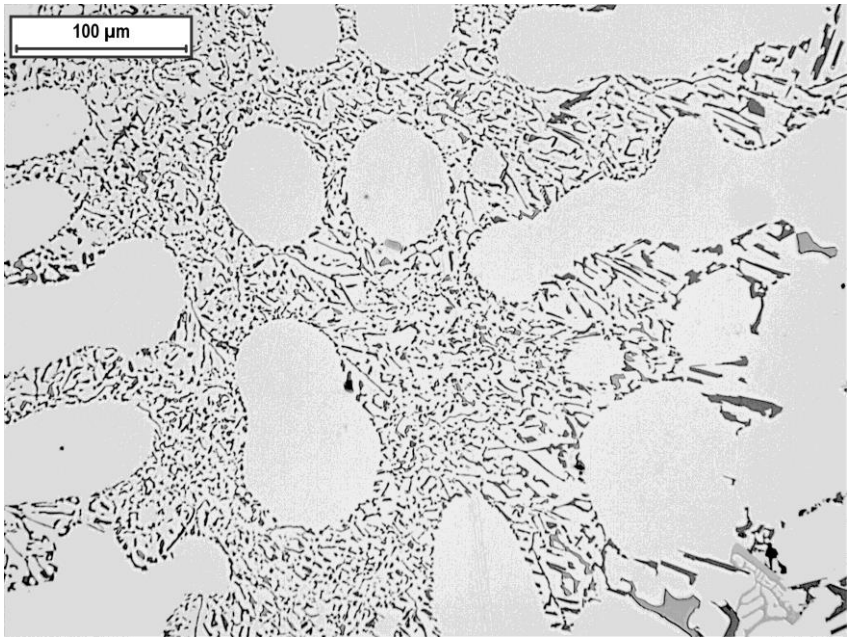


Bild 16

Prov 3

297 ppm Sr

Förstoring: 220X

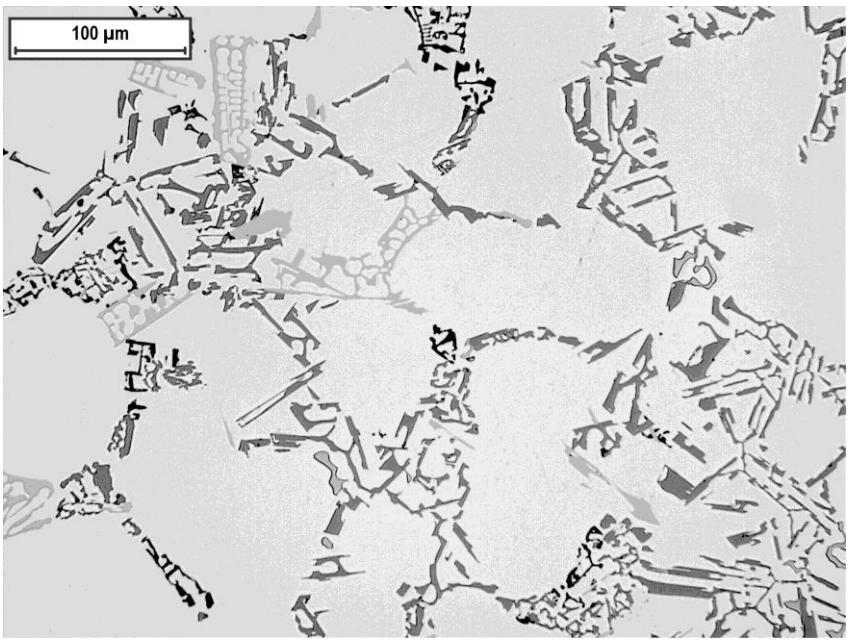


Bild 17

Prov 3

297 ppm Sr

Förstoring: 220X

Mörkgrå kiselfas tillsammans med ljusare grå järnfaser. Svart Mg_2Si syns också.

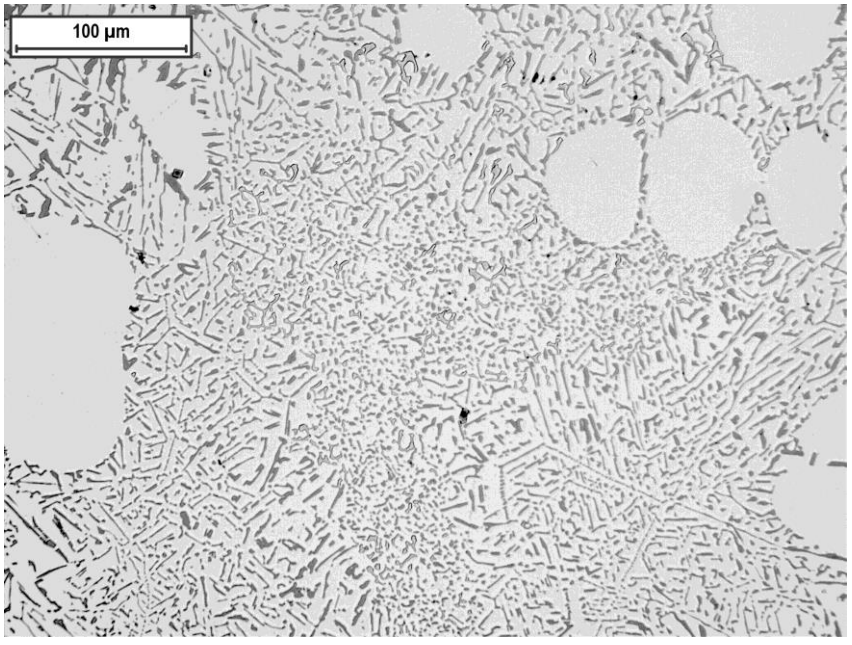


Bild 18

Prov 4

165 ppm Sr

Förstoring: 220X

Förädlad kiselfas.

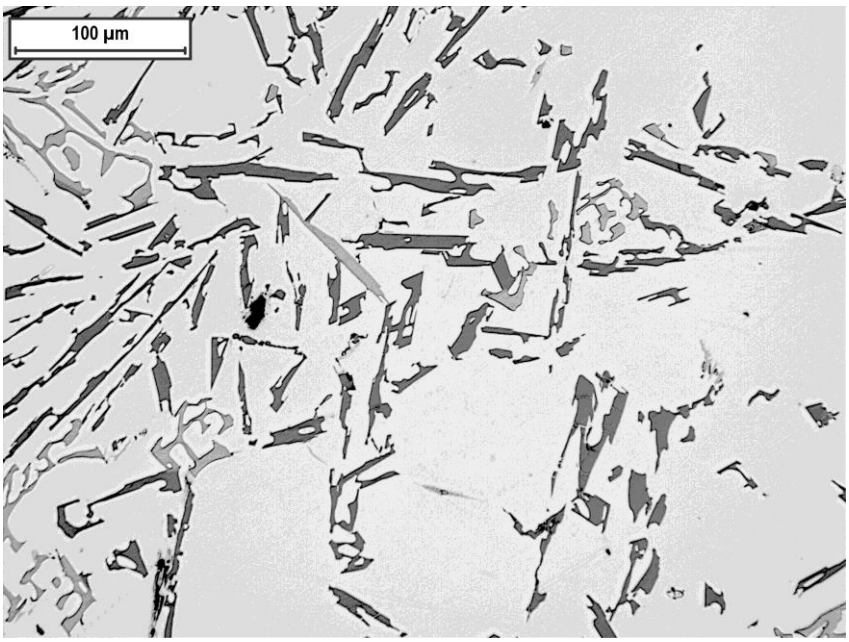


Bild 19

Prov 6

<0,0010ppm Sr

Förstoring: 220X

Mörkgrå kiselfas tillsammans med ljusare grå järnfaser. Inte alls lika tydlig Mg_2Si.