



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



A stroncium hatása az Al-Si öntészeti ötvözetek szövetszerkezetére

Készítette:

Kósa Anett

Konzulensek:

Dr. Dúl Jenő

egyetemi docens

Dr. Gácsi Zoltán

egyetemi tanár

Öntészeti Intézeti Tanszék

Fémtni és Képlékeny-alakítástani Tanszék

2011

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi összefoglaló	4
2.1. Az Al-Si kétalkotós rendszer jellemzése	4
2.2. Az Al-Si-Cu ternér rendszer jellemzése	6
2.3. Az Al-Si eutektikum módosításának jellemzése	7
3. Az alkalmazott vizsgálatok és mérési eredmények	11
3.1. Üzemi körülmények között öntött minták vizsgálata	11
3.1.1. Mikroszkópi szövetvizsgálat.....	12
3.1.2. Az eutektikus Si részecskék kvantitatív metallográfiai jellemzése számítógépes képelemzés alkalmazásával.....	14
3.1.3. A minták Sr tartalmának meghatározása ICP (inductive coupled plasma spectrometry) eljárás alkalmazásával	15
3.1.4. Öntött szakítópálcákból vett minták szövetszerkezetének összehasonlítása a termikus analízisből származó mintákéval	18
3.2. Saját kísérletből származó minták vizsgálata.....	20
3.2.1. Mikroszkópi szövetvizsgálat.....	21
3.2.2. Az eutektikus Si részecskék kvantitatív metallográfiai jellemzése számítógépes képelemzés alkalmazásával.....	24
3.2.3. Scanning elektronmikroszkópi vizsgálat és mikroszondás analízis	25
4. Összefoglalás.....	27
5. Irodalomjegyzék.....	28

1. Bevezetés

Az alumínium öntészeti ötvözetek fontos csoportját alkotják az Al-Si ötvözetek, melyek széleskörű felhasználással rendelkeznek, legfőképp az autóiparban, de akár az űrhajózás területén is találkozhatunk velük. Egy adott ötvözet felhasználási területét a belőle készült öntvény fizikai és mechanikai tulajdonságai határozzák meg, melyet kémiai összetételük és szövetszerkezetük befolyásol. A hipoeutektikus Al-Si öntészeti ötvözetek esetén a szövetszerkezet két fő alkotója a primér α -Al szilárdoldat dendritek és az Al-Si eutektikum, így a mechanikai tulajdonságok leginkább ezek tulajdonságaitól függenek.

Az eutektikum képződésekor a szilícium durva, lemezes formában kristályosodik, mely mechanikai szempontból előnytelen az öntvényre nézve, hiszen az éles sarkok feszültséggyűjtő helyek, így a használat során törést eredményezhetnek. Ezen morfológia megváltoztatására az Al-Si öntészeti ötvözetekhez módosító anyagként stronciumot adagolnak, melynek hatására az eutektikus Si gömbszerű alakban kristályosodik, javítva ezzel az adott öntvény mechanikai tulajdonságait. A stroncium már pár száz ppm mennyiségben kifejti módosító hatását, az ipari gyakorlatban alkalmazott mennyiség: 150-250 ppm.

Dolgozatomban a különböző mennyiségekben alkalmazott Sr szövetszerkezetre gyakorolt hatását vizsgálom, különös tekintettel az ipari gyakorlatban alkalmazott mennyiség szempontjából. Továbbá üzemi körülmények között bevett technológiai lépés az alapanyagként használt ötvözetek meglévő Sr tartalmához –mely min. 150 ppm Sr-ot jelent - további 50 ppm mennyiségű Sr adagolása. Ezért dolgozatom további céljaként fogalmazódik meg annak vizsgálata, hogy ez a többlet Sr adagolás elhagyható-e.

TDK dolgozatom keretén belül többféle vizsgálatot is alkalmaztam, melyek tárgyaként szereplő mintadarabok egy része üzemi körülmények között készült, másik részét pedig saját öntési kísérletben állítottuk elő.

Vizsgálataim elvégzése során a következő méréseket alkalmaztam:

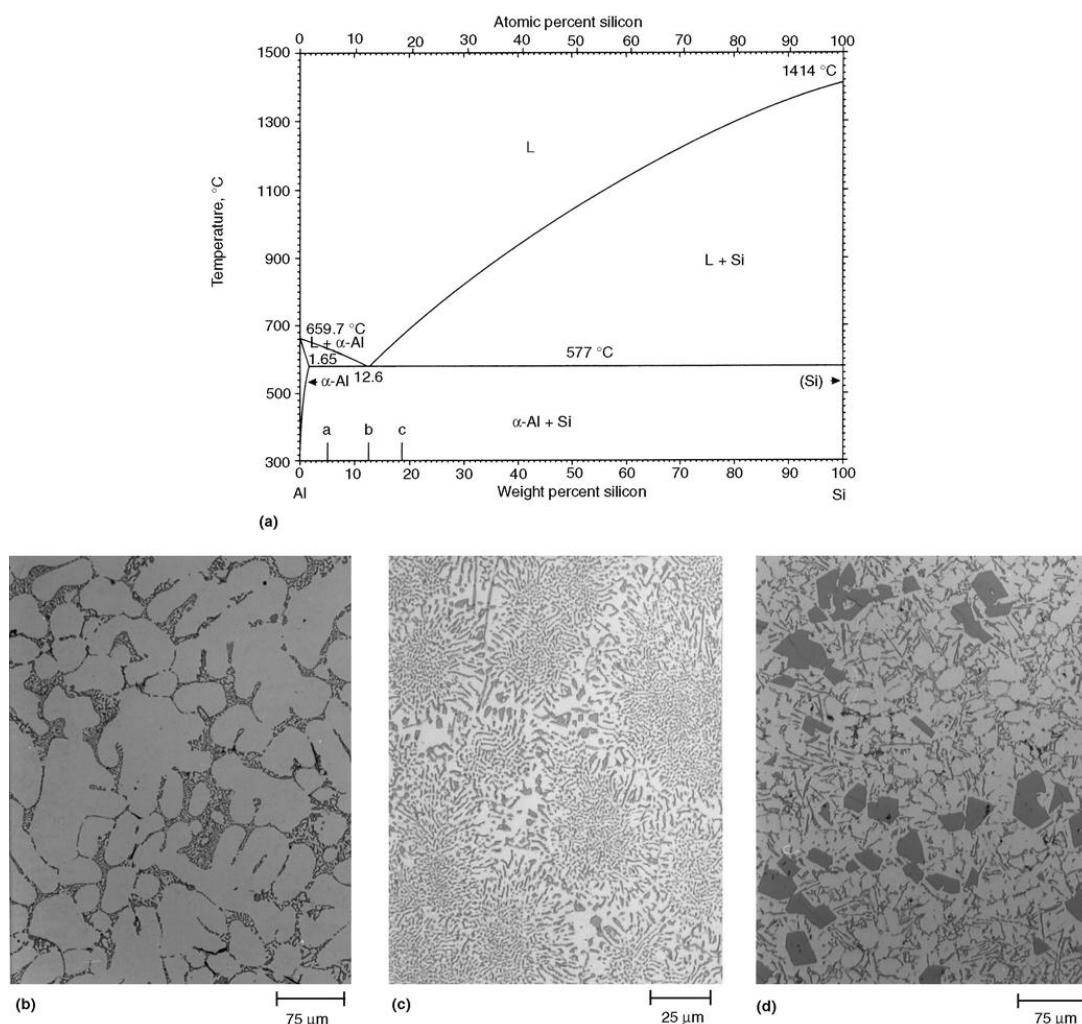
- Mikroszkópi szövetvizsgálat
- Számítógépes képelemzés
- ICP eljárás alkalmazása
- SDAS mérés
- Scanning elektronmikroszkópi vizsgálat és mikroszondás analízis.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1. Az Al-Si kétalkotós rendszer jellemzése

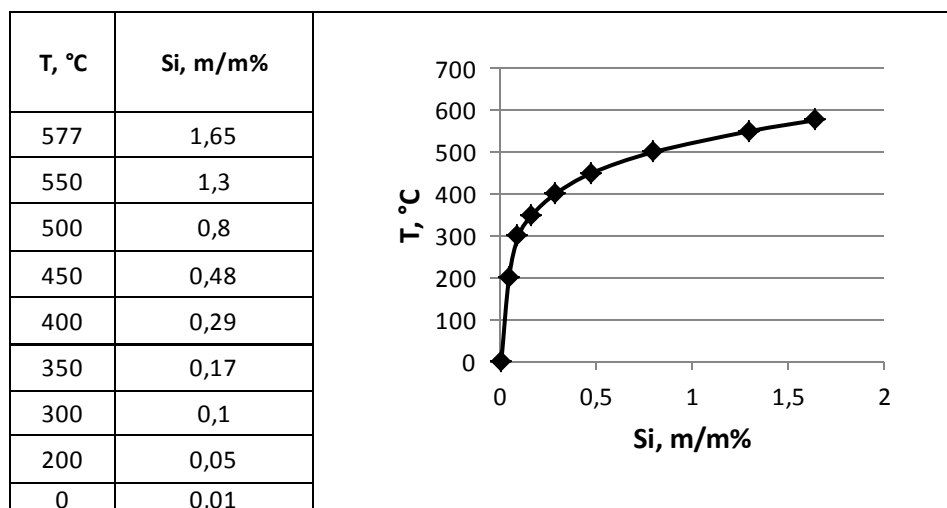
A Si tartalom a szabványos Al-Si öntészeti ötvözetekben 5 – 23 % között változik, így összetételüktől függően az adott ötvözet mikroszerkezete lehet hipoeutektikus, eutektikus vagy hipereutektikus, ahogy az 1. ábrán is látható. Egy adott ötvözet tulajdonságait a fő fázisainak a saját fizikai tulajdonságai (az α -Al szilárdoldat fázisa és a szilícium kristályok), illetve ezek térfogatos aránya és morfológiája határozza meg. [1]

A következőkben az Al-Si öntészeti ötvözetek alapjául szolgáló kétalkotós egyensúlyi rendszert mutatom be.



1. ábra: Az Al-Si kétalkotós rendszer egyensúlyi fázisdiagramja (a) és a különböző összetételekhez tartozó jellemző szövetképek: (b) hipoeutektikus ötvözet (1,65-12,6 % Si), (c) eutektikus ötvözet (12,6 % Si), (d) hipereutektikus ötvözet (>12,6 % Si) [1]

A rendszer két alkotóeleme 577°C-on; 12,6% Si tartalom mellett eutektikumot képez. A Si oldhatósága az Al-ban korlátozott, melynek értékeit a 2. ábra mutatja különböző hőmérsékleteken. Az Al is oldódik bizonyos mértékben a szilíciumban, de ennek pontos értékét még nem vizsgálták. [2]

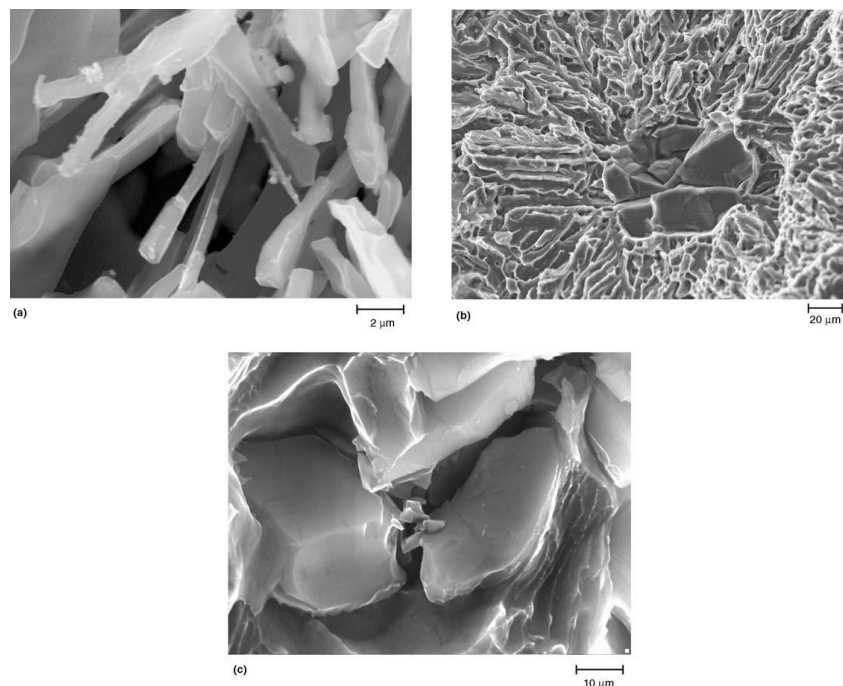


2. ábra: A Si oldhatósága az Al-ban különböző hőmérsékleteken [2]

A hipoeutektikus ötvözetek esetén a megszilárdulás az α -Al szilárdoldat dendritké csíráképződésével és – növekedésével kezdődik, majd elérve az eutektikus pontot a maradék olvadékból (α -Al + Si) eutektikum kristályosodik és növekszik a megszilárdulás végéig. Az így kialakult szerkezet lágy, alakítható Al szilárdoldat mátrixból és a benne elhelyezkedő kemény, rideg, tűs, lemezes Si fázisból áll, mely a 3. a) ábrán jól látható. Ez mechanikai szempontból kedvezőtlen morfológiát jelent, hiszen az éles sarkok feszültséggyűjtő helyként jelennek meg, melyek rontják az ötvözet mechanikai tulajdonságait.

A hipereutektikus ötvözetek szövetszerkezetében az eutektikum mellett durva primér Si kristályokat láthatunk - 3. b) ábra -, mivel a megszilárdulás ebben az esetben a Si fázis kristályosodásával kezdődött.

Az Al-Si öntészeti ötvözetek mechanikai tulajdonságai az öntészeti technológia, illetve a metallurgiai kezelések és a hőkezelési folyamat megfelelő megválasztásával javíthatók, így például növelhető a lágy alumínium mátrix szilárdsága vagy módosítható az eutektikum Si fázisának morfológiája (3. c) ábra). [1]

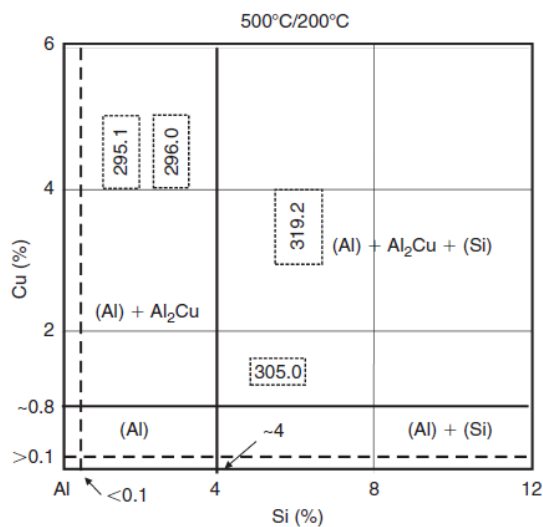


3. ábra: A szilícium kristályok morfológiája Al-Si ötvözetekben SEM felvételeken
 (a) Si kristályok eutektikus ötvözetben, (b) Primér Si kristály hipereutektikus ötvözetben,
 (c) Si kristályok hipoeutektikus módosított ötvözetben hőkezelés után [1]

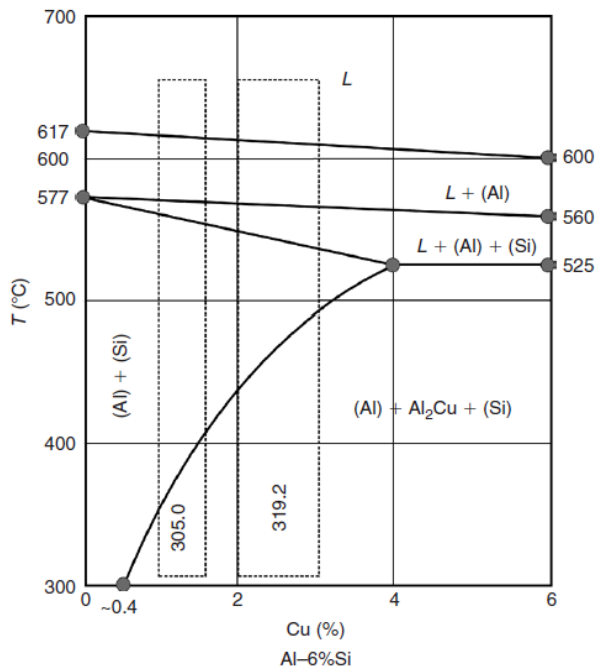
2.2. Az Al-Si-Cu ternár rendszer jellemzése

A vizsgálataim tárgyát képező öntészeti ötvözetek – AlSi8Cu3 és AlSi9Cu1 - a Si mellett réz is tartalmaznak, mint ötvöző elemet, ezért az Al-Si-Cu rendszer bemutatását is fontosnak tartom. A 4. a) ábra az Al-Si-Cu fázisdiagramot mutatja 500 és 200 °C-on, melyből látható, hogy az α -Al és Si mellett Al_2Cu fázis jelenik meg a megfelelő összetétel esetén. A 4. b) ábrán a 6% Si-hoz tartozó Al-Si-Cu ternár rendszer szerepel. A primér α -Al fázis kristályosodását az (α -Al + Si) binér eutektikuma követi, majd pedig ternár eutektikus reakcióban fog megjelenni az Al_2Cu fázis 525°C-on.

Valós kristályosodási körülmények között az eutektikumok Al_2Cu és Si fázisai kisebb Cu és Si tartalomnál keletkeznek, mint ami a fázisdiagramokból következne. A fázisok eloszlása az öntött szövetszerkezetben a hűlési sebesség függvénye.



a)



b)

4. ábra: Al-Si-Cu háromalkotós fázisdiagramok [6], [7]

a) Al-Si-Cu fázisdiagram: folytonos vonal: 500°C; szaggatott vonal: 200°C

b) Al-6%Si-Cu egyensúlyi fázisdiagram

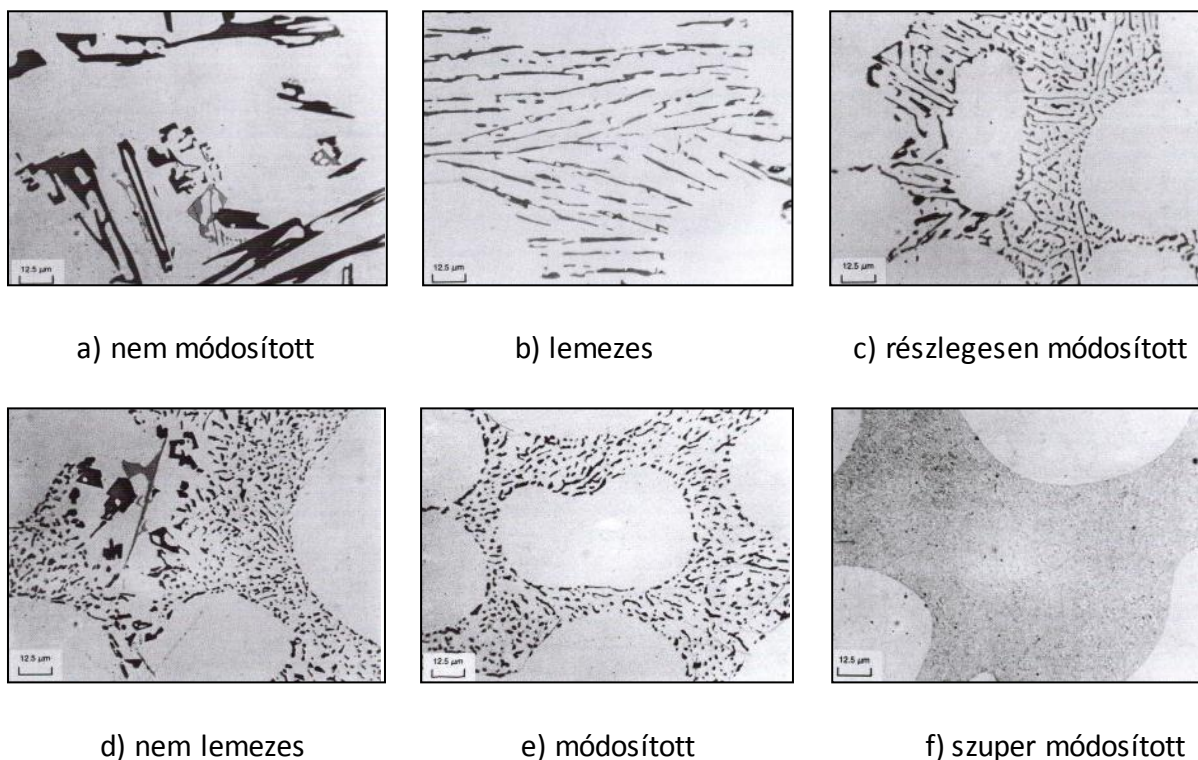
2.3. Az Al-Si eutektikum módosításának jellemzése

A mikroszerkezeti tulajdonságokat az adott ötvözet kémiai összetétele és a kristályosodás feltételei határozzák meg. A mechanikai tulajdonságokra a legnagyobb hatást a következő mikroszerkezeti tulajdonságok fejtik ki, leszámítva a hibákat:

- a szemcse mérete és alakja,
- a dendritág távolság,
- az intermetallikus vegyületfázisok mérete, alakja és eloszlása,
- az eutektikum módosítása és a primér fázisok finomítása.

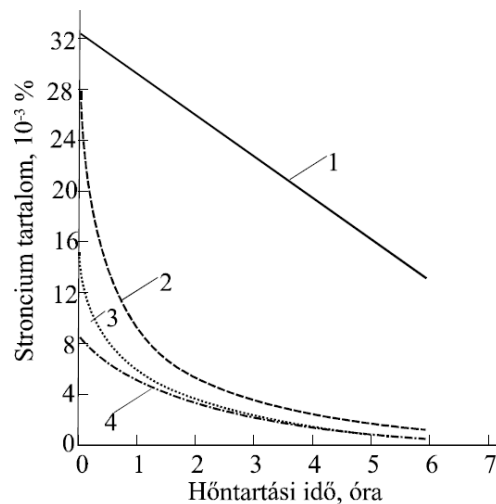
Az Al-Si öntészeti ötvözetek eutektikumának módosítása általánosan elfogadott és használt eljárás, elsősorban a mechanikai tulajdonságok javítása érdekében, azáltal, hogy elősegíti az eredendően durva, lemezes Si fázis szerkezeti finomodását.

A finomabb szális eutektikus szerkezet kétféle módon is elérhető. Egyrészt módosító elemek adagolásával, úgymint Na, Sr, Sb, másrészt a hűlési sebesség növelésével, viszont ebben az esetben teljes módosítás nem hozható létre, így nélkülözhetetlenek a módosító elemek. Az 5. ábrán látható az AFS (American Foundry Society) által kiadott Al-Si ötvözetek módosítottságát minősítő táblázat, mellyel összehasonlítva megállapítható az eutektikum módosítottságának mértéke.



5. ábra: Az Al-Si eutektikum módosítottságának típusai (AFS táblázat) [3]

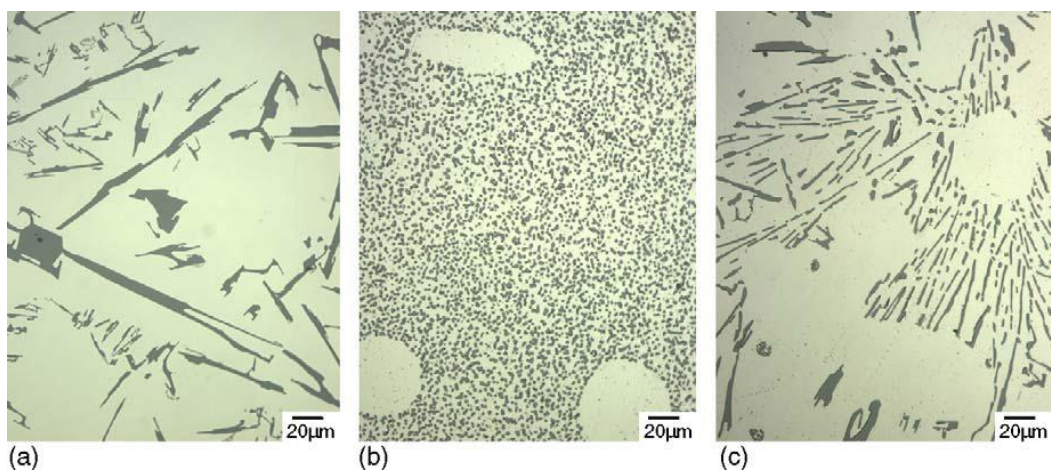
A módosító elemek közül a nátrium rendelkezik a legerősebb módosító potenciállal, de ez a hatás rövid ideig tart a gyors oxidáció miatt, ezért az iparban áttértek a stronciumos kezelésre, melynek módosító hatása hosszabb, azonban lassú hűlési sebesség esetén kevésbé hatékony. Az 6. ábra 320 ppm stronciummal módosított AlSi7 ötvözet esetén mutatja az olvadék Sr tartalmának változását a hőntartási idő függvényében, melyből látható, hogy még 6 óra elteltével is kimutatható volt az ötvözetben kb. 130 ppm Sr. Azonban a többszöri újraolvasztások jelentős mértékben csökkentették a Sr tartalmat.



6. ábra: A hőntartási idő hatása 0,032% stroncium adagolásakor többszöri újraolvasztás esetén [5]

- 1) eredeti olvadék, 2) az eredeti olvadékból az adagolás után közvetlenül öntött tömb újraolvasztása,
3) az 1. újraolvasztás után közvetlenül öntött tömb második újraolvasztása,
4) az eredeti olvadékból hatórás hőntartás után öntött tömb újraolvasztása.

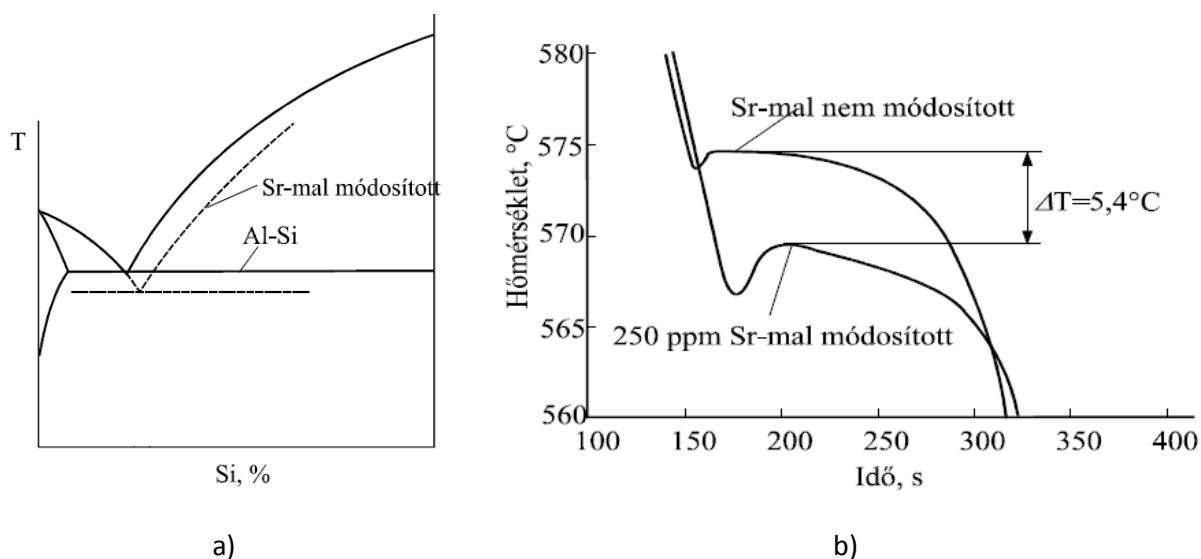
A stronciumon kívül antimont is használhatnak módosító anyagként, mely tartós hatást biztosít, de a létrejövő eutektikum inkább finom lemezes, mint szálas. A 7. ábra a stroncium és az antimon eutektikumra gyakorolt hatását mutatja. A mikroszkópi felvételeken jól látható, hogy a Sr már 300 ppm mennyiségben az eutektikus Si morfológiáját jelentős mértékben megváltoztatja; a durva, lemezes tűs szerkezetből egy nagyon finom szemcsés struktúrát hoz létre. A c) felvétel mutatja az antimon hatását, mely messze elmarad a stronciumétól, még annak ellenére is, hogy egy nagyságrenddel nagyobb mennyiségben adagolták az ötvözethez.



7. ábra: A szilícium morfológiájának összehasonlítása hipoeutektikus Al-Si ötvözetben

- (a) nem módosított, (b) stronciummal módosított (300 ppm Sr),
(c) antimonnal módosított (2400 ppm Sb) [4]

A módosító kezelés során alkalmazott Sr csökkenti az Al-Si rendszer eutektikus hőmérsékletét, az eutektikus pontot pedig a nagyobb Si tartalom felé tolja el, ahogy az a 8. a) ábrán is látható. Ebből következően a lehülési görbék között is eltérés figyelhető meg, melyből könnyedén megállapítható az eutektikum túlhűlésének mértéke, melyből következtethetünk a módosítottság mértékére. A lehülési görbék felvételéhez termikus analízist alkalmaznak. [8]



8. ábra: A stroncium az Al-Si fázisdiagramra gyakorolt hatása (a), illetve a lehülési görbék közötti eltérés nem módosított és Sr-mal módosított Al-Si ötvözet esetén (b); [5]

A stroncium egyéb pozitív hatással is bír a szövetszerkezetre, mely a szövetben megjelenő vasas intermetallikus vegyületfázisok morfológiai változásában nyilvánul meg. A β – Al_5FeSi tűs fázist a kedvezőbb morfológiának számító α – $\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ kínai írásjelre emlékeztető alakra hozza, mely javuló mechanikai tulajdonságokat eredményez. A pozitív hatások mellett azonban negatív is szerepel, azáltal, hogy növeli a porozitás mértékét, ami mechanikai szempontból igen kedvezőtlen.

A foszfor és a bór zavarja a módosítás mechanizmusát, mivel reakcióba lépnek a módosító elemmel és így megszüntetik annak jótékony hatását. Ezt elkerülendő az adott ötvözet foszfor tartalmát a lehető legalacsonyabb szinten kell tartani, a bór esetén pedig az szakirodalomban szereplő kutatási eredmények alapján célszerű a Sr/B arányát 0,4 felett tartani. [9]

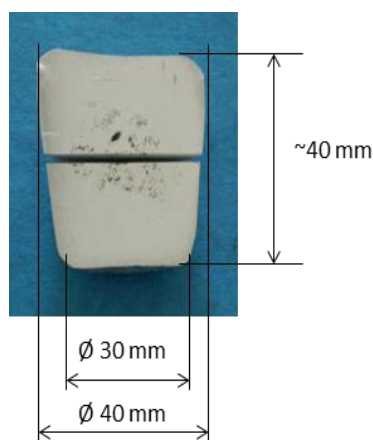
3. Az alkalmazott vizsgálatok és mérési eredmények

3.1. Üzemi körülmények között öntött minták vizsgálata

A vizsgálatokat üzemi körülmények között végzett termikus analízis méréséből származó mintákon végeztem el. Az 9. ábrán látható a termikus analízisre szolgáló mérőeszköz, illetve a vizsgálati darab metszete és méretei. Az 1. táblázat a kísérlethez előállított olvadékok – melyekből az általam vizsgált mintadarabok is származnak - elemzett kémiai összetételét mutatja. A 2. táblázatban pedig az elvégzett olvadékkezeléseket tüntettem fel, illetve a mintavétel módját.



a)



b)

9. ábra: A termikus analízisből származó minta

1. táblázat: A vizsgált minták elemzett kémiai összetétele, m/m%

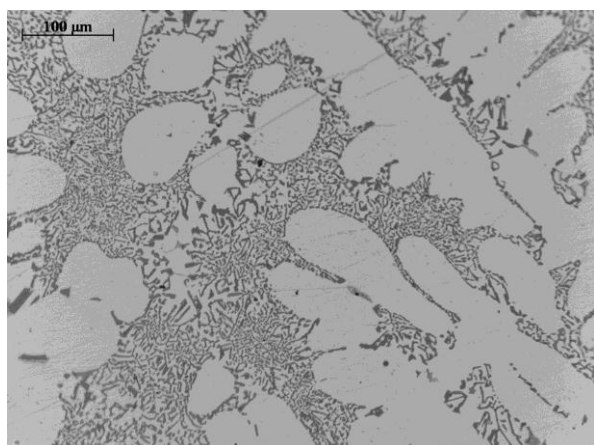
Minta száma	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Sr	Egyéb	Al
21	7,85	0,43	3,26	0,30	0,39	0,44	0,09	0,0213	0,09	87,12
22	7,82	0,43	3,19	0,30	0,39	0,44	0,09	0,0210	0,09	87,23
23	7,87	0,44	3,23	0,30	0,39	0,44	0,09	0,0264	0,09	87,12
Átlagos összetétel	7,85	0,43	3,23	0,30	0,39	0,44	0,09		0,09	87,16

2. táblázat: A vizsgált minták jellemzői

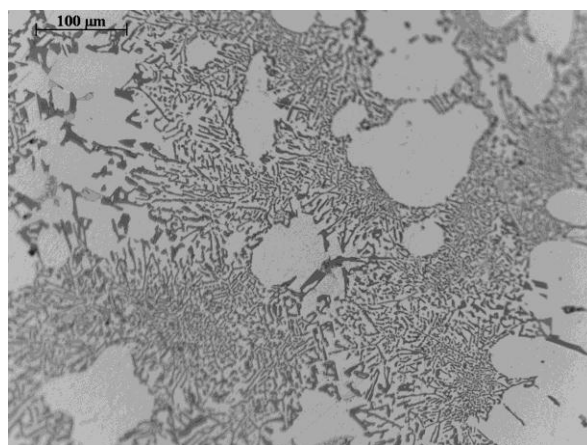
Minta száma	Mintavétel módja	Sr tartalom, ppm
21	gáztalanítás előtt vett minta	213
22	gáztalanítás után (720 s) vett minta	210
23	Sr adagolás + gáztalanítás után (720 s) vett minta	264

3.1.1. Mikroszkópi szövetvizsgálat

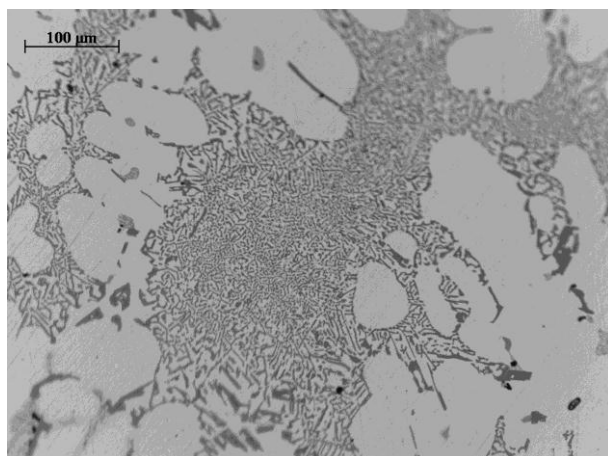
A szövetszerkezeti vizsgálatokat a 9. b) ábrán látható darab alsó feléből kimunkált mintákon végeztem el. A minták a szokásos módon lettek előkészítve: a csiszolást és polírozást 15 másodpercig tartó 0,5%-os HF oldatban történő maratás követte. A mintákról készült fénymikroszkópi felvételek a 10. és 11. ábrán láthatók.



a) 21. minta: **213** ppm Sr



b) 22. minta: **210** ppm Sr

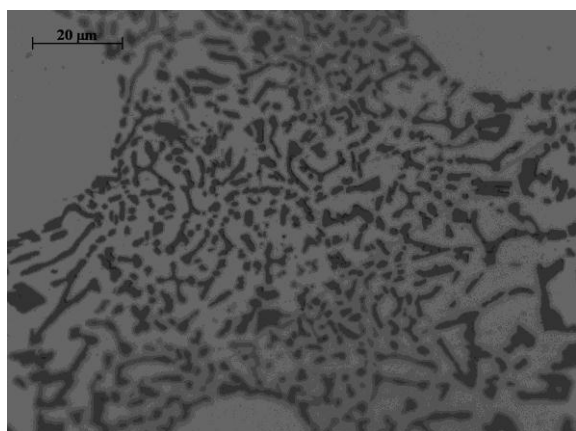


c) 23. minta: **264** ppm Sr

10. ábra: A minták szövetszerkezetéről készült fénymikroszkópi felvételek

A mikroszkópi felvételekből látható, hogy jelentős különbségek nem tapasztalhatók a három minta szövetszerkezetében, a 23. mintában lévő kb. 50 ppm Sr többlet hatása nem észlelhető. A 11. ábrán látható felvételek az a) képpel azonos nagyítás mellett készültek, mégis jelentős különbségek figyelhetők meg az eutektikum szerkezetén. Ugyanazon darab tartalmazott finomabb és durvább eutektikus szerkezetet is, mely a termikus analízis mérési körülményeiből adódó lassú hűlés következménye.

Az irodalom is említést tesz arról, hogy a Sr lassú hűlési sebességek estén kevésbé hatékony módosító elem, amit a mikroszkópi felvételek is alátámasztanak.

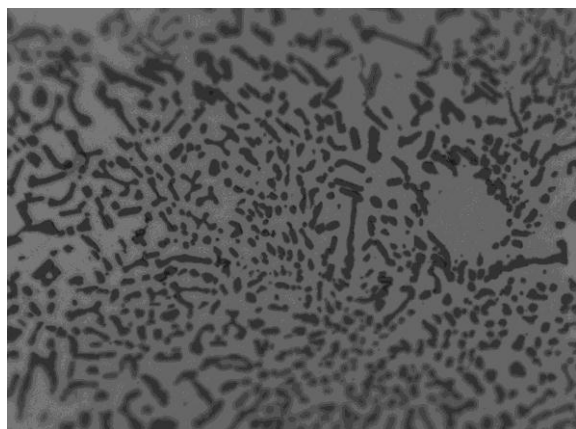


a)



b)

21. minta: **213** ppm Sr



c)



d)

22. minta: **210** ppm Sr



e)



f)

23. minta: **264** ppm Sr

11. ábra: A minták szövetszerkezetéről készült fénymikroszkópi felvételek

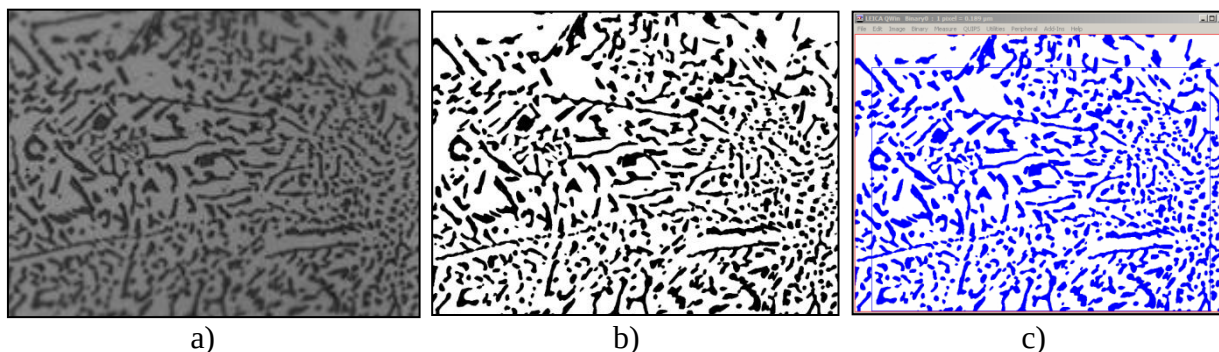
3.1.2. Az eutektikus Si részecskék kvantitatív metallográfiai jellemzése számítógépes képelemzés alkalmazásával

Az egyes minták módosítottságának számszerűsítését két paraméter – a terület (A - area) és a körszerűség (R - roundness) – meghatározásával számítógépes képelemzéssel végeztem el. A képelemzést minden minta esetén 30 mikroszkópi felvételen végeztem el, hogy a kapott eredmények mindinkább reprezentatívak legyenek. A 12. ábrán látható módon a mintákról készült mikroszkópi felvételeket először fekete-fehér képpé alakítottam át, majd Leica képelemző program segítségével meghatároztam az eutektikus Si részecskék területét és körszerűségét.

A körszerűség a Si részecske alakjára jellemző paraméter, mely a körtől való eltérést mutatja, kör esetén értéke 1. A körszerűség a következő képlettel értelmezhető:

$$R = \frac{P^2}{4\pi A} \quad (1.)$$

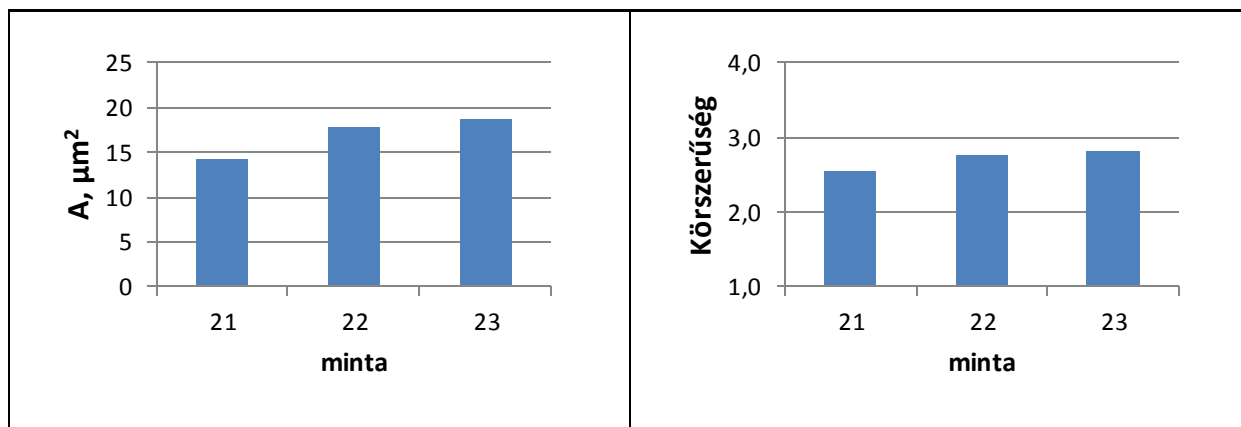
ahol P: az részecske kerülete, A: a részecske területe.



12. ábra: A számítógépes képelemzéshez szükséges képek előállítása

3. táblázat: A vizsgált minták eutektikus Si részecskéinek átlagos területe és körszerűsége, illetve a hozzájuk tartozó szórás értékek

Minta száma	Sr, ppm	A, μm^2	A-szórás	R	R-szórás
21	213	14,3	30,6	2,6	2,6
22	210	17,9	33,7	2,8	2,9
23	264	18,6	37,4	2,8	3,1



13. ábra: A vizsgált minták eutektikus Si részecskéinek területe és körszerűsége

A képelemzés eredményeiből is látható, hogy az olvadékhoz adagolt 50 ppm többlet Sr nem okozott a szövetszerkezetben további finomodást. Az olvadékok gáztalanító kezelése sem okozott jelentős eltéréseket a Si fázisok morfológiájában. A három vizsgált minta számított értékei között az eltérés nem számottevő, tehát a módosító hatás közel azonos volt. A 11. ábrán is látható, hogy mennyire eltérő az eutektikum szerkezete, mely az értékek elég nagy szórását eredményezi.

3.1.3. A minták Sr tartalmának meghatározása ICP (inductive coupled plasma spectrometry) eljárás alkalmazásával

A minták Sr tartalmának ICP eljárással történő meghatározását a Kémiai Intézetben Dr. Bánhidi Olivér segítségével végeztem el. A mérés Varian Inc 720 ES típusú plazma-spektrométerrel történt.

Az ICP eljárás egy olyan elemanalitikai módszer, melynél a szabad atomok és ionok létrehozására és az elemekre jellemző karakterisztikus emissziós színeképvonalak kibocsátásához szükséges gerjesztett állapotok létrehozására nagyfrekvenciás nemesgáz-plazmát alkalmaznak. A folyadék halmazállapotú minta bejuttatása a sugárforrásba porlasztással történik. A plazmába belépő finom oldatköd cseppjeiből először elpárolog az oldószer, majd a visszamaradó vegyületek atomjaikra bomlanak. A keletkezett atomok részben ionizálódnak és gerjesztődnek, majd kisugározzák karakterisztikus színeképvonalait. A kisugárzott fényt spektrométerrel felbontjuk komponenseire, majd a kiválasztott színeképvonalak intenzitását mérjük. [5]

Az irodalomból ismert, hogy az adott ötvözetben lévő teljes Sr tartalom kétféle formában jelenhet meg. Az egyik az atomosan oldott Sr, melynek oldatba vitele kémiai módszerekkel könnyen elvégezhető, míg ha vegyületfázisként szerepel, akkor erőteljesebb kémiai eljárásra van szükség. Ebből következően a vizsgált mintákból kimunkált forgács oldatba vitelére kétféle oldási eljárást alkalmaztunk. Az egyik egy híg sósavas oldás, mely a vegyületfázisban lévő Sr-ot nem támadja, csak az atomosan oldottat, míg a másik egy erőteljesebb lúgos oldási eljárás, mely teljes mértékben feloldja a mintát.

a) A híg sósavas oldás menete:

A forgácsból 0,1 g-ot 10 cm³ 1:2 hígítású sósavban oldottunk fel. Az oldódás befejeződése után felforraltuk az oldatot és cseppenként adagolt tömény salétromsavval oxidáltuk, majd a nitrozus gőzök kiforrása után lehűtöttük azt. Ezután feltöltöttük 50 cm³ végtérfogatra, majd közepes sűrűségű (2-es fokozatú) szűrőpapíron leszűrtük az oldatot. A szűrőpapíron oldási maradék volt megfigyelhető.

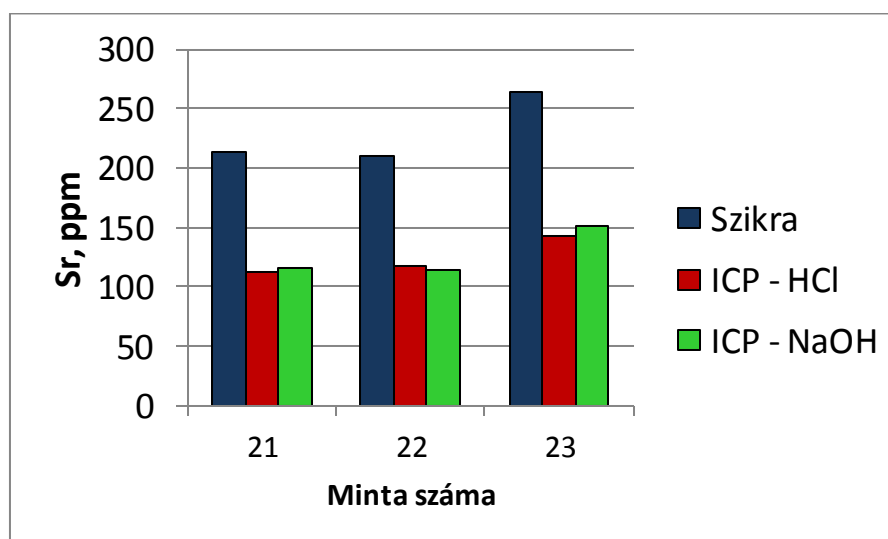
b) A lúgos oldás menete:

A mintából származó forgácsból itt is 0,1 g-ot mértünk be, de ebben az esetben 1,5 cm³ 10 mólos NaOH-ban oldottuk fel. Ezután felforraltuk, majd 15 cm³ desztillált vizet adtunk hozzá, melynek segítségével az alumínátok is feloldódnak. Ezt követően 6 cm³ salétromsavat adtunk hozzá, mely a maradék rezet és vasat is oldatba viszi. Végül 200 cm³-re feltöltöttük az oldatot. Mivel ebben az esetben a forgács teljesen feloldódott, így nem volt szükség szűrésre.

Az így előállított oldatok képezték az ICP vizsgálat tárgyát. A mérési eredményeket a 4. táblázat tartalmazza, melyben a „szikra” névvel ellátott oszlop azon üzemi körülmények között készített öntési adag Sr tartalmát mutatja, melyből a vizsgálati minták származnak. A szikra elnevezéssel szeretnék arra utalni, hogy ezen eredmények másfajta spektrométeres mérési módszerből származnak, ugyanis ebben az esetben a vizsgálat tárgyát képező minta szilárd halmazállapotú, melyen szikragerjesztésű spektrométeres szinképelemzés mérési módszert alkalmaznak, ellentétben az ICP eljárással, ahol oldatokat kell előállítani.

4. táblázat: A vizsgált minták Sr tartalmai

Minta száma	Sr, ppm		
	Szikra	ICP - HCl-os oldás	ICP - NaOH-os oldás
21	213	112	116
22	210	118	115
23	264	142	151

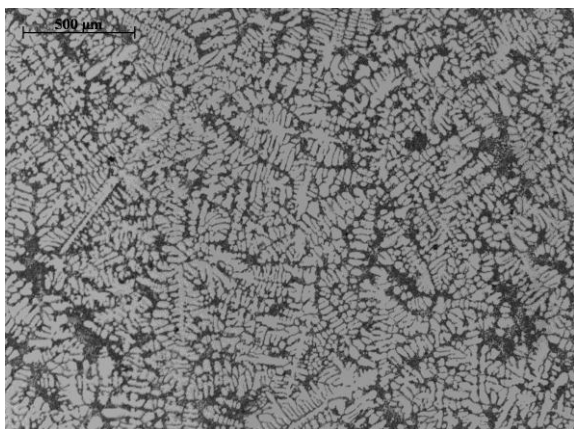


14. ábra: A vizsgált minták Sr tartalmai

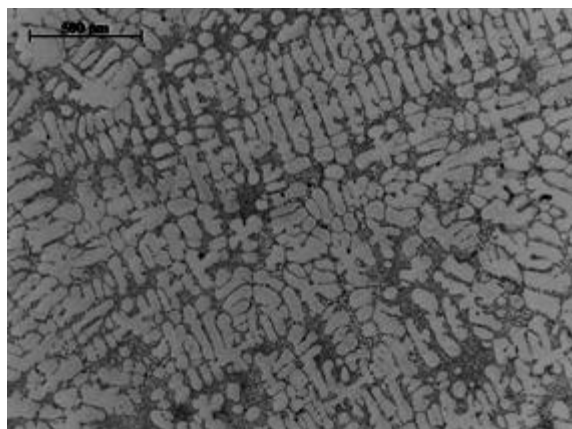
A 14. ábrán szereplő diagramból jól látható, hogy a híg sósavas és lúgos oldási eljárással készített oldatok Sr tartalmi között jelentős eltérés nem tapasztalható, tehát már a híg sósavas oldási eljárással oldatba vittük a mintában lévő teljes Sr tartalmat. Ebből arra következtethetünk, hogy egyrészt vagy nem tartalmaztak a vizsgált minták vegyületben kötött Sr-ot, illetve nagyon kis mennyiségben, vagy esetleg olyan vegyületben volt megkötődve, melyet képes volt megtámadni már a híg sósav is.

Ennél szembetűnőbb különbség - kb. 100 ppm Sr eltérés - figyelhető meg az „szikra” nevű oszlopok és a két ICP eljárásból származó minták eredményei között. Mivel mind a kétféle spektrométeres mérési eljárás megbízhatónak és pontosnak számít, így feltehetően a jelentős különbség a méréshez használt mintákból ered. Ebből arra következtethetünk, hogy az egy olvasztási adagból öntött mintákban, esetleg magában az olvadékban a Sr eloszlása inhomogén volt.

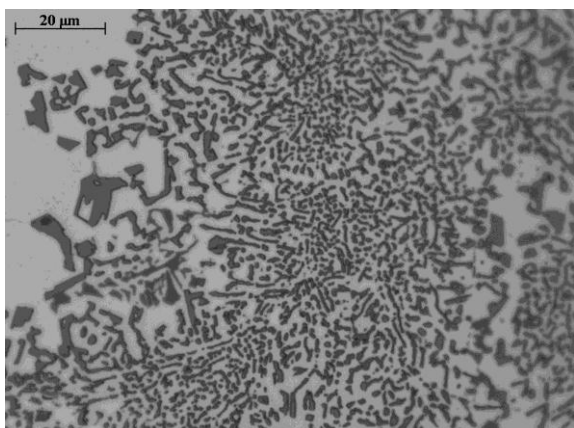
3.1.4. Öntött szakítópálcákból vett minták szövetszerkezetének összehasonlítása a termikus analízisből származó mintákéval



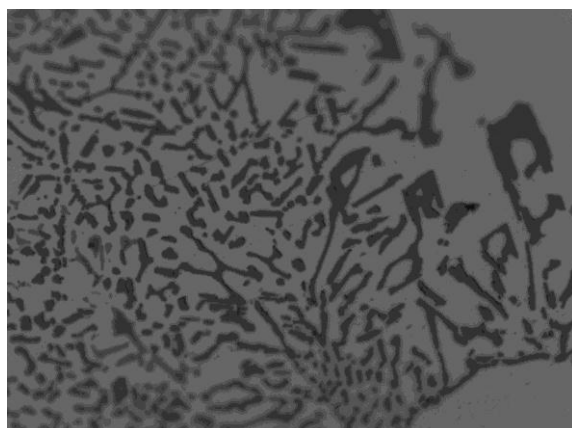
a) 21-SzP: **213** ppm Sr



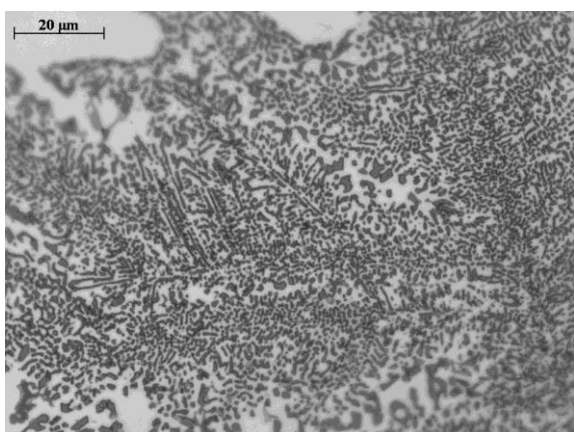
d) 21: **213** ppm Sr



b) 21-SzP: **213** ppm Sr



e) 21: **213** ppm Sr



c) 23-SzP: **264** ppm Sr



f) 23: **264** ppm Sr

15. ábra: A szakítópálcák (SzP) és a termikus analízisből származó minták szövetszerkezetei

(Az e) és f) képek nagyítása megegyezik a b) és c) felvételekével.)

Üzemi körülmények között a termikus elemzéssel párhuzamosan szakítópálcák öntésére is sor került. A szakítópálcákhoz öntött 16 mm átmérőjű rúdból kivett szeleteken is elvégeztem a mikroszkópi vizsgálatokat. A 15. ábra a) b) c) felvételein jól látható, hogy sokkal finomabb a kialakult mikroszerkezet, illetve az eutektikum, mint a termikus analízisből származó minták esetén. Ennek oka, hogy a fémkokillába öntött olvadék - a gyors hőelvonás miatt -, illetve a kisebb keresztmetszetből adódóan sokkal hamarabb megszilárdult, mint a termikus analízis mintája.

A hűlési viszonyok pontosabb meghatározására szekunder dendritág távolságot mértem. A 5. táblázat ezen eredményeket mutatja, melyből látható, hogy kb. kétszeres az eltérés a két minta szekunder dendritág távolsága között, mely az 2. képlet alapján nyolcszoros hűlési sebesség különbségre utal.

5. táblázat: A vizsgált minták szekunder dendritág távolságai

Minta száma	SDAS, μm
21	47
21-SzP	22

$$SDAS = konst \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (2.)$$

Megállapítható továbbá, hogy ugyanolyan Sr tartalom mellett a szakítópálcákból vett minták eutektikuma sokkal finomabb, mint a lassabban hűlt termikus analízis mintáé, tehát a hűlési sebességnek is jelentős szerepe van az eutektikum módosításában, mely jól ismert tény a szakirodalomban. Ebből következően azonos Sr tartalom mellett gyorsabb hűtési sebességet alkalmazva növelhető a módosító hatás, még inkább finomítható az eutektikus szilícium.

Mivel a szakítópálcákról készült legnagyobb nagyítású fénymikroszkópi felvételeken látható eutektikum szerkezete túlságosan finomnak bizonyult, így alkalmatlanok voltak a képek a számítógépes képelemzéshez, ezért a módosítottságról nem tudtam számszerű értéket közölni.

3.2. Saját kísérletből származó minták vizsgálata

A Sr szövetszerkezetre gyakorolt hatásának kimutatására AlSi9Cu1 alacsony Sr tartalmú ötvözetből kiindulva folyamatosan növelve a mennyiségét további próbadarabok öntésére került sor, melynek keretében szintén végeztünk termikus analízist, illetve öntöttünk szakítópálcákat. A kísérletet Tengely István és Varga Gábor diáktársaimmal együtt végeztem el az Öntészeti Tanszék műhelycsarnokában.

Az 6. táblázat a kísérlethez használt ötvözet pontos kémiai összetételét, míg a 7. táblázat a megcélzott, illetve elért Sr tartalmakat mutatja.

6. táblázat: A vizsgált minta kémiai összetétele, m/m%

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Egyéb	Al
9,56	0,13	0,88	0,03	0,44	0,01	0,02	0,01	88,93

7. táblázat: Az öntés során alkalmazott Sr tartalmak

Minta száma	Számított Sr, ppm	Elemzett Sr, ppm
1/1	20	11
1/3	50	41
2/1	100	115
2/4	150	152



a) olvasztó kemence



b) termikus analízis mérőrendszer

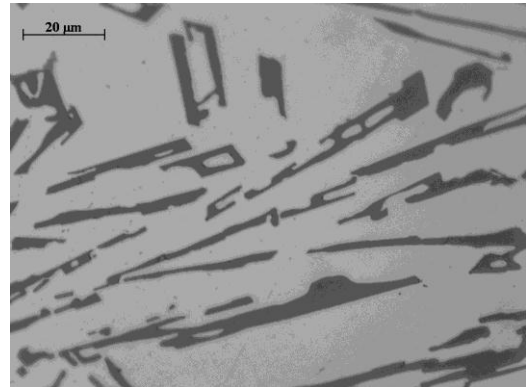
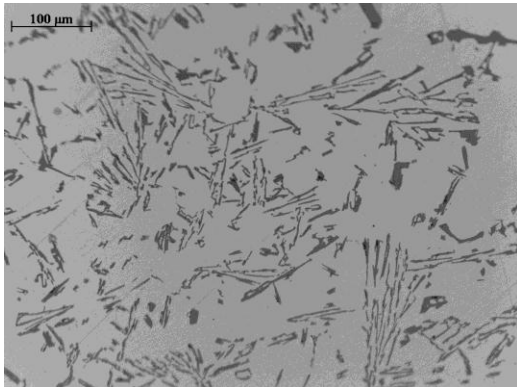


c) szakítópálcához kokilla

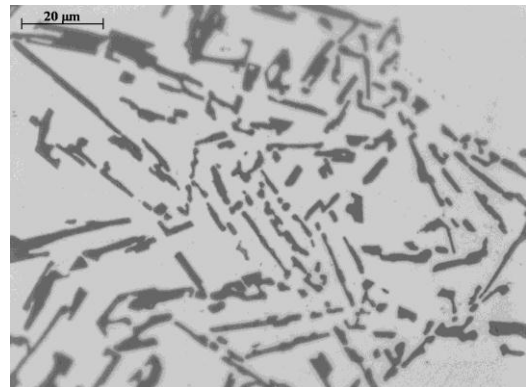
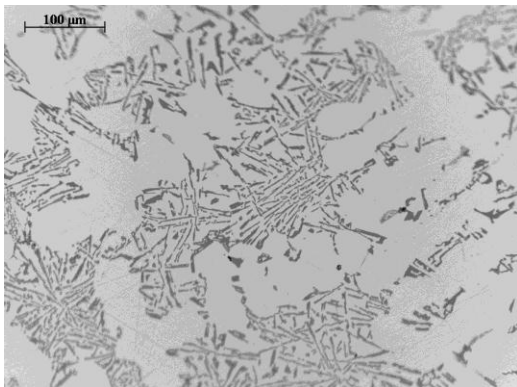
16. ábra: A kísérlethez használt eszközök

A 16. ábrán a kísérlethez használt eszközök láthatók. Az a) ábra az olvasztókemencét mutatja, mely kb. 8 kg alumínium megolvasztására alkalmas. Az olvadék hőmérsékletet az üzemi körülményeknek megfelelően kb. 750 °C-on tartottuk. A módosításhoz AlSr10 mesterötvözetet használtunk, mely 1 méter hosszúságú rúd formájában állt rendelkezésünkre.

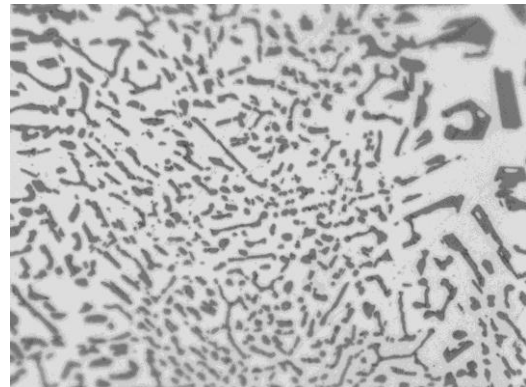
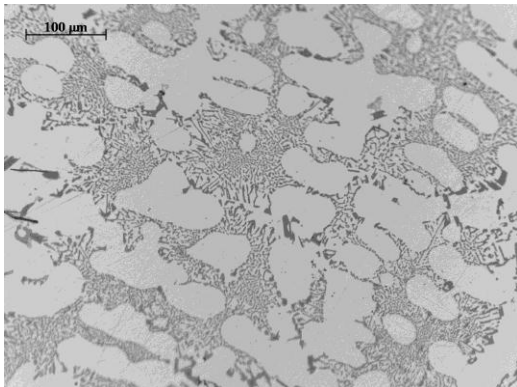
3.2.1. Mikroszkópi szövetvizsgálat



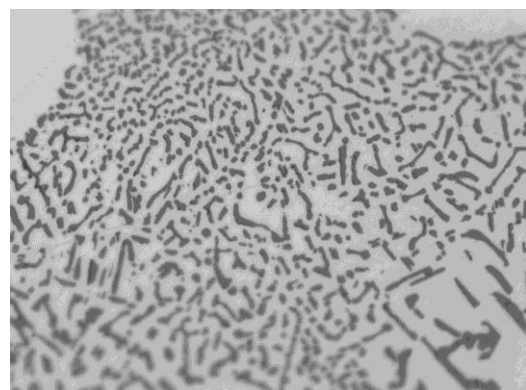
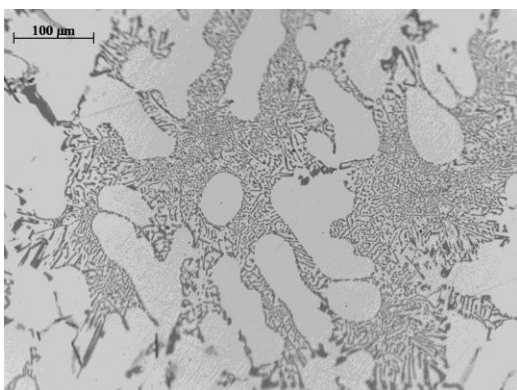
1/1 minta: 11 ppm Sr



1/3 minta: 41 ppm Sr



2/1 minta: 115 ppm Sr



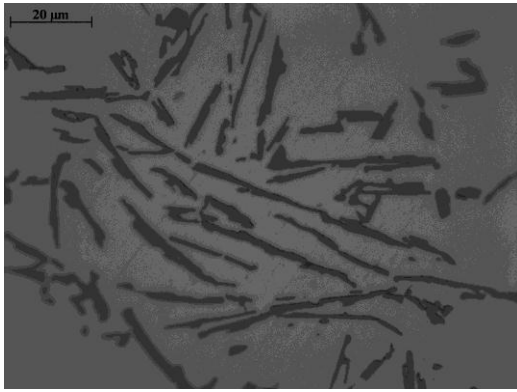
2/3 minta: 152 ppm Sr

17. ábra: A vizsgált minták szövetszerkezete különböző Sr tartalom mellett

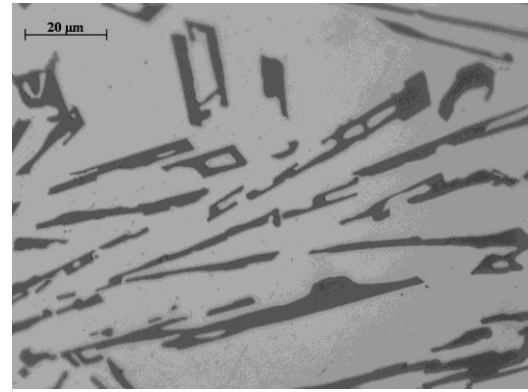
A 17. ábra mikroszkópi felvételein jól látható a Sr adagolás hatására bekövetkező eutektikus szilícium finomodása, illetve az is megfigyelhető, hogy a 115 és 152 ppm Sr-ot tartalmazó minták esetén már jelentős különbségek nem tapasztalhatók a módosítás mértékében.

A 18. ábrán szintén összehasonlítottam a szakítópálcák és a termikus analízisből származó minták szövetszerkezetét. Itt is megállapítható, hogy a gyorsabb hűlési sebesség hatására az eutektikum finomabb szerkezetű ugyanolyan Sr tartalom mellett. Azonban az is megfigyelhető, hogy alacsony (11 ppm) Sr tartalom esetén sem elegendően gyors a kokillában a hűlés, hogy az eutektikumot módosítsa. Az eutektikus Si itt is tűs, lemezes formában kristályosodik, viszont valamivel kisebb méretűek a lassabban hűlt mintához képest.

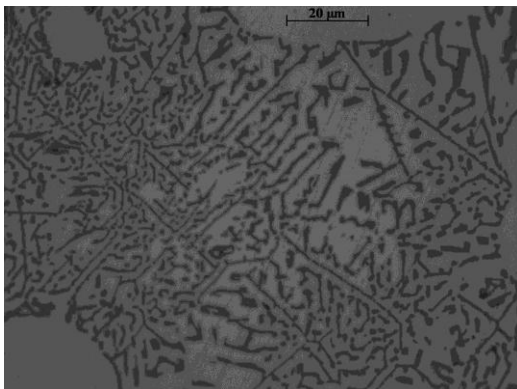
A felvételekből az is látható, hogy 41 ppm Sr-ot tartalmazó minták esetén a hűlési sebesség növelése jelentősen módosította az eutektikum szerkezetét, jóval kisebb és finomabb, gömbszerű fázisok jelentek meg.



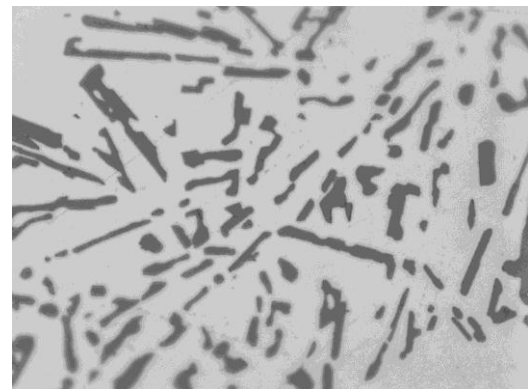
a) 1/1-SzP: **11 ppm Sr**



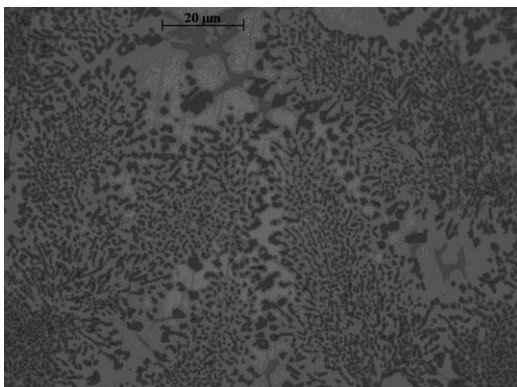
b) 1/1: **11 ppm Sr**



c) 1/3-SzP: **41 ppm Sr**



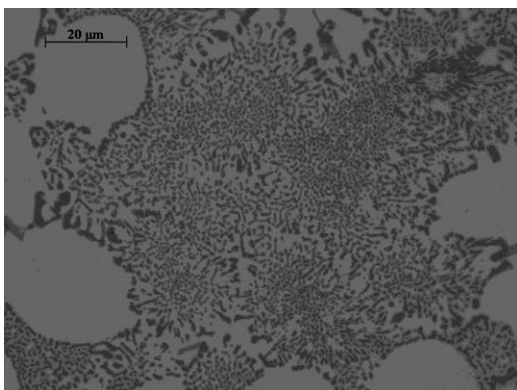
d) 1/3-SzP: **41 ppm Sr**



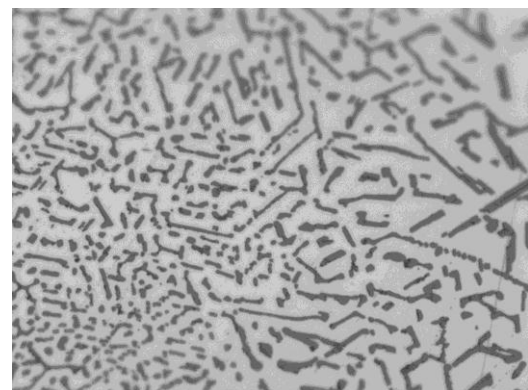
e) 1/3-SzP: **115 ppm Sr**



f) 1/3-SzP: **115 ppm Sr**



g) 2/3-SzP: **152 ppm Sr**



h) 2/3: **152 ppm Sr**

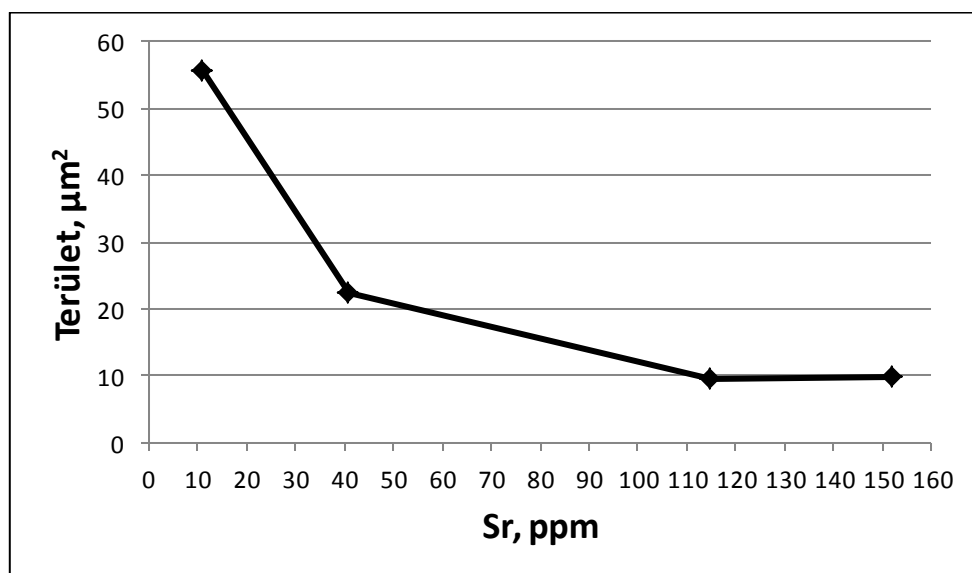
18. ábra: A szakítópálcák (SzP) és a termikus analízisből származó minták szövetszerkezetei

3.2.2. Az eutektikus Si részecskék kvantitatív metallográfiai jellemzése számítógépes képelemzés alkalmazásával

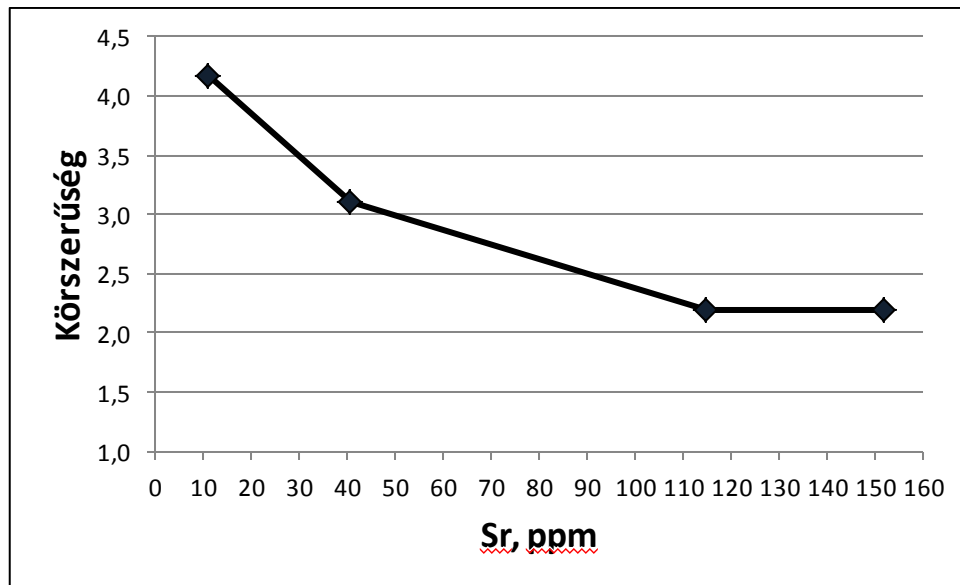
A számítógépes képelemzést a 3.1.2. részben leírtak alapján végeztem el. A 8. táblázatban szerepelnek a mért értékek, illetve a 19. és 20. ábra szemlélteti a Sr területre és körszerúségre gyakorolt hatását. A diagramokból jól látható, hogy a Sr tartalom növekedésével az eutektikus Si részecskék területe és körszerúsége csökken, de ez az összefüggés nem lineáris. Már alacsony Sr tartalom mellett is jelentős mértékű a módosító hatás, viszont ez a csökkenés lelassul és a 115 és 152 ppm Sr-ot tartalmazó minták esetén már szinte meg is egyeznek az értékek.

8. táblázat: Az eutektikus Si részecskék átlagos területe és körszerúsége

Sr, ppm	Terület, μm^2	Körszerűség
11	55,5	4,2
41	22,4	3,1
115	9,7	2,2
152	9,8	2,2



19. ábra: Az eutektikus Si részecskék területének változása a Sr tartalom függvényében

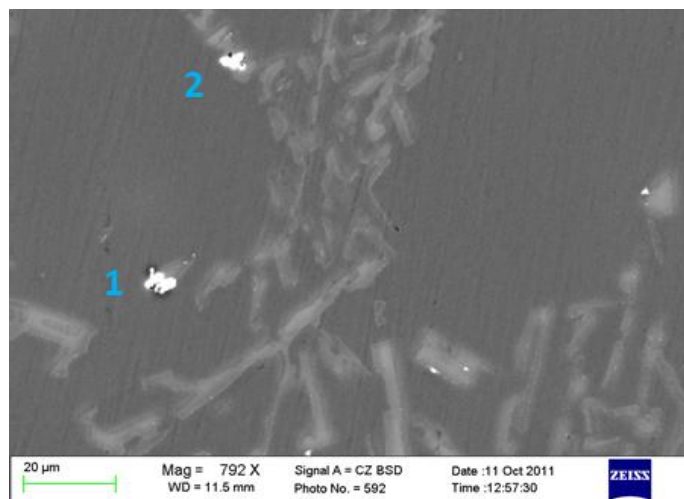


20. ábra: Az eutektikus Si részecskék körszerűségének változása a Sr tartalom függvényében

3.2.3. Scanning elektronmikroszkópi vizsgálat és mikroszondás analízis

A 21. a) ábrán a 152 ppm Sr –ot tartalmazó 2/3 minta scanning elektronmikroszkópi felvétele látható. Az 1 és 2 számokkal jelölt – a felvételen fehér – fázisok mikroszondás analízisből származó összetételét a 9. táblázat tartalmazza, melyből látható, hogy jelentős mennyiségben tartalmaznak Sr-ot az Al és Si mellett. Így ezen stronciumos fázisok feltehetően Al-Si-Sr vegyületfázisok, valószínűsíthető az $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ fázis. Mivel oxigént is találtunk benne, így az Al-Sr-O vegyület jelenléte sem zárható ki.

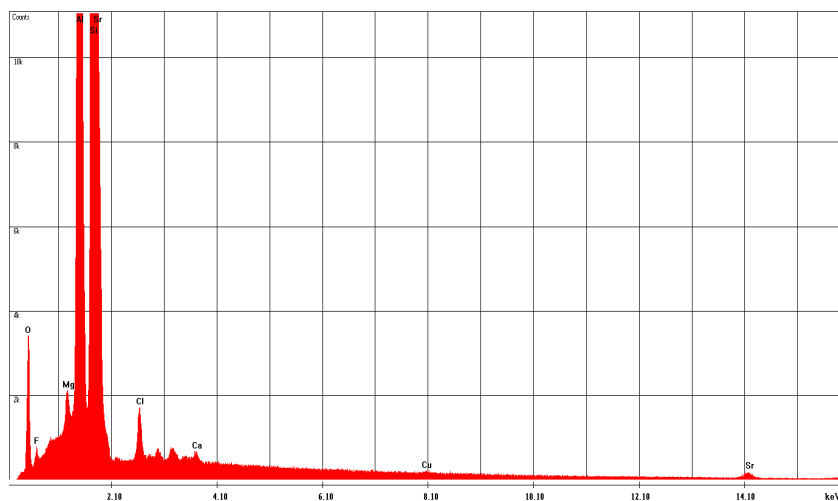
Mivel az eutektikus szilícium módosításában csak az atomosan oldott Sr vesz részt, így a vegyületfázisokban kötött stroncium a módosítás szempontjából hatástalan.



a)

C:\Anna\NEMAK\20111010_EDS\2-37-1.spc

Label A: 2/3 = minta 7s foto 1s pont



b)

21. ábra: A 2/3 (152 ppm Sr) minta scanning elektronmikroszkópi felvétele és a hozzá tartozó spektrumok

(A scanning elektronmikroszkópi felvételt és a mikroszondás analízist Dr. Sycheva Anna készítette.)

9. táblázat: A 21. ábrán látható felvétel számokkal jelölt fázisainak kémiai összetétele

	Al	Si	Sr	O	P	Mg	Cu	Ca	Fe	F	Cl
1.	36,3	29,61	23,09	8,23	-	0,49	0,25	0,33	-	0,4	1,3
2.	53,06	17,03	17,39	7,94	1,3	0,97	0,39	0,25	0,15	1,02	0,5

4. Összefoglalás

Az elvégzett vizsgálatokból és mérési eredményekből levonható következtetések:

1. A számítógépes képelemzés eredményei alapján a 210 (ICP: 116 ppm) és 264 ppm (ICP: 151 ppm) stronciumot tartalmazó minták szövetszerkezeteiben jelentős különbségek nem tapasztalhatók, a módosító hatás közel azonos. Ebből következően az 50 ppm hozzáadott Sr többlet feleslegesnek tűnik, mely gazdasági szempontból előnyt jelent.
2. A mikroszkópi szövetvizsgálatokból egyértelműen megállapítható, hogy a hűlési sebesség növelése jelentősen befolyásolja az eutektikum szerkezetét, minél gyorsabb a hűlés annál finomabb az eutektikum, ugyanolyan Sr tartalom mellett.
3. Az ICP eljárással vizsgált mintákban nem sikerült kimutatni eltérést a Sr tartalmakban, melyből kifolyólag az esetlegesen kialakult Sr-ot tartalmazó vegyületekre sem tudunk következtetni. Viszont az megállapítható, hogy az azonos adagból származó minták Sr tartalmai között jelentős eltérések lehetnek.
4. A saját öntési kísérletből származó minták számítógépes képelemzés eredményei alapján a Sr tartalom növekedésével csökken az eutektikus Si részecskék területe és körszerűsége, tehát az eutektikum finomodik, de az összefüggés nem lineáris.
5. Továbbá az is megállapítható a morfológiai paraméterek értékei alapján, hogy a 115 és 152 ppm Sr-t tartalmazó minták módosíthatósága szinte megegyezett.
6. A scanning elektronmikroszkópi vizsgálat és a mikroszondás analízis során a 152 ppm Sr-ot tartalmazó mintában feltehetően $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ (vagy Al-Sr-O) vegyületfázis található, melynek azért van jelentősége, mert a vegyületben kötött Sr nem vesz részt a módosításban, így egy adott érték felett fölösleges a Sr adagolása.

További célkitűzések:

Egy konkrét hengerfej öntvény szövetszerkezetének vizsgálata, az eutektikum módosíthatóságának meghatározása a különböző sebességekkel hűlt és eltérő keresztmetszetű helyek szerint.

5. Irodalomjegyzék

- [1] Małgorzata Warmuzek: Aluminum-Silicon Casting Alloys; Atlas of Microfractographs, ASM International, (2004) p. 1-9.
- [2] Lucio F. Mondolfo: Metallography of Aluminum Alloys, New York, John Wiley & Sons, Inc. (1943) p. 39-41.
- [3] J. Gilbert Kaufman, Elwin L. Rooy: Aluminum Alloy Castings; Properties, Processes, and Applications; ASM International, (2004)
- [4] A.K. Dahle, K. Nogita, S.D. McDonald, C. Dinnis, L. Lu: Eutectic modification and microstructure development in Al-Si Alloys, Materials Science and Engineering A 413-414, (2005) p. 243-248.
- [5] Gergely Gréta: A stroncium és az olvadékáramlás hatása a Si morfológiájára, Al7Si0,3Mg ötvözet esetén, PhD értekezés, Miskolci Egyetem (2008)
- [6] N.A. Belov, D.G. Eskin, A.A. Aksenov: Multicomponent phase diagrams: Applications for commercial aluminium alloys, Elsevier, (2007) p. 109-123.
- [7] Vadim S. Zolotorevsky, Nikolai A. Belov, Michael V. Glazoff: Casting Aluminum Alloys, Elsevier, (2007) p. 360.
- [8] Xiang Chen, Huiyuan Geng, Yanxiang Li: Study on the eutectic modification level of Al-7Si Alloy by computer aided recognition of thermal analysis cooling curves, Materials Science and Engineering A 419, (2006), p. 283-289.
- [9] K. Nogita, S. D. McDonld, A. K. Dahle: Effects of Boron-stroncium Interactions on Eutectic Modification in Al-10 mass%Si Alloys, Materials Transactions, Vol. 44. No. 4, (2003), p 692-695.