Uticaj termootporne obloge na parametre fazne transformacije tokom formiranja Al-8wt%Si-3wt%Cu strukture

 ALEKSANDAR M. MITRAŠINOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd
 Originalni naučni rad

 JASMINA B. NEŠKOVIĆ, Rudarski institut, Beograd
 UDC: 669.715.018.57

 NEBOJŠA J. LABUS, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd
 DOI: 10.5937/tehnika2301009M

 MILINKO J. RADOSAVLJEVIĆ, Rudarski institut, Beograd
 DOI: 10.5937/tehnika2301009M

Očvršćavanje legura aluminijuma se najčešće odvija u termootpornim oblogama sačinjenim ili od metala ili od oksida koji su stabilni na visokim temperaturama. Značajno različita toplotna provodljivost između metala i termootpornih oksida prouzrokuje očvršćavanje sa različitim brzinama hlađenja. Uovom radu smo formirali sekundarnu leguru Al-8wt%Si-3wt%Cu u kalupu od nerđajućeg čelika, tankozidnoj čaši od nerđajućeg čelika i debelozidnoj čaši od cirkonijum oksida. Tok formiranja očvrsle strukture je praćen zaronjenim termoparovima koji su omogućili kompjutersku analizu krive hlađenja. Parametri na koje je brzina hlađenja imala najznačajniji uticaj su vrednosti pothlađenja formiranja primarnih kristala aluminijuma, vreme rasta primarnih kristala aluminijuma i ukupno vreme očvršćavanja od pojave prvih čvrstih kristala do formiranja potpuno očvrsle strukture. Al-8wt%Si-3wt%Cu legura aluminijuma formirana u metalnim kalupima ima manju veličinu zrna i posledočno veću zateznu čvrstoću, manju makroporoznost i manje hrapavu površinu od legure formirane u oblogama od termootpornih oksida. Ispitivane termootporne obloge su uticale na formiranje tri osnovna mikrokonstituenta u Al-8wt%Si-3wt%Cu leguri u različitim vremenskim intervalima, što je dovelo do formiranja različite mikrostrukture, gde odluka o izboru materijala termootporne obloge zavisi od isplativosti celokupnog procesa, zahtevanog kvaliteta spoljnih površina i zahtevane minimalne čvrstoće konačnog proizvoda.

Ključne reči: termootporni materijali, fazna transformacija, brzina hlađenja, legure aluminijuma, cirkonijum oksid

1. UVOD

Aluminijum je, posle čelika, metal sa najvećom primenom u savremenom svetu zbog svoje niske specifične težine, visokog odnosa zatezne čvrstoće i težine, otpornosti na koroziju, električne i toplotne provodljivosti, netoksičnosti, i još drugih svojstava. Veličina globalnog tržišta aluminijuma i legura na bazi aluminijuma koje su dobijene nekom od metoda mešanja u tečnom stanju i kasnijim očvršćavanjem je procenjena na 86,92 milijarde dolara u 2021. i očekuje se da će premašiti 100 milijardi dolara u 2026. godini [1].

Rast zahteva za legurama aluminijuma, dobijenim iz tečnog stanja, uglavnom je posledica proširenja obima primene od pretežno automobilske industrije na poljoprivrednu, građevinsku, i rudarsku opremu i druge delove teške industrije i mašina koji su tradicionalno koristile materijale na bazi železa [2]. Istovremeno, sa širenjem spektra krajnjih proizvoda, tehnike livenja pronalaze nove načine za proizvodnju odlivaka višeg kvaliteta po nižoj ceni.

Industrija livenja aluminijuma koristi različite metode za formiranje krajnjeg proizvoda iz tečnog stanja. Na osnovu termootporne obloge unutar koje tečni metal očvršćava razlikujemo livenje pod pritiskom koje se najčešće odvija u metalnim kalupima, livenje u trajni kalup koji je po pravilu načinjen od nekoga metala, i livenje u pesku tj. vatrostalnim oksidima. Udeo određene tehnološke metode na globalnom tržištu livenja aluminijuma prikazan je na slici 1.

Postoji veliki broj faktora koji utiču na izbor procesa livenja za proizvodnju određenog dela od legure aluminijuma. Najvažniji faktori koji utiču na sve industrijske procese livenja aluminijumskih proizvoda su cena i kvalitet. Očekuje se da će proces livenja pod pritiskom imati najveću stopu rasta zbog

Adresa autora: Aleksandar Mitrašinović, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Knez Mihailova 35

e-mail: aleksandar.mitrasinovic@itn.sanu.ac.rs Rad primljen: 03.01.2023. Rad prihvaćen: 22.01.2023.

odlične efikasnosti i ekonomičnosti procesa, koji omogućava širi spektar oblika i komponenti nego druge tehnike livenja [3].

Livenje pod pritiskom se najviše koristi u automobilskoj industriji, kao i u ostalim industrijama gde je visoka čvrstoća materijala najvažniji zahtev [4]. Proizvodi malih dimenzija se najčešće prave u metalnim kalupima kako bi se osigurala tačnost dimenzija. Kada postoji zahtev za formiranjem dimenziono velikih komada očvršćavanje se odvija u peščanoj oblozi zato što metalni kalupi teže nekoliko puta više od samih odlivaka.

Faktori kvaliteta konačnog proizvoda su takođe važni u izboru termootporne obloge. Kada se termin kvalitet primenjuje na odlivke, odnosi se i na stepen čistoće (nedostatak poroznosti, mikropukotina i površinske nesavršenosti) i na nivoe mehaničkih svojstava (zatezna čvrstoća i duktilnost).

U zavisnosti od metode livenja i vrste obloge u kojoj je proizvod formiran finalni proizvodi će imati različita svojstva.





U ovom radu struktura legure aluminijuma, Al-8wt%Si-3wt%Cu, koja poseduje visok sadržaj silicijuma i bakra formirana je u različitim termootpornim oblogama, a parametri očvršćavanja kao što su karakteristične temperature i periodi transformacije izvedeni su iz krive očvršćavanja koju je zabeležio sistem termopar-kompjuter.

2. MATERIJALI I METODE

Materijali korišćeni kao termootporne obloge bili su kalup od nerđajućeg čelika, čaša od nerđajućeg čelika tankih zidova i čaša od cirkonijumskog peska. Sve obloge su bile jednake visine 7,62 cm sa unutrašnjim prečnikom dna od 5,08 cm, dok je tankozidna čaša od nerđajućeg čelika imala blago zakošene zidove sa unutrašnjim gornjim prečnikom 5,24 cm. Termootporne obloge su postavljene na vatrostalnu keramičku površinu niske toplotne provodljivosti.

Na vrh obloga je postavljen komercijalni keramički penasti filter od 300 pora po inču koji je smanjio gubitak toplote kroz vrh i obezbedio uvođenje i pozicioniranje termopara kroz izbušeni kanal u sredini filtera. Funkcija vatrostalne keramičke podloge i penastog filtera na vrhu je bila da obezbedi unidirekciono odvođenje toplote od centra uzorka ka cilindričnom zidu obloge.

Ingoti od legure aluminijuma su isečene u komade od oko 0,5 kg ukupno 15 kg tih komada je postavljeno u peć za topljenje. Temperatura u peći u kojoj je bila istopljena legura aluminijuma je održavana konstantnom na 790°C tokom celokupnog perioda izvršavanja eksperimenata





Kašika od nerđajućeg čelika, zagrejana na 790°C, je korišćena za uzimanje tečne Al-8wt%Si-3wt%Cu legure iz peći za topljenje. Tečna legura je zatim ulivana u cilindrične kalupe za hemijsku analizu i odmah zatim je ulivana u termootporne obloge prikazane na slici 2. Na taj način je osigurana uniformnost hemijskog sastava legure poslate za hemijsku analizu i ispitivane legure. Formirani odlivak iz cilindričnog kalupa za hemijsku analizu je kasnije pripremljen prema ASTM E1251 specifikaciji za optičku emisionu spektroskopsku analizu, čiji su rezultati prikazani u tabeli 1. Odmah nakon ulivanja tečne legure u kalup za hemijsku analizu, preostala količina tečne legure u kašici od nerđajućeg čelika je sipana u jednu od tri vrste termootpornih obloga. Nakon izlivanja tečne legure, termoelement je uronjen u rastop, a vrh alumel-

A. MITRAŠINOVIĆ i dr.

hromel termoelementa je postavljen u sredinu unutrašnjosti obloge na udaljenosti od 4 cm od dna. Temperatura je praćena pomoću National Instrument sistema sa frekvencijom očitavanja od 25 Hz. Beleženje podataka je vršeno od trenutka uranjanja termoelementa u tečnu leguru do trenutka kada je temperatura očvrslog uzorka pala na 400°C. Isti postupak je ponovljen za svaku vrstu ispitivane termootporne obloge.

Tabela 1. Hemijski sastav (tež.%) legure aluminijuma dobijenog optičkom emisionom spektroskopijom (OES)

Si	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	Ti	Ni	Sn	Al
7,89	3,23	0,37	0,17	0,25	0,18	0,12	0,04	0,04	ostalo

3. REZULTATI

Visoka frekvencija sistema za prikupljanje podataka i visok odziv termopara omogućili su registrovanje i najmanjih promena u ispitivanoj strukturi tokom procesa očvršćavanja. Kriva očvršćavanja tokom slobodnog hlađenja legure Al-8wt%Si-3wt%Cu u čaši od nerđajućeg čelika tankog zida prikazana je na slici 3.

Među tečnim uzorcima identičnog hemijskog sastava koji očvršćavaju na atmosferskom pritisku, najvažniji faktor koji utiče na konačnu mikrostrukturu je brzina hlađenja prilikom očvršćavanja. Konačna brzina hlađenja je proporcionalna ukupnoj oslobođenoj toploti iz uzorka tokom procesa očvršćavanja, od likvidus do solidus temperature. Zbog toga, pri maloj brzini hlađenja, brzina oslobađanja toplote iz uzorka je spora i nagib krive hlađenja je mali, kao što je to kod legura koje očvršćavaju u peščanim kalupima. Nasuprot tome, pri velikoj brzini hlađenja, brzina oslobađanja toplote iz uzorka je velika, nagib krive hlađenja je strm i čini usku krivu hlađenja, kao što je uzorak formiran u debelim metalnim kalupima. Iz tog razloga, brzina hlađenja uzorka formiranog u kalupu od nerđajućeg čelika je znatno veća nego za uzorak koji je očvrsno u čaši od nerđajućeg čelika sa tankim zidovima, dok uzorci formirani u peščanoj čaši imaju manju vrednost brzine hlađenja od onih očvrslih u tankozidnoj čaši.





Tabela 2. Vrednosti očitane sa krive hlađenja i pripadajućeg prvog izvoda koje odgovaraju karakterističnim transformacijama u leguri Al-8wt%Si-3wt%Cu, izražene u °C

Nomenklatura	Transformacija	kalup od nerđajućeg čelika	čaša od nerđajućeg čelika tankih zidova	čaša od cirkonijumskog peska	
${ m T}_{ m Liquidus}$	Formiranje primarnih kristala aluminijuma	596,7	597,1	597,2	
$\mathrm{T}^{\mathrm{AISi}}{}_{\mathrm{Nuc}}$	Formiranje sekundarnog Al–Si eutektika	564,8	567,1	567,9	
T ^{AlSi} Recalescence	Najviša temperatura tokom formiranja Al-Si eutektika	564,1	564,4	564,3	
T ^{AISiCu} Nuc	Formiranje ternarnog Al–Si–Cu eutektika	506,9	507,4	507,6	
T _{Solidus}	Kraj očvršćavanja	455,9	460,4	460,8	

	Opis	kalup od nerđajućeg čelika	čaša od nerđajućeg čelika tankih zidova	čaša od cirkonijumskog peska
Brzina očvršćavanja, °C/s	Prosečna brzina hlađenja između likvidus i solidus tačaka	4,62	0,19	0,16
Pothlađenje, °C	Razlika između T _{Liquidus} i najniže temperature tokom formiranja primarnih kristala aluminijuma	0,18	1,85	2,75
Formiranje primarnih kristala aluminijuma, s	Vreme od T _{Liquidus} do T ^{AISi} _{Nuc}	11	115	232
Vreme očvršćavanja, s	Vreme od Tuissidus do Tsolidus	34	800	981

Tabela 3. Izračunate vrednosti iz karakterističnih transformacija za brzinu očvršćavanja, pothlađenje, i vreme očvršćavanja

Tačne temperature i vreme za likvidus, solidus i početak glavnih transformacija u Al-8wt%Si-3wt%Cu leguri se izvode iz pripadajućih krivi prvog izvoda (dT/dt). Monotoni oblik krive izvoda ne ukazuje na promenu svojstava materijala, ali promene u nagibu obično odražavaju toplotne efekte transformacija koje se dešavaju unutar materijala tokom njegove kristalizacije i zavise od sastava legure, uslova okoline i temperature legure; pa tako i ovi parametri utiču na konačnu mikrostrukturu i mehanička svojstva formirane strukture. U tabeli 2 su prikazani karakteristični transformacioni parametri dobijeni iz krivih hlađenja i odgovarajućih krivi prvih izvoda, dok su u tabeli 3 prikazani izračunati parametri koji utiču na konačnu mikrostrukturu.

4. DISKUSIJA

Više brzine hlađenja dovode do stvaranja strukture više čvrstoće, tvrdoće, gustine dislokacija, i finije mikrostrukture. Niže brzine hlađenja dovode do formiranja mekših faza sa višom duktilnošću u formiranoj strukturi. Brzina hlađenja je kritični faktor koji utiče na proces nukleacije i daljeg rasta kristala čijom kontrolom se može dobiti željena veličina zrna očvrslog metala ili legure. U kompleksnim strukturama, u zonama povećane brzine hlađenja srednja veličina kristala je niža pa kontrolom očvršćavanja pojedinih delova može se kontrolisano formirati različita mikrosturuktura u okviru jednog uzorka.

Tečni metal koji se slobodno ohladi smanjuje svoju temperaturu određenom brzinom hlađenja čija vrednost zavisi od početne temperature tečnog metala, termootporne obloge u kojoj se nalazi tečni metal i temperature okoline. Na početku očvršćavanja, brzina hlađenja (°C/s) metala se smanjuje usled oslobađanja latentne toplote (J/kg) [7]. Promena nagiba krive hlađenja omogućava detekciju različitih faznih i mikrostrukturnih transformacija u leguri sve dok uzorak ne dostigne temperaturu okoline [8]. U čistim metalima, transformacija iz tečnog u čvrstu fazu se dešava na konstantnoj temperaturi, što dovodi do samo jedne fazne transformacije, koju karakteriše zaravnjenje na krivi hlađenja. U složenim legurama kao što je Al-8wt%Si-3wt%Cu, proces očvršćavanja počinje formiranjem primarnih aluminijumskih kristala (T_{Liquidus}), nakon čega sledi formiranje sekundarne Al-Si eutektičke faze (T^{AlSi}Nuc), koja se nastavlja do formiranja Al-Si-Cu faze (T^{AlSiCu}Nuc) i konačno se završava na temperaturi očvršćavanja (T_{Solidus}). Spuštajući se dalje od temperature očvršćavanja do sobne temperature, nema promena u nagibu krive prvog izvoda što ukazuje da nema faznih promena u čvrstoj strukturi ispitivanog materijala nakon očvršćavanja. Temperaturni i vremenski parametri sa krive hlađenja mogu se koristiti za karakterizaciju svojstava materijala, kao i za procenu uticaja različitih tretmana na svojstva istog materijala.

Rezultati su pokazali da je u svim slučajevima sistem termopar-kompjuter registrovao tri karakteristične fazne transformacije, i to formiranje primarnih kristala aluminijuma, praćeno sa formiranjem sekundarnog Al–Si eutektika i ternarnog Al–Si–Cu eutektika, nakon čega je usledilo potpuno očvršćavanje strukture.



Slika 4 - Efekat brzine hlađenja na vrednosti pothlađenja, vreme formiranja primarnih kristala aluminijuma i ukupno vreme očvršćavanja Al-8wt%Si-3wt%Cu materijala

Brzina hlađenja ne utiče značajno na karakteristične temperature transformacije (tabela 2) gde je temperatura nukleacije sekundarnog eutektika (Al-Si eutektička faza) pokazala najveću osetljivost pošto je za povećanje ukupne brzine hlađenja sa 0,0783°C/s za čašu od cirkonijum peska na 2,31°C/s za kalup od nerđajućeg čelika temperatura T^{AlSi}_{Nuc} se smanjila za 3,1°C. Međutim, parametri na koje je značajno uticala brzina hlađenja su vrednosti pothlađenja i vreme potrebno za formiranje dendritnih kristala i ukupno vreme očvršćavanja od tačke likvidusa do tačke solidusa (slika 4).

Povećanjem brzine hlađenja, oslobađanje toplote se povećava, a početak procesa očvršćavanja počinje na nižoj temperaturu od ravnotežne tačke topljenja. Ovaj efekat dodatno smanjuje veličinu zrna u konačnoj strukturi i poboljšava čvrstoću uzoraka [9]. Mehanička svojstva legura aluminijuma u velikoj meri zavise od veličine zrna u očvrsloj strukturi. Zatezna čvrstoća se povećava sa smanjenjem veličine zrna. Za ispitivani materijal razlika u porastu vrednosti pothlađenja od 0,1°C/s do 1,8°C/s povećava zateznu čvrstoću za oko 15 MPa [10, 11]. Formirana mikrostruktura u leguri Al-8wt%Si-3wt%Cu pripada tipičnoj nemodifikovanoj livenoj strukturi koja se sastoji od aluminijumske matrice, Al-Si i Al-Si-Cu eutektika (slika 5).

Značajna prednost termootpornih obloga načinjenih od oksida cirkonijuma, zbog kojih će u budućnosti imati veću primenu, je što imaju značajno veću čvrstoću i bolju termičku provodljivost od silicijum oksida pa se mogu koristiti i kao obloga za očvršćavanje legura pod povišenim pritiskom kao što je npr. Cosworth proces.



Slika 5 - Optički mikrograf koji prikazuje tipičnu mikrostrukturu Al-8wt%Si-3wt%Cu legure [6]

5. ZAKLJUČCI

Većina praktičnih primena u vezi sa rastopljenim aluminijumom se izvodi metodom livenja u trajne kalupe, livenja pod pritiskom ili livenja u pesak. Zbog velikih razlika u toplotnoj provodljivosti metalnih i peščanih kalupa, tečni metali i legure očvršćavaju pri značajno različitim brzinama hlađenja. Očvršćavanje Al-8wt%Si-3wt%Cu legure u kalupu od nerđajućeg čelika, čaši sa tankim zidovima od nerđajućeg čelika i kalupu od cirkonijum peska pokazalo je značajno različite brzine hlađenja tokom perioda očvršćavanja. Brzine hlađenja u kalupu od nerđajućeg čelika, tankozidnoj čaši i kalupu od cirkonijumskog peska su bile 4,62, 0,19, i 0,16°C/s, redom. Za iste termootporne obloge, vreme formiranja primarnih kristala aluminijuma je bilo 11, 115, 232 s, redom. Veće brzine hlađenja i kraće vreme formiranja primarnih kristala u kalupima od nerđajućeg čelika proizvode finiju mikrostrukturu, bolja mehanička svojstva i glatku površinu. Značajno niže brzine hlađenja kod odlivaka od peska rezultiraju većim zrnima u konačnoj mikrostrukturi i grubljom spoljnom površinom ali ovi procesi omogućavaju formiranje dimeziono velikih struktura kompleksnih oblika.

6. ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Referentni broj: 451-03-68/2022-14/200175).

LITERATURA

- [1] J. Pedneault, G. Majeau-Bettez, S. Pauliuk, and M. Margni, Sector-specific scenarios for future stocks and flows of aluminum: An analysis based on shared socioeconomic pathways, *Journal of Industrial Ecology*, vol 26, no. 5, pp. 1728-1746, 2022.
- [2] Georgitzikis K, Mancini L, D'elia E. and Vidal Legaz B, Sustainability aspects of Bauxite and Aluminium, EUR 30760 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2021.
- [3] F. Czerwinski, Current Trends in Automotive Lightweighting Strategies and Materials, *Materials*, vol. 14, no. 21, pp. 6631, 2021.
- [4] L. Dirk, Advances in Metal Casting Technology: A Review of State of the Art, Challenges and Trends— Part I: Changing Markets, Changing Products, *Metals*, vol. 12, no. 11, pp. 1959, 2022.
- [5] Aluminum Casting Market Size, Share & Trends Analysis Report by Process, by Application, by Region, and Segment Forecasts, Number of Pages: 125, [citirano 19.12.2022]. Dostupno na: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/aluminum-casting-market
- [6] H. F. Lopez, Microstructural features associated with the effect of temperature on the dimensional stability of an automotive Al-A319 alloy, *AIMS Materials Science*, 2016, vol. 3, no. 2, pp. 634-644, 2016.

- [7] S. Tomasz, G. Gumienny, L. Klimek, M. Goły, J. Szymszal, and T. Pacyniak. Characteristics of Al-Si Alloys with High Melting Point Elements for High Pressure Die Casting, *Materials*, vol. 13, no. 21, pp. 4861, 2020.
- [8] M. R. Zamani, Al-Si Cast Alloys -Microstructure and Mechanical Properties at Ambient and Elevated Temperature, Department of Materials and Manufacturing School of Engineering, Jönköping University, Sweden, thesis Dissertation Series, no. 7, 2015.
- [9] I. Manasijević, N. Štrbac, D. Živković, Lj. Balanović, D. Minić, and D. Manasijević, Uticaj cinka na mikrostrukturu i fazne transformacije livenih Al-Cu legura, *Tehnika*, vol. 71, no. 4, pp. 553-559, 2016.
- [10] A. Vasconcelos, R. Kikuchi, A. Barros, T. Costa, M. Dias, A. Moreira, A. Silva, and O. Rocha, Interconnection between microstructure and microhardness of directionally solidified binary Al-6wt.%Cu and multicomponent Al-6wt.%Cu-8wt.%Si alloys, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, vol. 88, no. 2, pp. 1099-1111, 2016.
- [11]T. Bogdanoff, A.K. Dahle, and S. Seifeddine, effect of Co and Ni addition on the microstructure and mechanical properties at room and elevated temperature of an al–7% si alloy, *International Journal of Metalcasting*, vol. 12, no. 3, pp. 434-440, 2018. doi: 10.1007/s40962-017-0178-z

SUMMARY

THE EFFECT OF THE REFRACTORY MATERIAL ON THE PHASE TRANSFORMATION PARAMETERES DURING FORMING OF THE AL-8wt%SI-3wt%Cu STRUCTURE

Solidification of the aluminum alloys takes place in heat-resistant refractory materials made of either metal or oxides that are stable at high temperatures. The significantly different thermal conductivities between metals and heat-resistant oxides cause solidification with significantly different cooling rates. In this work, we formed a secondary Al-8wt%Si-3wt%Cu alloy in a stainless steel mould, a thin-walled stainless steel cup, and a thick-walled zirconium oxide cup. The course of the formation of the solidified structure was monitored by immersed thermocouples, which enabled the computer analysis of the cooling curves. The parameters on which the cooling rate had the most significant influence are the undercooling values of the formation of primary aluminum crystals, the time of the growth of primary aluminum crystals and the total solidification time from the formation of the first solid crystals to the formation of a fully solidified structure. The Al-8wt%Si-3wt%Cu aluminum alloy formed in metal mould has a smaller grain size and consequently higher tensile strength, lower macro-porosity and less rough surface than the alloy formed in refractory oxide coatings. The examined heat-resistant refractory material influenced the formation of three basic micro-constituents in the Al-8wt%Si-3wt%Cu alloy in different time intervals, which led to the formation of a different microstructure, where the decision on the choice of material for the heat-resistant refractory material depends on the profitability of the entire process, the required quality of the external surfaces and required minimum strength of the final product. **Key Words:** heat-resistant materials, phase transformation, cooling rate, aluminum alloys, zirconium oxide