

INFLUENZA DELLA MODIFICA ALLO STRONZIO E DELLA CONDIZIONE DI SOLIDIFICAZIONE SULLA MICROSTRUTTURA IN LEGHE ALLUMINIO-SILICIO DA FONDERIA

A. Manente, G. Timelli

Memoria vincitrice del Premio "Aldo Daccò, 2008"

L'elevata velocità di solidificazione così come il trattamento di modifica allo stronzio (Sr) svolgono un ruolo fondamentale nella fonderia d'alluminio, intervenendo sulla scala microstrutturale nonché sulla morfologia e distribuzione del silicio all'interno dell'eutettico. In questo studio sono analizzati in maniera sistematica gli effetti della condizione di solidificazione e della modifica allo Sr sul livello di modifica del silicio eutettico in leghe AlSiMgTi da fonderia. Sono state predisposte differenti configurazioni di analisi termica al fine di variare la velocità di raffreddamento; i campioni ottenuti sono quindi stati analizzati metallograficamente. Gli effetti di un trattamento di modifica al sodio (Na) sono stati infine studiati sulle medesime leghe a titolo di confronto.

In condizioni di lento raffreddamento, il livello di modifica in lega EN AB-42000 migliora con l'aumentare del contenuto di Sr e raggiunge valori ottimali quando la quantità di quello si situa nell'intervallo di 100-200 ppm. Simili risultati non sono ottenuti in leghe EN AB-43300 e 44000, la cui microstruttura, nonostante un contenuto più elevato di Sr (400-500 ppm), risulta solo parzialmente modificata. La modifica al Na ha mostrato il miglior grado di efficienza per tutte le leghe analizzate in condizioni di lento raffreddamento. La temperatura eutettica nelle leghe ad elevato tenore di silicio, modificate con 400 ppm di Sr, diminuisce significativamente incrementando la velocità di solidificazione, con un miglioramento del livello di modifica. Considerando i risultati ottenuti dall'analisi termica, l'efficacia del trattamento di modifica al Na e allo Sr è stata studiata su alcuni getti di ruote, colati in gravità con leghe EN AB-42000 e 44000.

PAROLE CHIAVE: leghe di alluminio; fonderia; solidificazione; modifica eutettica; sodio; stronzio; analisi termica

INTRODUZIONE

Grazie all'eccellente colabilità e al buon compromesso tra proprietà meccaniche e leggerezza, le leghe della famiglia Al-Si sono le più importanti e utilizzate leghe da fonderia [1-3]. Generalmente tali leghe contengono una percentuale di Silicio che varia in peso fra il 5% ed il 20%; l'effetto benefico del Si sulla

fluidità della lega è tanto più evidente quanto più ci si avvicina alla composizione eutettica [4]. Oltre il limite superiore del 20% pond di Si, la lega, pur assicurando ancora una buona fluidità, non garantisce caratteristiche meccaniche soddisfacenti [1-4]. In generale, leghe Al-Si da fonderia consistono di una fase primaria, alluminio o silicio, e di una struttura eutettica costituita da questi due elementi. Al di sotto della composizione eutettica (12% pond di Si), l'alluminio precipita dal liquido come fase primaria α in forma dendritica; man mano che la lega si raffredda, le dendriti si accrescono fino a quando non viene raggiunta la temperatura eutettica, quando cioè tutto il liquido rimanente solidifica come eutettico Al-Si [5,6]. Oltre a queste due strutture, a seconda della composizione chimica della lega, si possono formare diverse fasi intermetalliche [5,6]. Nella pratica di fonderia è di interesse controllare non solo le dimensioni delle dendriti, ma anche le strutture di solidifica-

Andrea Manente

Società Alluminio Veneto – S.A.V. S.p.A., Via Dell'Artigianato, 4
I-35010 Trebaseleghe (PD), Italia. Tel. 0039 049 9386191. (Andrea Manente: andrea.manente@sav-al.com)

Giulio Timelli

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali – DTG,
Università di Padova, Stradella S. Nicola, 3 I-36100 Vicenza, Italia.
Tel. 0039 0444 998769 (Giulio Timelli: timelli@gest.unipd.it)

zione dell'eutettico Al-Si [7].

In generale, le particelle di Si eutettico possono crescere in modo irregolare e con morfologia lamellare piuttosto che fibrosa, lungo determinate direzioni cristallografiche [8-11]; questo comportamento è attribuibile alla forte anisotropia di crescita del Si e alla bassa energia d'interfaccia tra Silicio e Alluminio [5]. Anche se il meccanismo di crescita non è stato ancora del tutto chiarito, si ritiene che il Si eutettico cresca per geminazione attraverso un meccanismo noto come twin plane re-entrant edge [6-8,12]. In lavori recenti, è stato dimostrato come le particelle di Si eutettico nucleino in maniera preferenziale da alcuni siti, crescendo poi in modo direzionale davanti al fronte eutettico [13-16].

Una lega con una struttura eutettica lamellare presenta scarse proprietà meccaniche e bassi valori di resilienza e resistenza a fatica. È noto come mediante l'introduzione in lega di appositi elementi chimici, quali Sodio, Calcio, Stronzio o Antimonio, si passi ad una struttura eutettica fibrosa, fine ed uniformemente distribuita. Questo fenomeno, indicato con il termine "modifica chimica eutettica", è responsabile delle migliori qualità meccaniche e di lavorabilità dei getti modificati rispetto a quelli non trattati [1-3,7,17]. Recentemente si è osservato come altri elementi, quali Ba, Y o Yb, svolgano un'azione modificante sulle leghe Al-Si da fonderia [18]. Il Sodio risulta l'agente modificante più efficiente, ma difficile da manipolare a causa della sua alta reattività e bassa solubilità nell'Alluminio, caratteristiche che rendono impossibile la produzione di "leghe madri"; esso viene quindi introdotto come elemento puro o in sali ($\text{NaF} + \text{NaCl}$) e per questo la sua dissoluzione nel bagno è praticamente istantanea. Data la sua alta tensione di vapore alle normali temperature del trattamento, gran parte della quantità di Na aggiunta (70-80%) viene persa sotto forma di bolle gassose [6,7,19,20]. Questo è attualmente il principale fattore che tende a sfavorire l'uso del Sodio come agente modificante rispetto agli altri elementi, quali lo Stronzio, nonostante la sua alta efficienza. L'evanescenza è infatti causa di strutture poco modificate e non omogenee, e di una maggior instabilità di processo.

Anche se il meccanismo con cui i vari elementi aggiunti modificano la struttura eutettica non è ancora del tutto chiaro, la teoria dell'impurity induced twinning proposta nel 1987 da Lu e Hellawell [21] è stata universalmente accettata. Secondo questa teoria, sembra che gli elementi modificanti, assorbiti sulla superficie del Si eutettico, cambino le modalità di accrescimento del Silicio stesso formando un numero elevato di geminati. Tali difetti sono siti di nucleazione delle ramificazioni del Silicio e trasformano la struttura di quest'ultimo da aciculare a fibrosa. Gli elementi modificanti dovrebbero avere affinità con il Silicio e preferibilmente formare composti chimici con lo stesso, facilitando in tal modo il processo di assorbimento. Per indurre un elevato numero di geminati, è stato proposto che il rapporto ideale tra i raggi atomici dell'elemento modificante e del Silicio dovrebbe essere ~ 1.65 [21]. Sodio e Stronzio si avvicinano a questo rapporto.

L'interazione tra gli elementi modificanti e le particelle di silicio altera il processo di nucleazione e accrescimento dell'eutettico. È noto infatti come il trattamento di modifica sia accompagnato da un abbassamento della temperatura eutettica [6-8,13,14,18-20]. Recentemente il livello di modifica è stato direttamente determinato mediante l'analisi delle curve di solidificazione della lega [22]. La possibilità di monitorare con il maggior dettaglio possibile l'evoluzione della solidificazione, attraverso l'acquisizione e successiva analisi delle curve di raffreddamento, è fondamentale in un processo di fonderia, sia in

termini di controllo di processo che di previsione della microstruttura finale.

Alcuni autori hanno mostrato l'effetto di elementi in lega, come Mg, Cu e Fe, sull'abbassamento della temperatura eutettica e come questo comportamento debba essere tenuto in considerazione durante l'utilizzo pratico dei risultati dell'analisi termica [23-25]. Mentre il contenuto di Fe sembra non influenzare la temperatura eutettica, aumentando il contenuto di Cu si evidenzia un graduale abbassamento del plateau eutettico, accompagnato da una struttura eutettica ipermodificata [23]. Critico si rivela il comportamento del Magnesio sulla microstruttura di una lega Al-Si da fonderia; sono visibili infatti un deterioramento della microstruttura eutettica e una diminuzione della relativa temperatura all'aumentare del tenore di Mg [24,25]. Si rende perciò necessaria la determinazione della temperatura eutettica di riferimento di una lega complessa. Il modo più sicuro di conoscere questa temperatura è l'analisi termica della lega non modificata. Questo approccio è però time-consuming o a volte impossibile nei casi in cui la lega base sia pre-modificata. Per superare questo problema, sono state sviluppate delle equazioni empiriche che prendono in considerazione l'influenza degli elementi in lega sulla temperatura eutettica [26].

In assenza di un trattamento di modifica chimica del bagno liquido, una struttura eutettica fibrosa può essere ottenuta attraverso un'elevata velocità di solidificazione (quench modification), nell'ordine dei $400\text{-}1000 \mu\text{m/s}$ [6-8,11,27-29]. Una microstruttura così modificata appare identica a quella ottenuta per via chimica, nonostante il meccanismo di accrescimento del silicio eutettico sia diverso [7,8,27]. Se tali condizioni di solidificazione non sono raggiunte nell'intero getto colato, possono però svilupparsi delle disomogeneità microstrutturali.

Da un altro punto di vista, più le condizioni di raffreddamento nell'analisi termica sono simili a quelle del getto finale, migliore è la previsione del livello di modifica complessivo nel componente colato.

Obiettivo di questo studio è analizzare gli effetti della condizione di solidificazione e della modifica allo Sr sul livello di modifica del silicio eutettico in leghe AlSiMgTi da fonderia. Sono state predisposte differenti configurazioni di analisi termica per variare la velocità di raffreddamento. Le caratteristiche delle curve di solidificazione sono state correlate con le analisi metallografiche dei campioni ottenuti. A titolo di confronto sono stati studiati sulle medesime leghe gli effetti di un trattamento di modifica al Na. Considerando i risultati ottenuti dall'analisi termica, l'efficacia del trattamento di modifica al Na e allo Sr è stata studiata su alcuni getti di ruote, colati in gravità con lega EN AB-42000 e 44000.

MATERIALE E PROCEDURA SPERIMENTALE

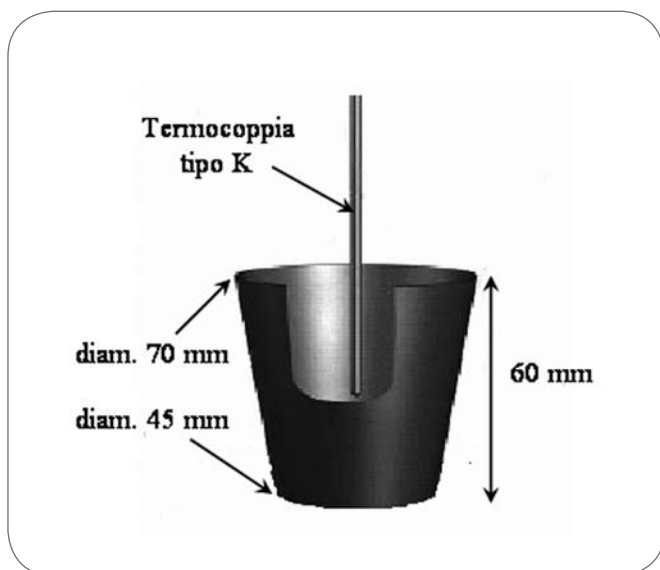
Lo studio è effettuato su leghe EN AB-42000, 43300 e 44000, le cui composizioni secondo normativa UNI EN 1676:1998 sono riportate in Tab. 1. Ogni lega, in forma di pani da 6 kg, è portata a fusione in un forno elettrico e mantenuta alla temperatura di $750 \pm 5^\circ\text{C}$. Il metallo fuso è degasato con azoto insufflato nel bagno mediante lancia con rotore in grafite e la superficie del bagno scorificata periodicamente. Il trattamento di modifica è effettuato al termine della fase di degassaggio. La modifica allo Sr è eseguita mediante l'aggiunta di una lega madre AlSr10 in forma di bacchette. Per la modifica al Na, è aggiunta alla lega una miscela di cloruri e fluoruri di sodio in forma granulare. Il livello nominale di stronzio aggiunto al bagno è nell'intervallo di 0-600 ppm, mentre quello del sodio di 0-80 ppm.

Denominazione	Si	Zn	Mn	Fe	Ni	Mg	Ti	Cu	Al
EN AB-42000	6.5-7.5	0-0.15	0-0.35	0-0.55	0-0.15	0.2-0.65	0.05-0.25	0-0.2	Bal.
EN AB-43300	9-10	0-0.07	0-0.1	0-0.19	-	0.25-0.45	0-0.15	0-0.05	Bal.
EN AB-44000	10-11.8	0-0.07	0-0.1	0-0.19	-	0-0.45	0-0.15	0-0.05	Bal.

▲
Tab. 1

Composizione (%pond) nominale delle leghe oggetto di studio.

Chemical composition of the alloys studied in the present work (wt.%).



▲
Fig. 1

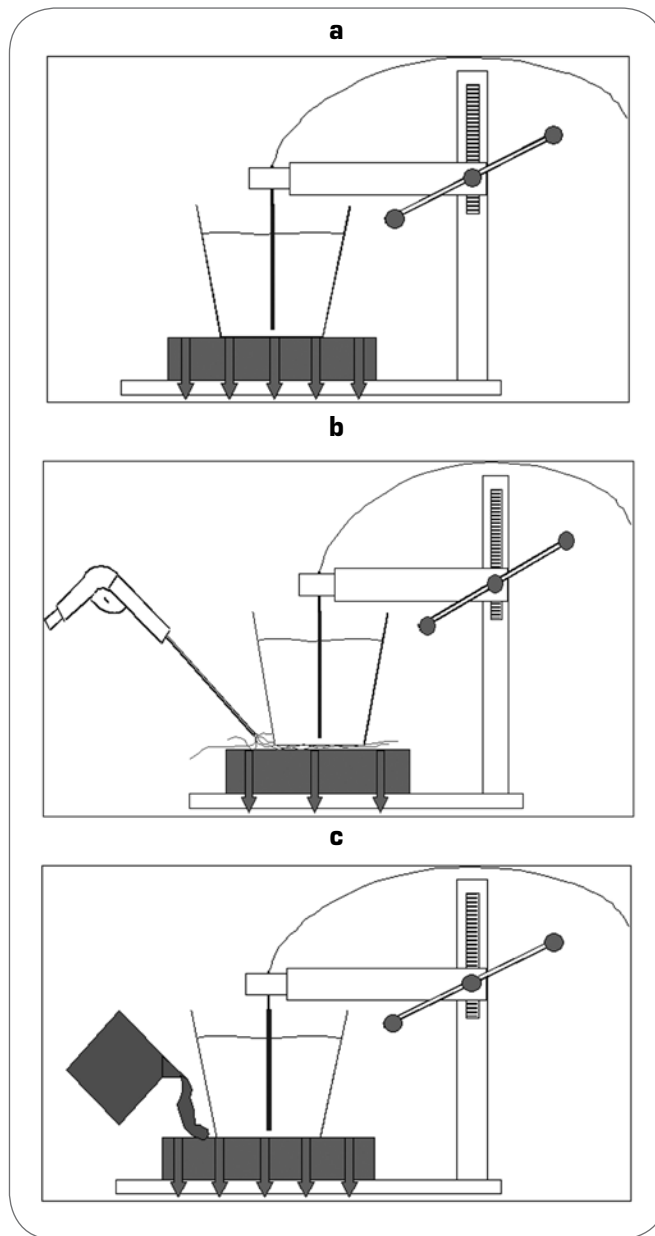
Schema del set-up sperimentale per l'analisi termica.

Experimental set-up for the thermal analysis.

L'analisi termica è condotta utilizzando un crogiolo a tazza in acciaio inossidabile, come mostrato in Fig. 1, rivestito internamente con un sottile strato di nitrato di boro. Il crogiolo è preriscaldato a $750 \pm 5^\circ\text{C}$ e una termocoppia tipo K (diametro=1.5 mm), rivestita in acciaio AISI 316 e precedentemente calibrata, è posizionata al centro del crogiolo stesso. Per poterla utilizzare più volte senza danneggiarla, la termocoppia viene inserita all'interno di un tubicino in acciaio AISI 316 (diametro interno=1.5 mm, spessore=0.1 mm) pinzato a una estremità. La termocoppia è collegata a un registratore multicanale, a sua volta connesso a un PC dove sono registrati i dati temperatura/tempo, successivamente elaborati. La frequenza di campionamento è 5 Hz. Il primo campione è prelevato 15 minuti dopo l'aggiunta dell'elemento modificante.

Il sistema per l'analisi termica è lasciato solidificare in aria e la velocità di raffreddamento misurata nell'intervallo di temperatura $620-615^\circ\text{C}$ è di $\sim 0.9^\circ\text{C/s}$.

Al fine di analizzare gli effetti combinati della condizione di solidificazione e della modifica allo Sr sul livello di modifica del silicio eutettico, sono predisposte differenti configurazioni di analisi termica per variare la velocità di raffreddamento. Le leghe soggette a questo tipo di analisi sono le leghe EN AB-43300 e 44000 precedentemente citate, in cui il tenore di Sr è tenuto costante a 390 ppm. Le leghe con tale aggiunta di Sr ven-



▲
Fig. 2

Configurazioni utilizzate per variare la velocità di raffreddamento durante le prove di analisi termica.
Arrangements used to change the cooling rate during the thermal analysis.

gono inizialmente studiate a una velocità di raffreddamento di $\sim 0.9^\circ\text{C/s}$. In Fig. 2, sono mostrate le differenti configurazioni di analisi termica, utilizzate per variare in maniera sistematica la velocità di raffreddamento, calcolata per uniformità nell'intervallo di temperatura $620-615^\circ\text{C}$.

Nel primo sistema, una piastra in acciaio ($150 \times 150 \times 20$ mm) ad una temperatura di $\sim 20^\circ\text{C}$ è posta alla base del crogiolo (Fig. 2a); la velocità di raffreddamento è di $\sim 1.8^\circ\text{C/s}$.

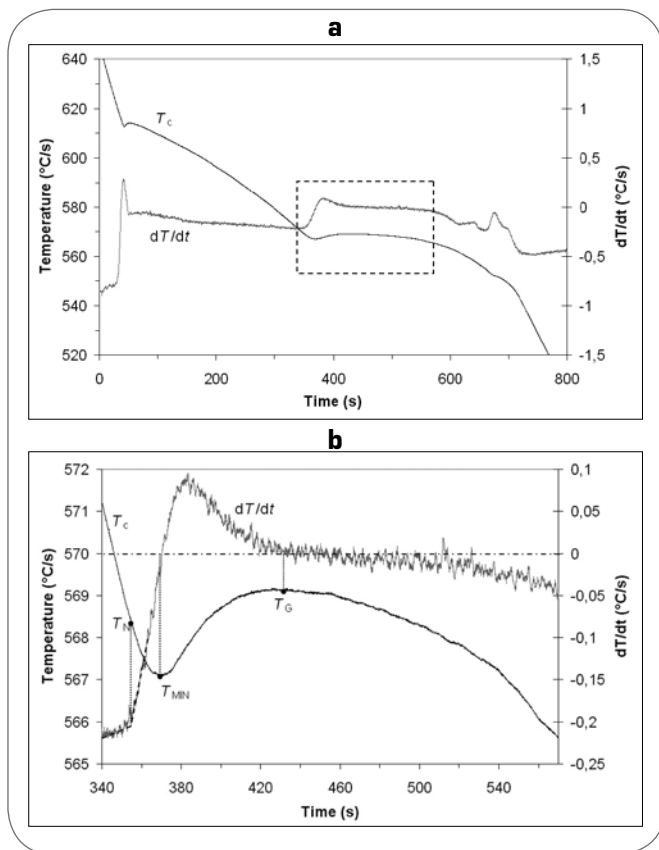


Fig. 3

(a) Curva di raffreddamento (T_c) e corrispondente derivata (dT_c/dt), ottenute dalla lega EN AB-42000 modificata. (b) Ingrandimento della temperatura di arresto eutettica con indicati i punti principali estraibili dalla curva (T_N , T_{MIN} , T_G).

(a) A cooling curve (T_c) and the corresponding first derivative (dT_c/dt) obtained from the analysis of the modified EN AB-42000 alloy. (b) Enlargement of the eutectic solidification region with the major eutectic temperatures indicated (T_N , T_{MIN} , T_G).

Nella seconda configurazione, oltre alla piastra in acciaio, il crogiolo solidifica in aria forzata, conseguita utilizzando una pistola ad aria compressa tenuta in funzione per tutta la durata della prova (Fig. 2b); la velocità di raffreddamento è di $\sim 2.3^\circ\text{C/s}$.

Nella terza configurazione, oltre alla piastra in acciaio, l'intero sistema è raffreddato mediante irradiazione di acqua a temperatura ambiente, $\sim 20^\circ\text{C}$ (Fig. 2c); la velocità di raffreddamento è di $\sim 3^\circ\text{C/s}$.

La composizione chimica e il contenuto effettivo di modificante nei campioni solidi sono determinati con un quantometro ad emissione. I campioni sono sezionati e preparati utilizzando le tecniche metallografiche convenzionali per l'osservazione al microscopio ottico, condotta nella zona centrale dei campioni stessi. Le analisi metallografiche sono infine correlate con i risultati dell'analisi termica.

Analisi delle curve di solidificazione

Le curve di solidificazione e la corrispondente derivata vengono ricostruite per ogni set di dati temperatura/tempo. Usando queste curve è possibile determinare le temperature che caratterizzano la reazione eutettica. La Fig. 3a mostra un esempio di

curva di raffreddamento (T_c) e corrispondente derivata (dT_c/dt), ottenute dalla lega EN AB-42000 modificata. La Fig. 3b è un ingrandimento della Fig. 3a, per mezzo del quale si vuole mettere in evidenza la temperatura di arresto eutettico. Il bilancio tra calore asportato dal sistema e calore latente sviluppato dalla solidificazione eutettica determina un plateau, in cui la velocità di raffreddamento tende ad annullarsi [5,6,20]. Solo quando la solidificazione eutettica è giunta quasi a completamento (e quindi il liquido residuo e il calore latente ancora disponibile diminuiscono apprezzabilmente di entità), l'azione di asportazione di calore dall'esterno prevale e la curva T_c ricomincia a discendere regolarmente. La temperatura di nucleazione (T_N) è la temperatura alla quale i primi cristalli di silicio eutettico nucleano e cominciano a crescere [6,18,30]. La temperatura di nucleazione è identificata come il punto in cui la curva di solidificazione comincia a flettersi, come si può facilmente osservare dalla curva della derivata (Fig. 3b). Nel presente lavoro, l'attenzione è stata posta maggiormente sulla temperatura minima (T_{MIN}) e sulla temperatura di crescita dell'eutettico (T_G). La differenza tra queste due temperature descrive la recalescenza eutettica (ΔT), secondo l'equazione:

$$(1) \Delta T = T_G - T_{MIN}$$

L'abbassamento della temperatura eutettica (ΔT_E) è calcolato confrontando la temperatura di crescita dell'eutettico della lega prima ($T_{G, NON-MODIFICATA}$) e dopo trattamento di modifica ($T_{G, MODIFICATA}$) [6,14,18-20,26,30], in base all'equazione:

$$(2) \Delta T_E = T_{G, NON-MODIFICATA} - T_{G, MODIFICATA}$$

Analisi su getti di ruote colate in gravità

Al fine di confrontare i risultati ottenuti dall'analisi termica variando le velocità di raffreddamento, sono colate e studiati getti di ruote. La necessità di tale analisi trova spiegazione nelle dinamiche di solidificazione che intervengono in un getto reale. Si pensi a un getto di ruota: sono presenti zone massive, come il mozzo, dove il debole smaltimento del calore favorisce una velocità di solidificazione ridotta, e zone a spessore sottile, in corrispondenza di bordi o canale, dove lo smaltimento termico è elevato. Da un altro punto di vista, più le condizioni di raffreddamento nell'analisi termica sono simili a quelle

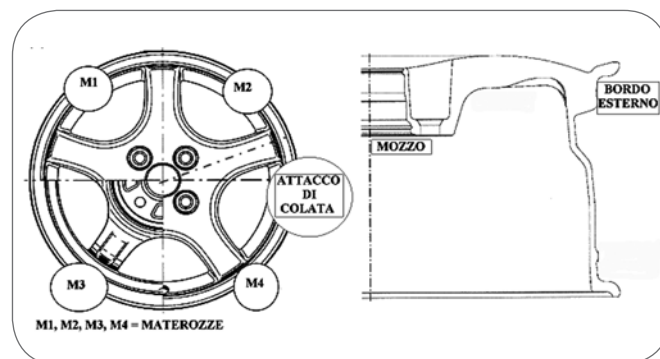


Fig. 4

Schema della ruota colata a gravità in conchiglia. Sono messe in evidenza le zone in corrispondenza del mozzo e del bordo esterno oggetto di studio. Sketch of the gravity cast wheel analysed. The hub and the front flange regions are evidenced.

EN AB-42000		EN AB-43300		EN AB-43300	
Sr [%pond]	ΔT [°C]	Sr [%pond]	ΔT [°C]	Sr [%pond]	ΔT [°C]
0	0	0	0	0	0
58	2	264	2	226	2
149	3	489	2,5	420	3
181	3	565	2,4	580	3,1

Tab. 2

Recalescenza eutettica (ΔT) in funzione del contenuto di Sr nelle leghe oggetto di studio.

Eutectic recalescence (ΔT) as function of Sr content in the alloys analysed.

del getto finale, migliore è la previsione del livello di modifica complessivo nel componente colato. Il modello di ruota sottoposto a indagine è mostrato in Fig. 4 ed è realizzato con leghe EN AB-42000 e 44000 mediante processo di colata a gravità in conchiglia. La temperatura di colata è stabilita a $750 \pm 5^\circ\text{C}$ e il ciclo produttivo è indipendente dalla lega impiegata. Si è deciso di considerare ruote colate in lega EN AB-42000 modificate con 50 ppm di Na o 200 ppm di Sr, e ruote in lega EN AB-44000 modificate con 50 ppm di Na o 400 ppm di Sr. Le analisi metallografiche al microscopio ottico sono condotte in corrispondenza del mozzo e del bordo esterno delle ruote, evidenziati in Fig. 4, e i risultati confrontati con quelli ottenuti dall'analisi termica.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Modifica allo stronzio Lega EN AB-42000

La Fig. 5 riassume le curve di solidificazione della lega EN AB-42000 al variare del tenore di stronzio. La variazione del contenuto di stronzio in lega modifica sensibilmente le curve nel tratto di solidificazione eutettica [6,7,13,14]. La lega non modificata presenta una temperatura di crescita dell'eutettico T_G pari a 575.6°C . Tale temperatura si discosta da quella indicata dal diagramma di stato Al-Si (577°C) per effetto di alcuni elementi presenti in lega. La stima della temperatura eutettica calcolata con l'equazione empirica [26]:

$$(3)T_G = 577 - (12.5/\%Sr)[4.43(\%Mg) + 1.43(\%Fe) + 1.93(\%Cu) + 1.7(\%Zn) + 3(\%Mn) + 4(\%Ni)]$$

rileva una temperatura di 576.2°C . Tale diversità potrebbe essere spiegata in termini di differenti condizioni di raffreddamento del sistema di analisi termica impiegato per ricavare l'equazione (3). Infatti l'utilizzo di questa equazione empirica non richiede solo la conoscenza della composizione chimica della lega, ma anche condizioni di raffreddamento simili a quelle utilizzate per ottenere l'equazione stessa. La temperatura di formazione dei costituenti primari (alluminio e silicio), così come la temperatura eutettica, è infatti dipendente dalla velocità di raffreddamento del sistema [5-7]. Quando il contenuto di Sr passa da 0 a 181 ppm, T_G diminuisce da 575.6°C a 565.9°C , incrementando l'abbassamento della temperatura di crescita dell'eutettico (Fig. 5).

Fino a un livello di 149 ppm di Sr, ΔT_E aumenta rapidamente ($\sim 9^\circ\text{C}$), mentre incrementando il contenuto di ulteriori 30 ppm, si è rilevato un abbassamento di T_G di solo 1°C (Fig. 6). La temperatura di crescita dell'eutettico sembra pertanto non diminuire linearmente con l'aumentare del contenuto di Sr, ma piuttosto tendere a stabilizzarsi per aggiunte successive. La temperatura T_N diminuisce all'aumentare del tenore di Sr in accordo con quanto rilevato in letteratura [31]. La Tab. 2 evidenzia l'effetto del contenuto di Sr sul fenomeno di recalescenza eutettica, durante il quale il calore latente liberato dal

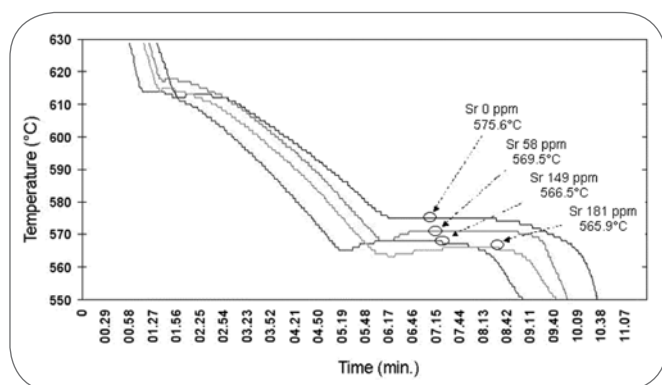


Fig. 5

Curve di solidificazione della lega EN AB-42000. È indicata la temperatura di crescita dell'eutettico (T_G) al variare del tenore di Sr.

Cooling curves of the EN AB-42000 alloy. The eutectic growth temperature (T_G) is indicated as function of the Sr addition.

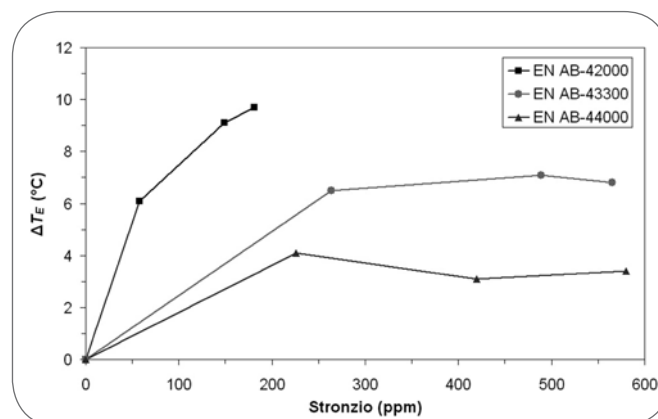


Fig. 6

Abbassamento della temperatura eutettica (ΔT_E) in funzione del contenuto di Sr nelle leghe oggetto di studio.

Eutectic depression (ΔT_E) as function of the Sr addition in the alloys analysed.

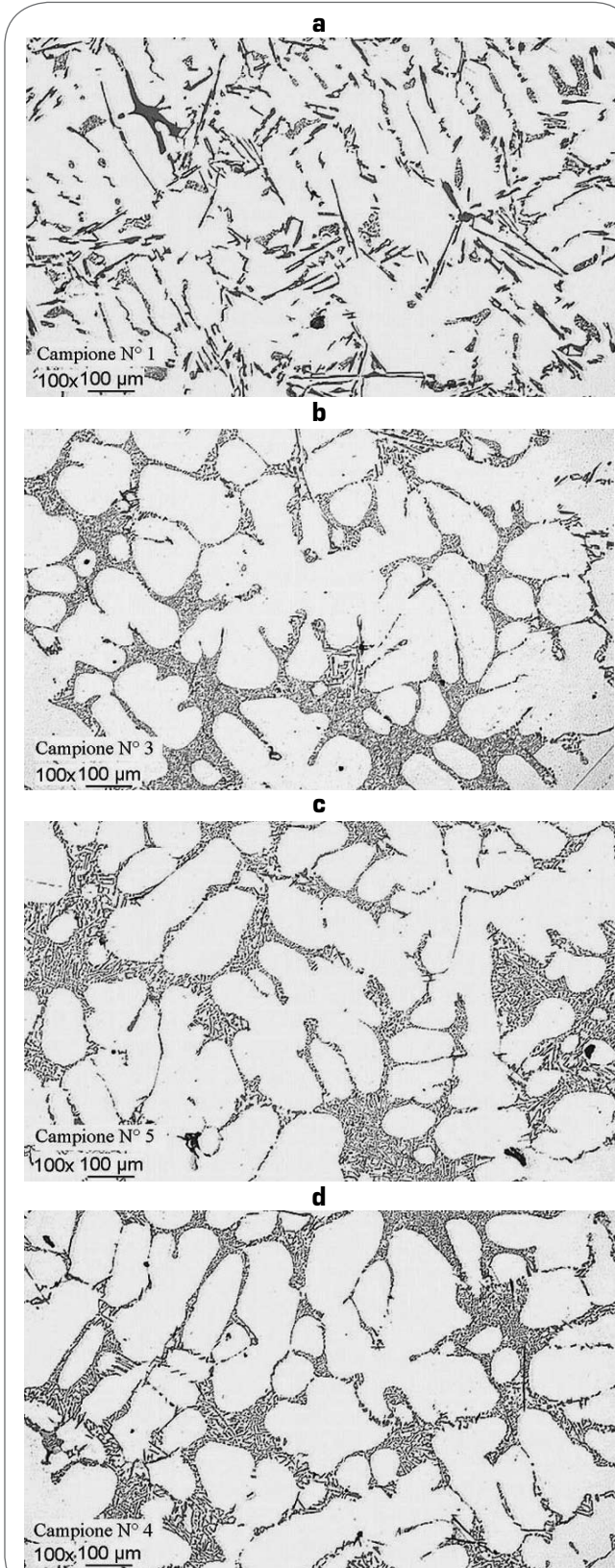


Fig. 7

Microstruttura della lega EN AB-42000 in funzione del contenuto di Sr. (a) 0 ppm Sr; (b) 58 ppm Sr; (c) 149 ppm Sr; (d) 181 ppm Sr.
 Microstructures of the EN AB-42000 alloy as function of Sr addition. (a) 0 ppm Sr; (b) 58 ppm Sr; (c) 149 ppm Sr; (d) 181 ppm Sr.

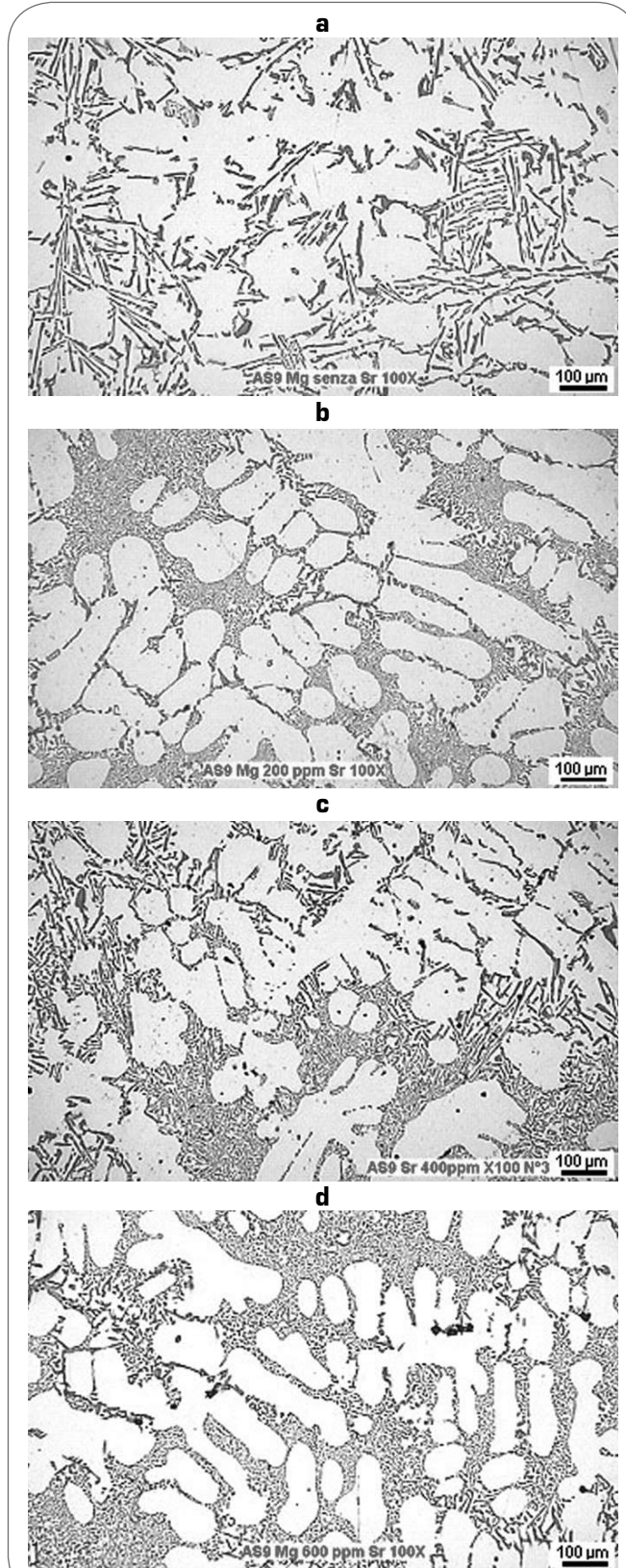


Fig. 8

Microstruttura della lega EN AB-43300 in funzione del contenuto di Sr. (a) 0 ppm Sr; (b) 264 ppm Sr; (c) 489 ppm Sr; (d) 565 ppm Sr.
 Microstructures of the EN AB-43300 alloy as function of Sr addition. (a) 0 ppm Sr; (b) 264 ppm Sr; (c) 489 ppm Sr; (d) 565 ppm Sr.

sistema sovrasta l'estrazione di calore dal sistema stesso. ΔT aumenta rapidamente con la prima aggiunta di Sr, raggiungendo valori di 2°C a 58 ppm di Sr e stabilizzandosi poi con le ulteriori aggiunte intorno a 3°C . Tale tendenza rispecchia il comportamento rilevato per TG.

Dal confronto delle micrografie (Fig. 7) si può osservare come i valori di depressione ottenuti corrispondano al reale livello di modifica della lega EN AB-42000. Mentre la lega non modificata presenta un silicio eutettico grossolano e allungato (Fig. 7a), l'aggiunta di Sr induce una progressiva trasformazione della dimensione e della morfologia delle particelle di Silicio. La microstruttura della lega modificata con 58 ppm di Sr mostra la presenza di isole eutettiche modificate, con silicio di tipo fine e fibroso, alternate a isole caratterizzate da silicio aciculare e grossolano (Fig. 7b). Nella microstruttura della lega modificata con 149 o 181 ppm di Sr, il silicio eutettico si presenta di tipo fine e fibroso, non evidenziando particolari differenze sulla base del tenore di Sr aggiunto (Fig. 7c-d). Questo aspetto conferma quanto evidenziato dall'analisi termica nell'andamento della temperatura T_G e della recalescenza eutettica ΔT . Come dimostrato da Backerud et al. [6], il livello ottimale di Sr aggiunto in leghe AlSi7Mg dovrebbe collocarsi in un intervallo di 100-200 ppm. Dai campioni analizzati si è inoltre rilevata la presenza di fasi intermetalliche grossolane ricche in Fe e Mg.

Lega EN AB-43300

Il contenuto di Sr nella lega EN AB-43300 è mantenuto a livelli più elevati rispetto alla lega EN AB-42000, dato il maggior tenore di Silicio presente. Quando il contenuto di Sr passa da 0 a 264 ppm, ΔT_E aumenta rapidamente ($\sim 6.5^\circ\text{C}$), mentre incrementando il contenuto fino a 489 ppm, si rileva un abbassamento di T_G di solo 0.6°C (Fig. 6). Aggiungendo ulteriormente modificante fino a un livello di 565 ppm, la depressione eutettica non aumenta. Come già osservato nella lega EN AB-42000, la temperatura di crescita dell'eutettico sembra pertanto non diminuire linearmente con l'aumentare progressivo del contenuto di Sr, ma tendere a stabilizzarsi o perfino a crescere superato un determinato livello di modificante. ΔT aumenta rapidamente con la prima aggiunta di Sr, raggiungendo valori di 2°C a 264 ppm di stronzio e stabilizzandosi poi con le ulteriori

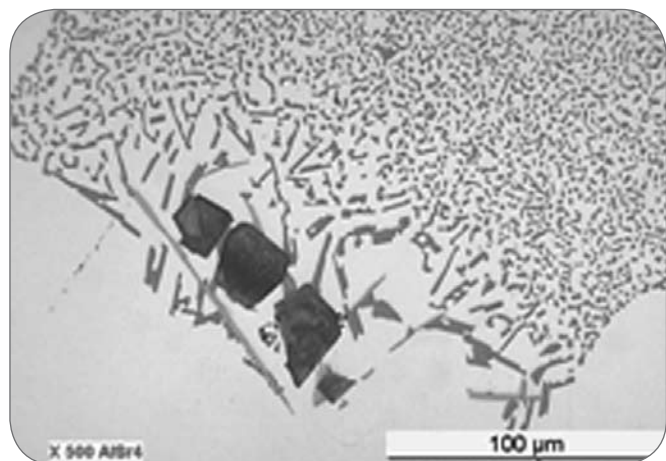


Fig. 9

Formazione di fasi intermetalliche grossolane, tipo particelle di fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$, con tenori di Sr superiori a 489 ppm.

Coarse intermetallic phases, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ type, with a Sr amount higher than 489 ppm.

aggiunte intorno a 2.5°C (Tab. 2).

La lega non modificata presenta una microstruttura caratterizzata da un silicio eutettico grossolano e allungato (Fig. 8a). Sulla base del confronto con la lega non modificata, nei campioni trattati con Sr si osserva una microstruttura non ben modificata. Nonostante il contenuto elevato di Sr, sono evidenti isole eutettiche non modificate con Silicio di forma lamellare e grossolana (Fig. 8b-d). Nei campioni analizzati sono presenti fasi intermetalliche grossolane ricche in Fe e Mg.

I campioni testati con tenori di 489 ppm, o superiori, di Sr mostrano una microstruttura ipermodificata associata alla presenza di fasi intermetalliche grossolane, tipo particelle di fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ [6,7,28,31,32]. Queste fasi, localizzate in zone dove è evidente come il silicio eutettico sia debolmente modificato (Fig. 9), riducono il contenuto di Sr in soluzione e ne limitano pertanto l'efficacia nel processo di modifica eutettica. Aumentando il contenuto di Sr da 489 a 565 ppm la frazione di intermetallici $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ aumenta.

Lega EN AB-44000

Come nella lega EN AB-43300, il tenore di Sr è mantenuto in un intervallo di 230-580 ppm. L'abbassamento della temperatura eutettica calcolato con l'analisi termica è di 4.1°C , 3.1°C e 3.4°C con aggiunte di Sr rispettivamente di 226, 420 e 580 ppm. In generale, si può osservare come ΔT_E sia inferiore rispetto alle leghe EN AB-42000 e 43300 (Fig. 6). Quando il contenuto di Sr passa da 0 a 226 ppm, ΔT_E aumenta rapidamente, mentre, incrementando ulteriormente il contenuto, la tendenza di ΔT_E è inversa; la temperatura T_G passa infatti da 571.4°C a 572.4°C e 572.1°C con livelli di Sr rispettivamente di 420 e 580 ppm. La recalescenza eutettica aumenta con la prima aggiunta di Sr, raggiungendo valori di 2°C a 226 ppm di Sr e si stabilizza poi con le ulteriori aggiunte intorno a 3°C (Tabella 2).

La lega non modificata mostra una microstruttura caratterizzata da un silicio eutettico grossolano e allungato e dalla presenza di cristalli di Silicio primario (Fig. 10a). Nei campioni trattati allo Sr si osserva una microstruttura poco modificata (Fig. 10b-d). Con tenori di Sr superiori a 420 ppm, la microstruttura appare ipermodificata e con la presenza di particelle di fase $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$. Aumentando ulteriormente il contenuto di stronzio, la frazione di intermetallici $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ aumenta.

Modifica al sodio

Quando il contenuto di Na passa da 0 a 50 ppm, ΔT_E aumenta rapidamente nelle leghe EN AB-42000 ed EN AB-43300, rispettivamente fino a 7.5°C e 7.3°C . Lo stesso comportamento è ravvisato nella lega EN AB-44000, per la quale l'aggiunta di 65 ppm di Na porta a un abbassamento di T_G di 7.8°C . Anche la temperatura T_N diminuisce con l'introduzione dell'agente modificante, in accordo con quanto rilevato in letteratura [31]. A differenza della modifica allo Sr, non si è rilevato nessun fenomeno di recalescenza prima della crescita dell'eutettico.

Le analisi metallografiche confermano quanto rilevato dall'analisi termica: una struttura eutettica cioè ben modificata. Confrontando le micrografie con quelle delle leghe modificate allo Sr, il silicio eutettico si presenta ora fibroso e ben distribuito, e con dimensioni inferiori (Fig. 11). La maggiore efficienza del Na nel cambiare le modalità di accrescimento del silicio eutettico, sembra dovuta alla sua particolare capacità di formare un numero più elevato di geminati sulla superficie del Silicio rispetto agli altri elementi, con conseguente struttura finale più fine [21].

In condizioni di solidificazione lenta, si può affermare che leghe con elevato tenore di Silicio e modificate con Sr si compor-

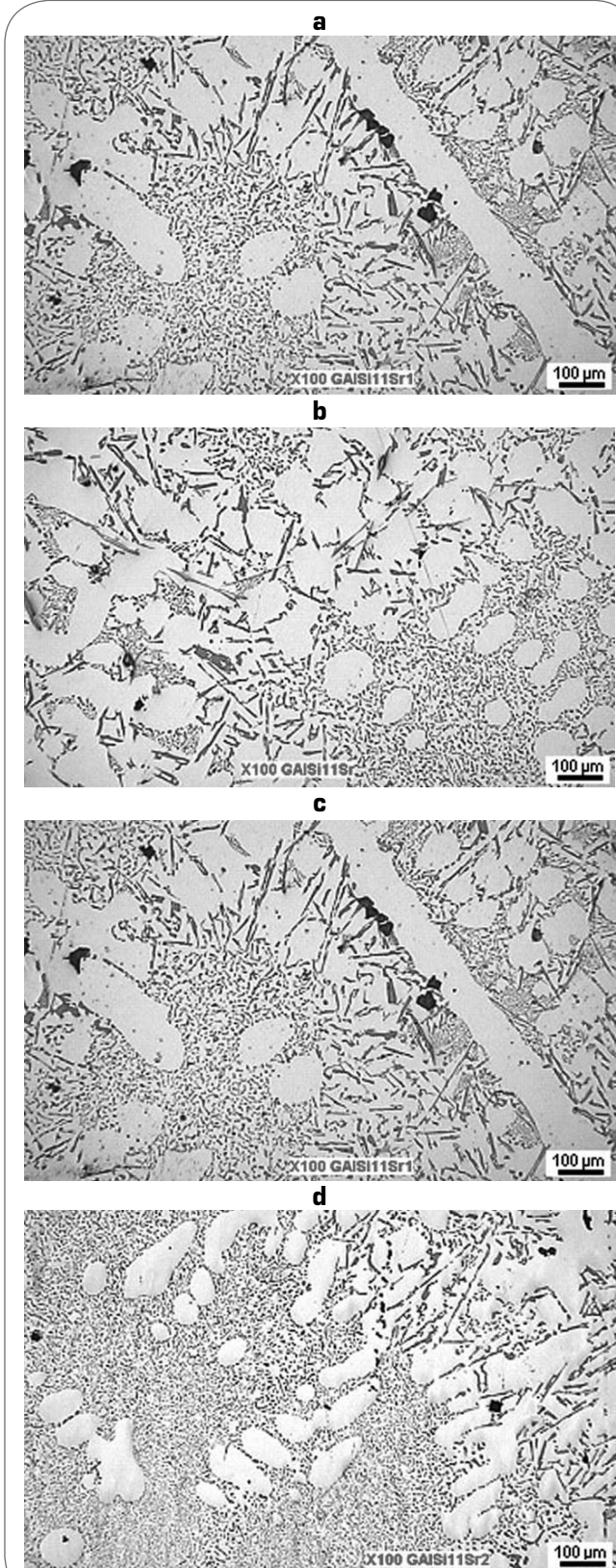


Fig. 10

Microstruttura delle leghe EN AB-44000 in funzione del contenuto di Sr: (a) 0 ppm Sr; (b) 226 ppm Sr; (c) 420 ppm Sr; (d) 580 ppm Sr.

Microstructures of the EN AB-44000 alloy as function of Sr addition. (a) 0 ppm Sr; (b) 226 ppm Sr; (c) 420 ppm Sr; (d) 580 ppm Sr.

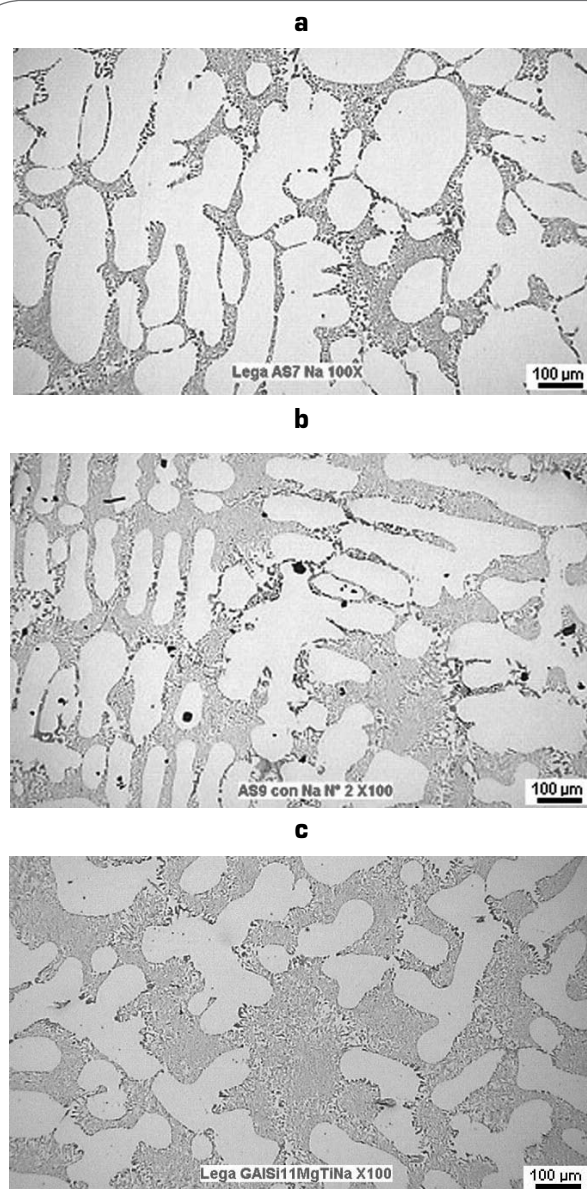


Fig. 11

Microstruttura delle leghe (a) EN AB-42000 modificata con 50 ppm di Na, (b) EN AB-43300 modificata con 50 ppm di Na ed (c) EN AB-44000 modificata con 65 ppm di Na.
Microstructures of the (a) EN AB-42000 alloy modified with 50 ppm Na, (b) EN AB-43300 alloy modified with 50 ppm Na and (c) EN AB-44000 alloy modified with 65 ppm Na.

tano in modo instabile se paragonate alle stesse leghe modificate con Na. Per tali leghe sarebbe perciò preferibile l'utilizzo del Na come agente modificante, tale da garantire un'elevata depressione eutettica e una buona trasformazione del Silicio. Tuttavia entrano in gioco altri fattori, quali la maneggevolezza, la facilità di dissoluzione, la tensione di vapore e la stabilità nel bagno, non trascurabili per una scelta ottimale dell'elemento modificante [33].

Interazione tra modifica allo stronzio e velocità di raffreddamento

In generale si osserva come, aumentando la velocità di raf-

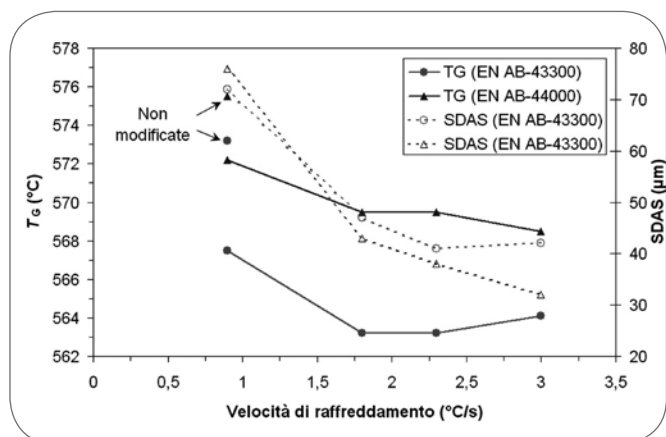


Fig. 12

Temperatura di crescita dell'eutettico (TG) e SDAS al variare della velocità di raffreddamento in leghe EN AB-43300 e 44000 modificate con 390 ppm di Sr. A titolo di confronto sono presenti le temperature TG delle leghe non modificate.

Eutectic growth temperature (TG) and SDAS values as function of the cooling rate in the EN AB-43300 and 44000 alloys modified with 390 ppm Sr. The TG temperatures of the unmodified alloys are shown as comparison.

freddamento durante l'analisi termica, la reazione eutettica si sviluppa con temperature di nucleazione e di crescita più basse. Il Silicio primario ha un sottoraffreddamento maggiore dell'Alluminio primario e perciò la struttura eutettica si forma a 10-12°C al di sotto della temperatura eutettica senza apprezzabili fenomeni di recalescenza [8]. Di conseguenza, a velocità di raffreddamento elevate, il sistema binario Al-Si si comporta come se il punto di eutettico fosse spostato verso valori di Silicio più elevati e la temperatura eutettica diminuita.

Lega EN AB-43300

Come è possibile osservare in Fig. 12, in condizioni di basse velocità di raffreddamento (~0.9°C/s), l'aggiunta di 390 ppm di Sr crea un abbassamento di TG di 5.9°C. Il risultato è una microstruttura che, come visto in precedenza, è solo per il 70-80% modificata. Incrementando progressivamente la velocità di raffreddamento a un valore di 1.8°C/s, T_G diminuisce di 10°C, assestandosi intorno a un valore di ~563°C per velocità di raffreddamento superiori.

L'analisi metallografica conferma i risultati dell'analisi termica. Mentre con velocità di raffreddamento di 0.9°C/s sono presenti isole di silicio eutettico non modificate, con raffreddamenti più spinti la struttura eutettica presenta un buon livello di modifica (Fig. 13). Il silicio eutettico si presenta fine, fibroso e ben distribuito.

Le analisi microstrutturali sono completate con la misura della spaziatura dendritica secondaria (SDAS) della fase primaria α -Al, generalmente correlata alla velocità di solidificazione. I risultati di queste analisi, nelle diverse configurazioni di analisi termica, sono illustrati in Fig. 12 insieme alla temperatura T_G . In generale, si può osservare come l'andamento dello SDAS e della temperatura di crescita dell'eutettico siano simili. Utilizzando una configurazione tradizionale di analisi termica, cioè a basse velocità di raffreddamento (0.9°C/s), i valori di SDAS sono elevati (~70 μm), mentre, aumentando progressivamente

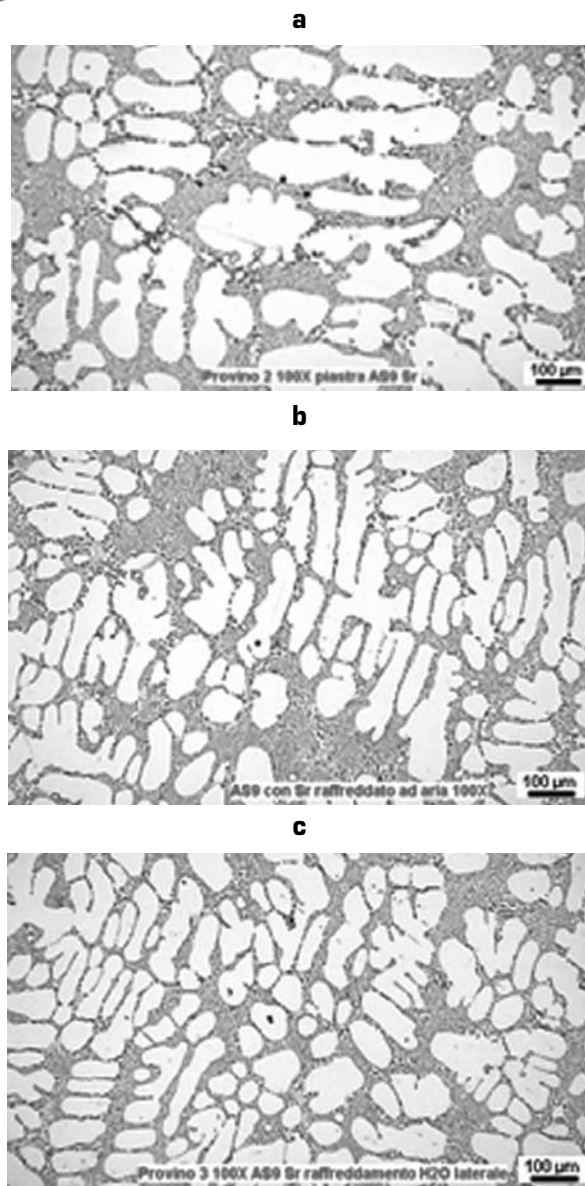


Fig. 13

Microstruttura della lega EN AB-43300 modificata con 390 ppm di Sr e solidificata con differenti velocità di raffreddamento; (a) 1.8°C/s, (b) 2.3°C/s e (c) 3°C/s.

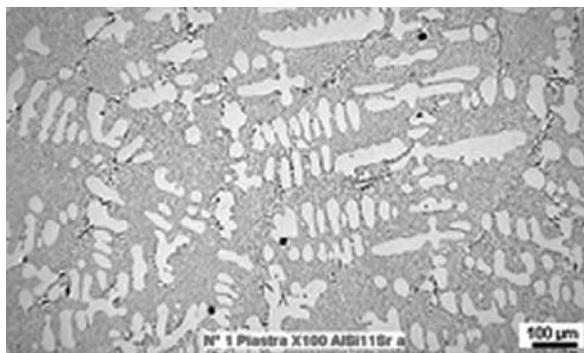
Microstructures of the EN AB-43300 alloy modified with 390 ppm Sr and solidified with different cooling rates; (a) 1.8°C/s, (b) 2.3°C/s e (c) 3°C/s.

la velocità di smaltimento termico, la microstruttura diventa più fine, con valori di SDAS nell'intervallo di 40-47 μm.

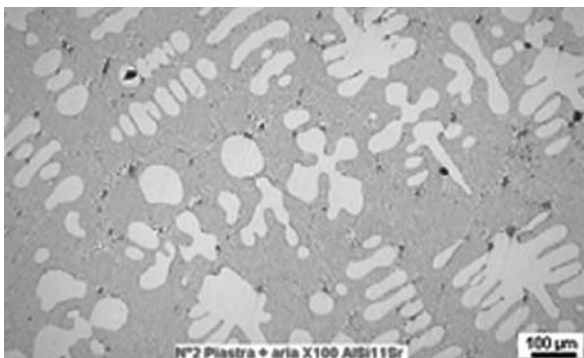
Lega EN AB-44000

La lega EN AB-44000, modificata con 390 ppm di Sr e in condizioni di basse velocità di raffreddamento (~0.9°C/s), mostra una depressione eutettica di 3.3°C, in accordo con quanto determinato dalle analisi precedenti. Quando la velocità di raffreddamento passa da 0.9°C/s a 1.8°C/s, ΔT_E raddoppia e T_G procede da 572.2°C a 569.5°C (Fig. 12). Aumentando ulteriormente la velocità, non si osservano sostanziali diminuzioni di T_G . La depressione eutettica assume valori di 6°C e 7°C con ve-

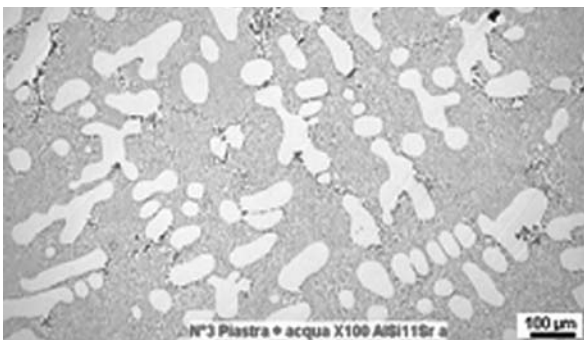
a



b



c



▲
Fig. 14

Microstruttura della lega EN AB-44000 modificata con 390 ppm di Sr e solidificata con differenti velocità di raffreddamento; (a) 1.8°C/s, (b) 2.3°C/s e (c) 3°C/s.

Microstructures of the EN AB-44000 alloy modified with 390 ppm Sr and solidified with different cooling rates; (a) 1.8°C/s, (b) 2.3°C/s e (c) 3°C/s.

locità di raffreddamento rispettivamente di 2.3°C/s e 3°C/s. L'analisi microstrutturale mette in evidenza l'effetto sinergico della velocità di solidificazione e dell'aggiunta di stronzio nella trasformazione morfologica e dimensionale del silicio eutettico. Il silicio eutettico si presenta fine, fibroso e meglio distribuito rispetto alla stessa lega solidificata lentamente (Fig. 14). In presenza di un agente modificante, sia il numero di geminati che l'angolo di ramificazione del silicio aumentano con la velocità di solidificazione, risultando in una struttura eutettica più fine [6-8,11,27-29]. Perciò, mentre per una lega EN AB-42000 modificata allo stronzio non è richiesta una velocità di solidificazione elevata per

ottenere un buon livello di modifica, questa sembra essere una condizione necessaria per una lega ad alto tenore di silicio.

I valori medi di SDAS nella configurazione tradizionale di analisi termica sono elevati (~75 µm), mentre, aumentando progressivamente lo smaltimento termico, la microstruttura diventa più fine, con valori di SDAS di ~30 µm nelle condizioni più spinte di raffreddamento.

Interazione tra modifica e velocità di raffreddamento su ruote colate in gravità

Ruote in lega EN AB-42000

Le ruote colate con lega EN AB-42000 e trattate con 200 ppm di Sr oppure con 50 ppm di Na rivelano una microstruttura ben modificata sia in corrispondenza del mozzo che del bordo esterno (Fig. 15). Nonostante le diverse condizioni di smaltimento termico nelle zone di analisi, il livello di modifica è buono con un silicio eutettico fine, fibroso e ben distribuito. La misura dello SDAS permette di valutare la diversa velocità di solidificazione nelle zone prese in considerazione. Mentre nella regione del mozzo si è misurato un valore medio di SDAS di ~43 µm, nel bordo esterno la microstruttura è più fine, con valori di SDAS di ~25 µm. Zone massive, come il mozzo, corrispondono a un debole smaltimento del calore e favoriscono una velocità di solidificazione ridotta, mentre regioni a spessore sottile, come i bordi o il canale, corrispondono a velocità di smaltimento termico elevate.

Lo studio condotto su getti di ruote, colati in gravità con lega EN AB-42000 modificata con Sr o Na, conferma quanto precedentemente osservato nelle analisi termiche e metallografiche. Già con velocità di raffreddamento di ~0.9°C/s, l'aggiunta di 100-200 ppm di Sr o di 50 ppm di Na è sufficiente a creare una depressione eutettica rispettivamente di ~10°C o 7.5°C, e la microstruttura mostra un buon livello di modifica.

Ruote in lega EN AB-44000

La Fig. 16 mostra la microstruttura delle zone in corrispondenza del mozzo e del bordo esterno di ruote colate in lega EN AB-44000 modificata con 400 ppm di Sr o con 50 ppm di Na. Considerando il getto colato con lega trattata allo Sr, si osserva una microstruttura grossolana con la presenza di isole di silicio eutettico lamellare in corrispondenza del mozzo, dove sembrerebbe non essere presente alcuna modifica da parte dello Sr, presente tuttavia in ottima quantità. Contemporaneamente, in corrispondenza del bordo esterno, la struttura eutettica si presenta molto fine e ben distribuita.

La ruota colata con lega trattata con 50 ppm di Na rivela una struttura eutettica fibrosa con poche isole di Silicio non modificato nella zona del mozzo, mentre una struttura ben modificata nella regione in corrispondenza del bordo esterno.

Come osservato nell'analisi termica della lega, la temperatura eutettica di una lega EN AB-44000 modificata allo Sr può diminuire di 3-4°C a velocità di raffreddamento di ~0.9°C/s. Incrementando la sola velocità di solidificazione, la depressione eutettica può però raggiungere valori di 6-7°C e il risultato finale è un netto miglioramento del livello di modifica.

Nelle condizioni di modifica al Na, lo studio condotto su getti di ruote conferma quanto precedentemente osservato nelle analisi termiche, nelle quali la lega presenta un buon

Fig. 15

Microstruttura delle zone in corrispondenza del mozzo e del bordo esterno di ruote colate in lega EN AB-42000 modificata con 200 ppm di Sr o con 50 ppm di Na.

Microstructures corresponding to the hub and the front flange of the wheels cast with the EN AB-42000 alloy and modified with 200 ppm Sr or with 50 ppm Na.

livello di modifica già in condizioni di lento raffreddamento, con una depressione eutettica di 7.8°C.

I valori medi di SDAS misurati nelle regioni del mozzo e del bordo esterno sono rispettivamente nel range di 40-47 µm e 22-27 µm.

IMPATTO DEI RISULTATI SULLA FONDERIA D'ALLUMINIO

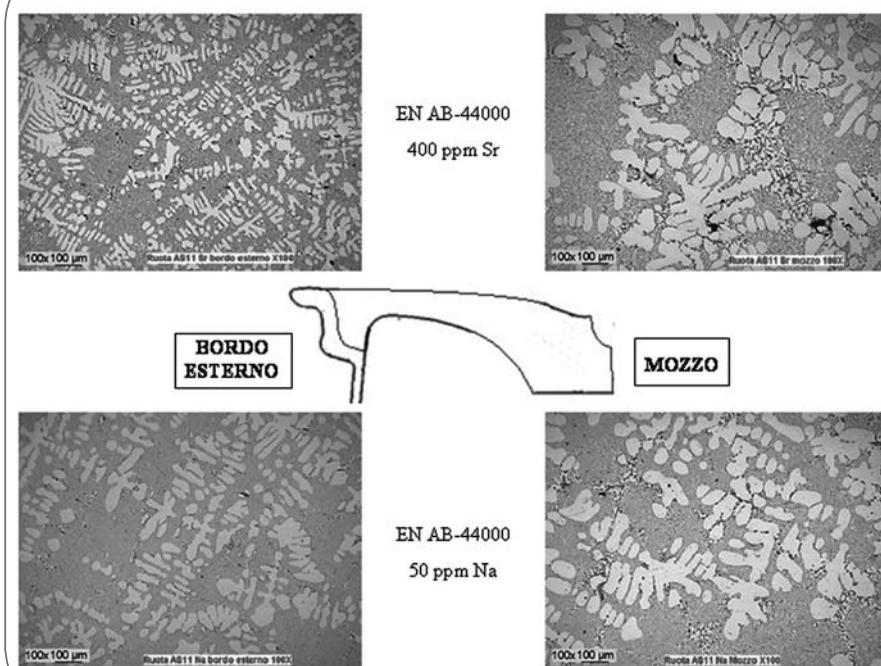
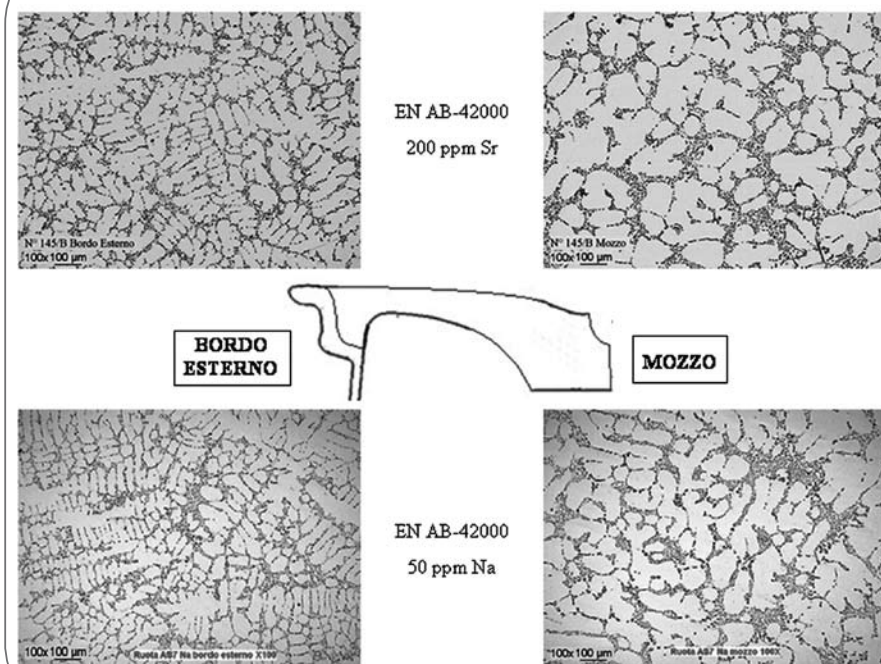
Alla luce dei risultati ottenuti si capisce come divenga critica la determinazione di un livello unico di modifica in un getto complesso, data la stretta interazione tra velocità di solidificazione e agente modificante nella trasformazione morfologica e dimensionale del silicio eutettico. È inoltre importante evidenziare che l'utilizzo dello Sr nella fonderia d'alluminio è subordinato alla tecnologia di colata utilizzata e alle dimensioni del getto da produrre.

Per la colata in sabbia, data la ridotta velocità di solidificazione e in generale le

Fig. 16

Microstruttura delle zone in corrispondenza del mozzo e del bordo esterno di ruote colate in lega EN AB-44000 modificata con 400 ppm di Sr o con 50 ppm di Na.

Microstructures corresponding to the hub and the front flange of the wheels cast with the EN AB-44000 alloy and modified with 400 ppm Sr or with 50 ppm Na.



Tecnologia di colata

Agente modificante	Bassa pressione	Pressocolata	Conchiglia	Sabbia
Sodio (Na)			✓	✓
Stronzio (Sr)	✓	✓	✓	

Tab. 3

Agenti modificanti più opportuni da utilizzare in funzione delle diverse tecnologie di colata.

Chemical modifiers suggested to be used with different foundry technologies.

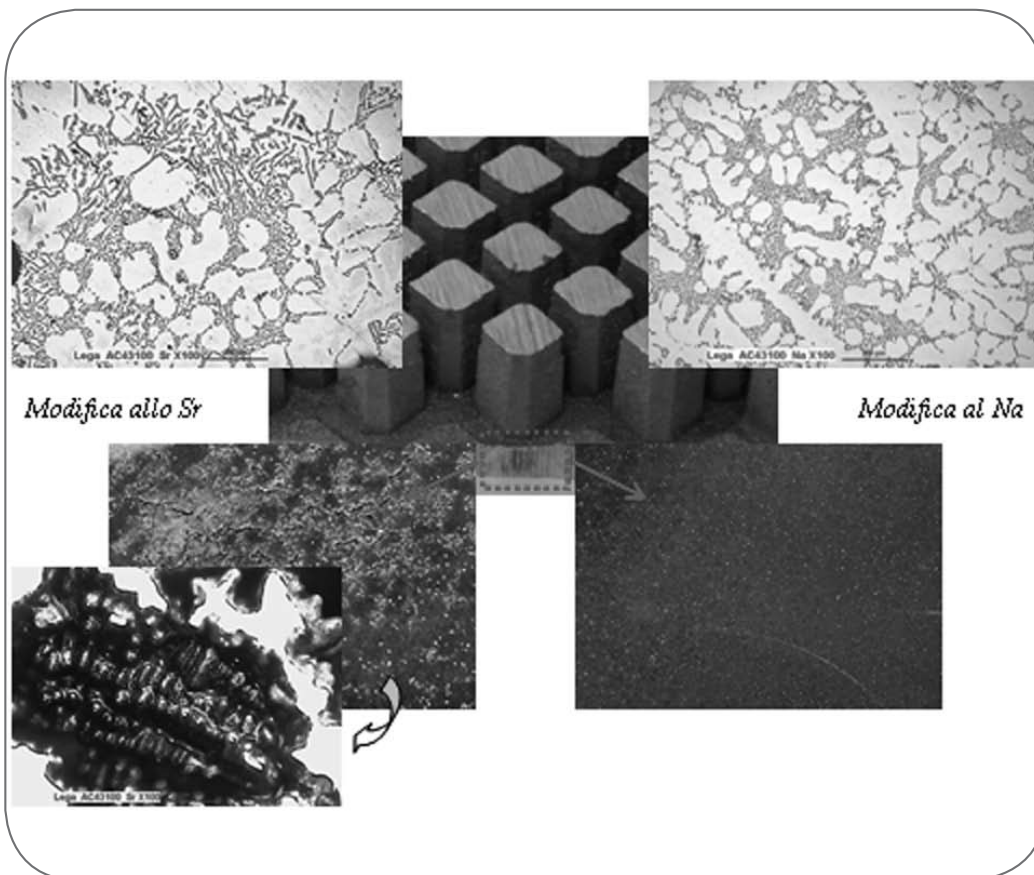


Fig. 17

Micro e macrografie in corrispondenza di una zona massiva in un getto colato in lega EN AB-43100 modificato con Sr o Na.

Micro/macrographs corresponding to the thick region of a component cast with an EN AB-43100 alloy and modified with Sr or Na.

notevoli dimensioni dei getti realizzati, la modifica allo Sr può risultare poco adatta.

Nel caso di getti di grosse dimensioni, anche per la colata in conchiglia, nonostante lo stampo metallico permetta un elevato scambio termico, l'utilizzo dello Sr può generare problemi sul livello di modifica finale, e può rendere difficile il riempimento dello stampo nelle zone più spesse.

Nel caso della tecnologia in bassa pressione, per alcuni aspetti simile alla colata in gravità, il trattamento di modifica allo Sr viene preferito rispetto a quello al Na in quanto la pressione esercitata sul metallo favorisce il riempimento dello stampo. In tale tecnologia il crogiolo chiuso e tenuto in pressione non permette inoltre di apportare eventuali aggiunte di Na, al fine di contrastarne l'evanescenza, né di asportare le pelli d'ossidazione, favorite da questo modificante, che portano all'occlusione dei filtri posti nel canale di alimentazione.

Per la tecnologia di pressocolata, l'utilizzo dello Sr, associato all'elevata velocità di solidificazione, potrebbe portare benefici significativi sul livello di modifica complessivo del getto realizzato.

La Tab. 3 riassume quanto illustrato.

Si vuole infine sottolineare come un buon livello di modifica nel getto è associabile a un deciso miglioramento dell'integrità del getto stesso, anche se questo è caratte-

rizzato da sezioni di diverso spessore a volte posizionate lontano dalle materozze (Fig. 17).

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

In questo studio sono stati analizzati in maniera sistematica gli effetti della condizione di solidificazione e della modifica allo Stronzio sul livello di modifica del silicio eutettico in leghe AlSiMgTi da fonderia. A titolo di confronto sono stati studiati sulle medesime leghe gli effetti di un trattamento di modifica al Na. Il livello di modifica è stato studiato attraverso analisi termiche e metallografiche dei campioni solidificati. Sono state predisposte differenti configurazioni di analisi termica per variare la velocità di raffreddamento.

I risultati sperimentali ottenuti hanno consentito di trarre le seguenti conclusioni di carattere generale:

- In condizioni di basse velocità di raffreddamento, leghe EN AB-42000 mostrano come il livello di modifica migliora con l'aumentare del tenore di Stronzio raggiungendo valori ottimali in un intervallo di 100-200 ppm. Leghe EN AB-43300 e 44000, con elevato tenore di Silicio, non presentano risultati simili, mostrando una microstruttura parzialmente modificata nonostante l'elevato contenuto di Stronzio.

- Le leghe EN AB-42000, 43300 e 44000 presentano un buon livello di modifica dopo trattamento di modifica al Sodio. I valori di depressione eutettica sono superiori a 7°C e le analisi metallografiche mostrano una struttura eutettica ben modificata, con un silicio eutettico fine, fibroso e ben distribuito. A differenza della modifica allo Stronzio, non si rileva nessun fenomeno di recalescenza prima della crescita dell'eutettico.

- Il livello di modifica delle leghe EN AB-43300 e 44000 trattate con Stronzio aumenta al crescere della velocità di solidificazione, come indicato dall'incremento della depressione eutettica. L'analisi microstrutturale mette in evidenza l'effetto sinergico dell'elevato smaltimento termico e dell'aggiunta di Stronzio nel miglioramento morfologico e dimensionale del silicio eutettico.

- Mentre per una lega a basso tenore di silicio e modificata allo Stronzio non è richiesta una velocità di solidificazione elevata per ottenere un buon livello di modifica, questa sembra essere una condizione necessaria per una lega ad alto contenuto di silicio.

Tali affermazioni trovano conferma nelle analisi condotte su getti di ruote colati a gravità in conchiglia con leghe EN AB-

42000 e 44000 trattate con Stronzio o Sodio.

- Le ruote colate con lega EN AB-42000 e modificate con 200 ppm di Stronzio oppure con 50 ppm di Sodio rivelano una microstruttura ben modificata sia in corrispondenza del mozzo che del bordo esterno. Nonostante le condizioni di smaltimento termico siano diverse nelle zone di analisi, il livello di modifica è buono, con un silicio eutettico fine e fibroso.

- Le ruote colate con lega EN AB-44000 e modificate con 400 ppm di Stronzio rivelano una microstruttura grossolana, con la presenza di isole di silicio eutettico lamellare in corrispondenza del mozzo. Contemporaneamente, in corrispondenza del bordo esterno, la struttura eutettica si presenta molto fine e ben distribuita. La ruota colata con lega modificata con 50 ppm di Sodio rivela una struttura eutettica fibrosa con poche isole di silicio non modificato nella zona del mozzo, mentre una struttura ben modificata nella regione in corrispondenza del bordo esterno.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare il Sig. Manuele Rossetto per l'esecuzione delle colate, il Sig. Silvano Rossetto per l'aiuto nell'attività sperimentale e il Sig. Valerio Rossetto e la Società Alluminio Veneto S.A.V. S.p.A. per il supporto finanziario. Un particolare ringraziamento alla Prof. Ilaria Vitali e al Prof. Franco Bonollo per l'opera di revisione del testo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.R. Beeley. Foundry Technology. 1st ed., Butterworth & Co., London (1972), 13-22.
- [2] R.A. Flinn. Fundamentals of metal casting. 1st ed., Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts (1963), 87-97.
- [3] E.V. Blackmun. Casting, in: Kent R. Van Horn, Aluminum vol.III – Fabrication and Finishing, 3rd ed., American Society for Metals, Metals Park, OH (1968), 43-80.
- [4] J. Campbell. Castings. 2nd ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (2003).
- [5] W. Kurz, D.J. Fisher. Fundamentals of solidification. Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland (1998).
- [6] L. Backerud, G. Chai, J. Tamminen. Solidification Characteristics of Aluminum Alloys-vol.II: Foundry Alloys. American Foundrymen's Society Inc., IL (1990).
- [7] J.E. Gruzleski, B.M. Closset. The treatment of liquid Aluminum-Silicon alloys. American Foundrymen's society Inc., IL (1990).
- [8] M.M. Makhlof, H.V. Guthy. The aluminum-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. J. of Light Metals, 2001, 1, 199-218.
- [9] K. Kobayashi, L.M. Hogan. Crystal growth of silicon in Al-Si alloys. J. Mater. Sci., 1985, 20, 1961-1975.
- [10] K. Kobayashi, P.H. Shingu, R. Ozaki. Crystallographic study on eutectic microstructure of Al-Si system. Atti International Conference on Solidification and Casting of metals, Sheffield, 101-105, 1979.
- [11] M. Shamsuzzoha, L.M. Hogan. Crystal morphology of unmodified aluminium-silicon eutectic microstructures. J. Cryst. Growth, 1986, 76, 429-439.
- [12] D.R. Hamilton, R.G. Seidensticker. Propagation mechanism of germanium dendrites. J. Appl. Phys., 1960, 31, 1165-1168.
- [13] S. Shankar, Y.W. Riddle, M.M. Makhlof. Eutectic solidification of aluminum-silicon alloys. Metall. Mat. Trans. A, 2004, 35, 3038-3043.
- [14] A.K. Dahle, K. Nogita, S.D. McDonald, C. Dinnis, L. Lu. Eutectic modification and microstructure development in Al-Si alloys. Mater. Sci. Eng. A, 2005, 413-414, 243-248.
- [15] C.M. Dinnis, A.K. Dahle, J.A. Taylor. Three-dimensional analysis of eutectic grains in hypoeutectic Al-Si alloys. Mater. Sci. Eng. A, 2005, 392, 440-448.
- [16] K. Nogita, S.D. McDonald, K. Tsujimoto, K. Yasuda, A.K. Dahle. Aluminium phosphide as a eutectic grain nucleus in hypoeutectic Al-Si alloys. J. Electron Microsc., 2004, 53, 361-369.
- [17] E.L. Rooy. Nonferrous casting alloys – Aluminum and aluminum alloys, in: Casting - ASM Handbook vol.15, 9th ed., ASM International, Materials Park, OH (1992), 743-770.
- [18] A. Knuutinen, K. Nogita, S.D. McDonald, A.K. Dahle. Modification of Al-Si alloys with Ba, Ca, Y and Yb. J. Light Met., 2001, 1, 229-240.
- [19] A. Manente, P. Ferro, E. Della Rovere. Aspetti innovativi nello studio della modifica eutettica al sodio di leghe alluminio-silicio. Metall. Ital., 2003, 6, 27-35.
- [20] F. Piasentini, F. Bonollo, A. Tiziani. Fourier thermal analysis applied to sodium eutectic modification of an AlSi7 alloy. Metal. Sci. Tech., 2003, 23, 11-20.
- [21] S. Lu, A. Hellawell. The mechanism of silicon modification in Aluminum-Silicon alloys: Impurity Induced Twinning. Met. Trans. A, 1987, 18, 1721-1733.
- [22] M. Djurdjevic, H. Jiang, J. Sokolowski. On-line prediction of aluminum-silicon eutectic modification level using thermal analysis. Materials Characterization, 2001, 46, 31-38.
- [23] L. Heusler, W. Schneiner. Influence of alloying elements on the thermal analysis results of Al-Si cast alloys. J. Light Met., 2002, 2, 17-26.
- [24] A. Joenoes, E. Gruzleski. Magnesium effects on the microstructure of unmodified and modified Al-Si alloys. Cast Metals, 1991, 4, 62-71.
- [25] Q.G. Wang, C.J. Davidson. Solidification and precipitation behaviour of Al-Si-Mg casting alloys. J. Mater. Sci., 2001, 36, 739-750.
- [26] D. Apelian, G.R. Sigworth, K.R. Whaler. Assessment of grain refinement and modification of Al-Si foundry alloys by thermal analysis. AFS Trans., 161, 1984, 297-307.
- [27] A. Hellawell. Growth and structure of eutectics with silicon and germanium. Prog. Mater. Sci., 1970, 15, 1-78.
- [28] M. M. Makhlof. Modification of the eutectic structure in Al-Si alloys. Atti 8th Int. Summer School on Casting and Solidification of Aluminium- and Magnesium Alloys, Trondheim, NO, 2006.
- [29] M. Shamsuzzoha, L.M. Hogan. Twinning in Fibrous Eutectic Silicon in Modified Al-Si Alloys. J. Cryst. Growth, 1985, 72, 735-737.
- [30] S.D. McDonald, K. Nogita, A.K. Dahle. Eutectic nucleation in Al-Si alloys. Acta Mater., 2004, 52, 4273-4280.
- [31] L. Lu, K. Nogita, A.K. Dahle. Combining Sr and Na additions in hypoeutectic Al-Si foundry alloys. Mater. Sci. Eng. A, 2005, 399, 244-253.
- [32] S.M. Miresmaeili, J. Campbell, S.G. Shabestari, S.M.A. Boutorabi. Precipitation of Sr-rich intermetallic particles and their influence on pore formation in Sr-modified A356 alloy. Metall. Mat. Trans. A, 2005, 36, 2341-2349.
- [33] A. Manente. La fonderia di alluminio nella pratica quotidiana. 1st ed, Edimet, Brescia (2008), in stampa.

ABSTRACT

INFLUENCE OF STRONTIUM MODIFICATION AND SOLIDIFICATION HISTORY ON THE MICROSTRUCTURE OF CAST AL-SI ALLOYS

Keywords: aluminium alloys; foundry; solidification; eutectic modification; sodium; strontium; thermal analysis

A relatively high solidification rate as well as the chemical modification of molten metal play a key role in Aluminium foundry, influencing the microstructural scale and the morphology and distribution of eutectic silicon.

In this work, the effects of the solidification conditions and the strontium (Sr) addition on the modification level of eutectic silicon have been analysed in three different AlSiMg(Ti) foundry alloys (Table 1). The same alloys have been modified by sodium (Na) addition and the results compared. The modification level has been studied by means of thermal analysis and subsequent metallographic examination of the solid samples. Different arrangements have been set up in thermal analysis experiments to change the cooling rate during solidification (Figures 1-3).

At low solidification rate, the EN AB-42000 (AlSi7MgTi) alloy shows a continuous improvement of the modification level with increasing Sr content and the optimum is reached in a range of 100-200 ppm Sr (Figure 7). The EN AB-43300 (AlSi9MgTi) and 44000 (AlSi11MgTi) alloys, with higher silicon content, do not present similar results, showing a partially modified microstructure, although a higher Sr amount has been added (Figures 8 and 10). Further, specimens with the highest Sr additions show the presence of particles Al_2Si_2Sr type, which do not contribute to the modifying effect. These intermetallics are located in the zones where the eutectic silicon is weakly modified (Figure 9).

On the contrary, all the analysed alloys show a good modification level after Na addition. The eutectic depression is higher than 7°C and the metallographic investigation confirms a well modified microstructure

with a fine and fibrous silicon eutectic (Figure 11). No recalescence effect is evaluated after Na addition.

The modification level of the EN AB-43300 and 44000 alloys, after chemical modification with Sr, significantly improves with increasing solidification rate, as confirmed by the reduction of the eutectic growth temperature (Figures 12-14). The microstructural analysis shows the combined effect of the elevated heat transfer rate and chemical modification on the improvement of silicon morphology and size.

After a first test step based on a thermal analysis approach, the study has turned to gravity cast wheels, where several solidification conditions are present (Figure 4). The preliminary results support the microstructural analysis carried out on cast wheels. The EN AB-42000 e 44000 alloys have been used. A batch of castings has been modified with Sr and another one with Na.

The wheels, cast with the EN AB-42000 alloy and modified with 200 ppm Sr or 50 ppm Na, show a well modified microstructure both in the hub and in the front flange (Figure 15). In spite the different cooling conditions of the analysed regions, the modification level is good and the eutectic silicon is fine and fibrous.

The wheels, cast with the EN AB-44000 alloy and modified with 400 ppm Sr, show a coarser microstructure, with eutectic islands of unmodified silicon in the hub. At the same time, the front flange presents a well modified microstructure (Figure 15). The cast wheels, modified with 50 ppm Na, show a fibrous microstructure with very few eutectic islands of unmodified eutectic silicon in the hub, and a well modified microstructure in the front flange.

Therefore, while a high solidification rate is not needed in an aluminium alloy with low silicon content, this seems to be required for alloys with higher amount of silicon. The consequences are important for real shaped castings where different solidification conditions are present, due to different heat transfer rates. Controlling the heat transfer and the type and amount of chemical modifier (Table 3), it is possible to obtain, to a large degree, an homogeneous microstructure and an improvement in the final quality of castings (Figure 17).