

# L'analisi termica di Fourier applicata alla modifica eutettica di una lega AlSi7

F. Piasentini, F. Bonollo, A. Tiziani

*La "Fourier Thermal Analysis" (FTA) è una tecnica avanzata di analisi termica, sviluppata negli anni '80-'90 per determinare il calore latente rilasciato in fase di solidificazione, allo scopo di indagare sulle cinetiche di nucleazione ed accrescimento delle varie fasi coinvolte. I risultati delle indagini condotte con questa metodologia hanno contribuito allo sviluppo dei codici di calcolo per la modellazione dei fenomeni di solidificazione di leghe da fonderia come le ghise e le leghe Al-Si. Scopo di questo lavoro è la verifica delle potenzialità della FTA nello studio della modifica eutettica di una lega Al-Si, e più in generale nella dinamica della solidificazione delle leghe Al-Si. La modifica eutettica viene impiegata allo scopo di incrementare le caratteristiche di resilienza e resistenza a fatica delle leghe Al-Si, l'efficacia del trattamento è vincolata alla presenza di una percentuale minima di elemento modificante. L'analisi termica può essere impiegata per verificare il livello di modifica della lega, e quindi l'efficacia del trattamento. È stata presa in considerazione una lega della classe A356, modificata con Na metallico, e sono state confrontate le curve  $f_s(t)$  e  $f_s(T)$  ottenute con diversi livelli di modifica, allo scopo di correlare le caratteristiche delle curve di frazione di fase solida rispetto al tempo ed alla temperatura con le caratteristiche microstrutturali della lega.*

**Parole chiave:** alluminio e leghe, solidificazione, fonderia, processi

## 1. INTRODUZIONE

### 1.1. Premessa

In un processo di fonderia, la possibilità di seguire con il maggior dettaglio possibile l'evoluzione della solidificazione è fondamentale. La complessità dei fenomeni termodinamici e cinetici che governano la solidificazione ne rendono però decisamente articolato lo studio, in particolare se ci si riferisce alle leghe con formulazione complessa o sottoposte a trattamenti specifici quali l'affinamento del grano, la sferoidizzazione, la modifica eutettica. In questo senso, quelle che usualmente si definiscono come "curve di raffreddamento" (anche se più propriamente si dovrebbe parlare di "curve di solidificazione e di raffreddamento") possono fornire un contributo decisivo, a patto che ne venga compreso correttamente il significato.

Un metallo o una lega allo stato liquido, posti all'interno di una forma a contatto con l'ambiente circostante, tendono a raffreddarsi e a cedere calore, secondo i ben noti meccanismi di conduzione, convezione e irraggiamento. L'entità di tali fenomeni dipende da diversi fattori quali la geometria della forma, le condizioni di isolamento, la possibilità di movimento del liquido, la presenza di sistemi di raffreddamento, ecc. [1-7].

In generale, si può comunque pensare di rappresentare in un diagramma tempo-temperatura l'evoluzione termica del metallo o della lega per i vari stadi della solidificazione. Allo stato liquido, il tutto si può descrivere da un punto di vista analitico, mediante una equazione del tipo

$$A \frac{dT}{dt} = V \rho c_p \quad (1)$$

in cui  $V$  e  $A$  sono rispettivamente il volume e la superficie di scambio del getto,  $\rho$  e  $c_p$  sono la densità e il calore specifico

del materiale in esame,  $q$  è la densità di flusso termico scambiata (ceduta) dal metallo alla forma o allo stampo che lo contiene. Il termine  $q$  può essere determinato ad esempio mediante l'equazione di Fourier, note le condizioni iniziali e al contorno del problema. Le variabili  $T$  e  $t$  sono rispettivamente la temperatura del metallo e il tempo, per cui  $dT/dt$  (cioè la derivata della temperatura fatta rispetto al tempo) non è altro che la velocità di raffreddamento del metallo [1,4-5].

In questa fase, comunque, il metallo può solamente perdere calore, diminuendo la sua temperatura fino al raggiungimento della temperatura nominale di solidificazione.

Ipotizzando trascurabili le variazioni di  $\rho$  e  $c_p$  con la temperatura, e ritenendo costante la capacità di asportazione di calore del sistema (cioè considerando costante il termine  $q$ ), la curva di raffreddamento ha un andamento esponenziale del tipo  $T(t) = A \cdot e^{-bt}$ , con  $A$  e  $b$  costanti determinate dalle variabili fisiche del sistema.

Il passaggio da liquido a solido è però accompagnato dal rilascio del calore latente. Dal punto di vista analitico, nell'equazione (1) deve essere introdotto un termine relativo appunto allo sviluppo del calore latente:

$$A \frac{dT}{dt} = V \rho c_p \frac{dT}{dt} + H \frac{dV^s}{dt} \quad (2)$$

in cui, oltre alle grandezze già definite,  $\Delta H$  è il calore latente di solidificazione per unità di volume del metallo e  $V^s$  rappresenta il volume di metallo solidificato [1,4-5].

Una volta ultimata la solidificazione, la temperatura riprende a scendere, con una pendenza diversa (i valori di  $\rho$  e  $c_p$  sono in genere differenti per lo stato liquido e per lo stato solido del metallo).

Nella realtà, però, non si può prescindere dal ruolo giocato dai meccanismi di nucleazione (ci si riferisce implicitamente, d'ora in poi, alla sola nucleazione eterogenea) e di accrescimento. L'efficacia di tali meccanismi dipende da numerosi fattori, legati evidentemente alle specifiche condizioni operative del processo in esame.

La grandezza che governa in maniera significativa l'evoluzione della solidificazione è il sottoraffreddamento [1]. La

F. Piasentini, F. Bonollo, A. Tiziani  
Dipartimento di Tecnica e Gestione dei sistemi industriali  
Università degli studi di Padova

Memoria vincitrice del Premio Daccò 2004

velocità di nucleazione e quella di accrescimento sono descrivibili mediante relazioni che fanno esplicito riferimento all'entità del sottoraffreddamento. A titolo di esempio, se si applica il modello della nucleazione continua, si ha

$$N \propto \exp\left(\frac{U_1}{T}\right) \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

e

$$\frac{N}{t} \propto n \exp\left(\frac{U_1}{T}\right) \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \propto \frac{T}{t} \quad (4)$$

in cui, oltre ai simboli già definiti,  $N$  è il numero di nuclei formati per unità di volume,  $\Delta T$  è il sottoraffreddamento,  $n$  e  $U_1$  sono i cosiddetti parametri di nucleazione. Per la velocità di accrescimento ( $V_{accr}$ ), si può in genere ritenere:

$$V_{accr} \propto \exp\left(\frac{U_2}{T}\right) \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

con  $U_2$  = costante di accrescimento [1,6].

Una curva "reale" di solidificazione evidenzia quindi la presenza di un sottoraffreddamento, associata ad un rallentamento della velocità di raffreddamento dovuta allo sviluppo del calore latente di solidificazione. Tale sviluppo di calore si trova a tutti gli effetti in competizione con il raffreddamento operato dalla forma che circonda il metallo. Pur senza entrare nel dettaglio, che può essere approfondito in letteratura [2,6-7], si può comunque evidenziare come una lega, che in solidificazione dà luogo ad una struttura dendritica, presenta qualitativamente la curva di raffreddamento e l'evoluzione microstrutturale descritte in Figura 1.

La derivata della curva (cioè la velocità di raffreddamento) subisce una variazione ancora più apprezzabile, come è ben visibile dal confronto tra la Figura 1a e la Figura 1b.

La curva di raffreddamento e la sua derivata permettono quindi di individuare la temperatura effettiva di inizio solidificazione della fase primaria e il grado di sottoraffreddamento rispetto alla temperatura di equilibrio. In presenza di solidificazione eutettica, si ha un ulteriore sviluppo di calore latente e un conseguente rallentamento della curva di raffreddamento. Il bilancio tra calore asportato dal sistema e calore latente porta allo stabilirsi di un "plateau", in cui la velocità di raffreddamento tende ad annullarsi. Solo quando la solidificazione 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 temperatura-tempo riprende a discendere regolarmente.

I parametri che compaiono nelle correlazioni tra sottoraffreddamento e velocità di nucleazione e di accrescimento sono però strettamente dipendenti da aspetti composizionali o tecnologici. In altri termini, la solidificazione procede seguendo una "dinamica" fortemente dipendente dalle specifi-

che caratteristiche della lega colata e delle metodologie di fonderia adottate.

L'acquisizione e l'analisi delle curve di solidificazione di una lega colata in un crogiolo standardizzato viene usualmente definita, in fonderia, con il termine di Analisi Termica (AT), che verrà pertanto adottato nel presente articolo. Questa metodologia si sta rivelando particolarmente utile nel caso di leghe che presentino punti di eutettico di ampio interesse industriale, come nel caso dei sistemi Fe-C-Si (ghise) e Al-Si (leghe di alluminio da fonderia) [8-14]. Nel caso delle ghise, la forma della curva di solidificazione e della sua derivata rispetto al tempo vengono impiegate per monitorare le modalità di solidificazione e quindi prevedere l'eventuale formazione di cementite [11,13].

Un'evoluzione recente dei sistemi di analisi termica è stata utilizzata da diversi autori per ricavare informazioni sulle cinetiche di nucleazione ed accrescimento delle fasi eutettiche. Tale tecnica prende il nome di "Fourier Thermal Analysis", e richiede l'acquisizione e la successiva elaborazione di almeno due curve  $T(t)$ , nonché crogioli di forma cilindrica o sferica [16].

In questo lavoro, tale approccio viene sviluppato e applicato, dimostrando la possibilità di effettuare un monitoraggio delle condizioni di solidificazione in leghe da fonderia Al-Si e di descrivere conseguentemente gli effetti del processo di modifica.

## 2. L'ANALISI TERMICA "DI FOURIER"

### 2.1. Aspetti teorici

La pendenza della curva  $T(t)$  di una lega che solidifica è riconducibile a due contributi: la dissipazione ( $H_{DISS}$ ) e la generazione interna di calore ( $H_{GEN}$ ) entrambi esprimibili in [ $Jm^{-3}s^{-1}$ ]. La pendenza della curva di solidificazione è data dalla (6), dove  $C_p$  rappresenta la capacità termica per unità di volume [ $Jm^{-3}K^{-1}$ ].

$$\frac{dT}{dt} \propto \frac{H_{DISS}(t, T) - H_{GEN}(t, T, f_s)}{C_p(t, T, f_s)} \quad [^{\circ}C/s] \quad (6)$$

$H_{GEN}$  dipende dalle modalità di generazione interna del calore a seguito delle trasformazioni di fase, ed è quindi legato sia alla velocità di estrazione del calore che alle condizioni di trattamento metallurgico (affinamento, modifica) del fuso.

Il primo termine invece descrive le condizioni di dissipazione del calore. Nell'analisi termica "Newtoniana" [8,14-15], l'ipotesi è che tutta la lega contenuta nel crogiolo (o nello stampo, o nella forma in sabbia) sia alla medesima temperatura. Il primo termine viene ad essere determinato dal solo

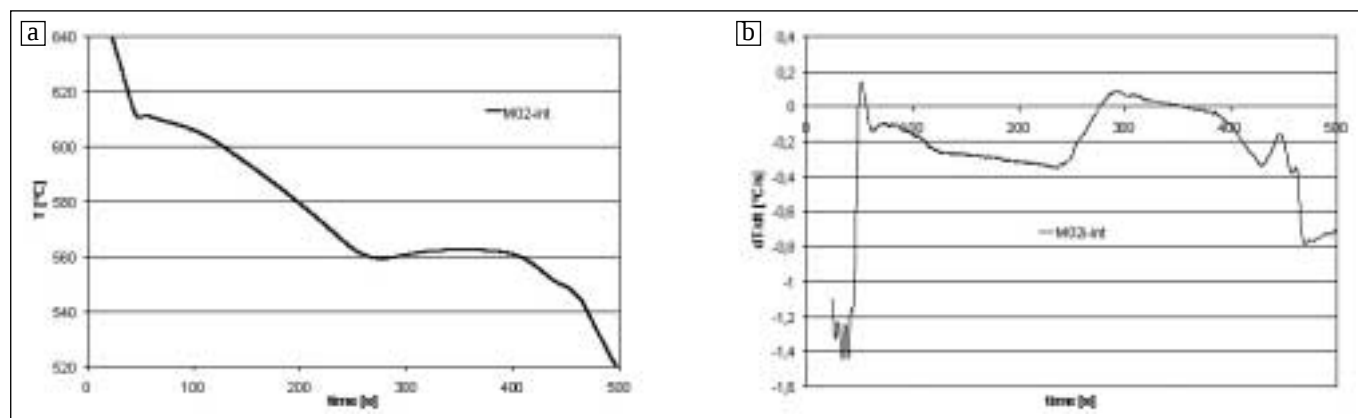


Fig. 1 – Curva di raffreddamento (a) e derivata prima (b) relative ad una lega AlSi7-0.3Mg.

Fig. 1 – Cooling curve (a) and first derivative (b) of an AlSi7-0.3Mg alloy.

coefficiente di scambio termico della lega con l'ambiente circostante.

La "Fourier Thermal Analysis", invece, considera invece  $C_{Diss}$  come legato anche alla geometria del pezzo (piana, cilindrica, sferica, irregolare..) ed in particolare al gradiente di temperatura che si genera al suo interno. Più è elevato (in valore assoluto) il gradiente di temperatura, maggiore sarà la dissipazione del calore dovuta alla geometria del provino.

La relazione che lega la velocità di raffreddamento in un punto del materiale con il gradiente termico e con il calore generato è data dalla equazione:

$$\frac{T}{t} \propto \sqrt[2]{T} \propto \frac{H_{gen}}{C_v} \quad (7)$$

in cui il termine  $\alpha$  [ $m^2s^{-1}$ ] rappresenta la diffusività termica del materiale [15-16], ed è legato alla conducibilità termica della lega, che si suppone isotropa ed omogenea.

In caso di geometria cilindrica, il gradiente può essere stimato dalla differenza della temperatura tra due punti secondo la seguente relazione [15-16]:

$$\sqrt[2]{T} \propto \frac{4(T_2 - T_1)}{R_2 - R_1} [^{\circ}C/m^2] \quad (8)$$

Per ricavare il calore rilasciato istante per istante, la (7) può essere riarrangiata come segue:

$$H_{gen} \propto C_v \frac{T}{t} \propto \sqrt[2]{T} [J/s] \quad (9)$$

dove il prodotto tra la diffusività ed il gradiente può essere interpretato come una "linea base", ovvero l'ipotetica velocità di raffreddamento di un materiale che non presenta trasformazioni di fase.

La diffusività può essere ricavata dalle curve di solidificazione in fase liquida ed in fase solida, in queste condizioni la diffusività può essere espressa come il rapporto tra la velocità di raffreddamento al centro del campione, ed il gradiente che si instaura al suo interno:

$$\alpha = \frac{(\partial T / \partial t)}{\nabla^2 T} \quad (10)$$

Se la diffusività aumenta, di conseguenza aumenta anche la capacità del materiale di smaltire calore se sottoposto ad un certo gradiente termico.

Una volta individuata la diffusività media in fase liquida e

solida (come riportato in [16]), si può ipotizzare che essa vari in funzione lineare del tempo tra l'istante iniziale e l'istante finale della solidificazione, come indicato in Figura 2, riferita a una lega Al-Si (la cui composizione è riportata nel paragrafo 4), dove viene rappresentato l'andamento di  $\alpha$  calcolato secondo la (10).

Nota la diffusività ed il gradiente termico, dal loro prodotto si ottiene la linea base per il calcolo del calore rilasciato durante la solidificazione.

In altre parole, il calore generato viene determinato dal prodotto del calore specifico per la differenza della derivata prima nel punto interno rispetto alla linea base  $Z_F$ , come indicato in Figura 3.

La FTA richiede solo due condizioni aggiuntive rispetto all'analisi tradizionale: una simmetria del provino cilindrica o sferica, ed una seconda termocoppia.

Una volta misurate (mediante le due termocoppie) le curve  $T_{int}(t)$  e  $T_{ext}(t)$ , la loro elaborazione procede attraverso il calcolo numerico di:

1. derivata rispetto al tempo nel punto interno  $T'_{int}(t)$
2. gradiente termico tra il punto interno ed il punto esterno
3. diffusività in fase liquida ed in fase solida
4. diffusività media nell'intervallo di solidificazione
5. curva di riferimento  $Z_F$
6. calore rilasciato per unità di tempo
7. frazione di fase solida  $f_s$ .

Il fattore critico riguarda il calcolo della diffusività nell'intervallo di solidificazione. Alcuni autori suggeriscono di calcolare la diffusività in funzione dell'effettiva frazione di fase solida e non in funzione del tempo, secondo un procedimento iterativo in cui la frazione solida viene inizialmente ad essere funzione lineare del tempo [15-17].

### 3. LA MODIFICA EUTETTICA AL SODIO DI UNA LEGA AL-SI

La modifica eutettica è una delle più note tecniche adottate per ottimizzare la microstruttura nelle leghe alluminio-silicio da fonderia. L'aggiunta in lega di elementi come Na, Sr, Sb (recentemente sono stati sperimentati anche altri elementi come Ba, Ca, Y, Yb) porta ad una variazione sostanziale della forma e delle dimensioni del silicio eutettico, che da aciculare diventa fibroso e arrotondato, garantendo notevoli miglioramenti in termini di comportamento meccanico. Il fenomeno è ampiamente studiato in letteratura, ed a questa si rimanda per approfondimenti specifici [18-26].

L'aspetto che in questa sede è utile evidenziare è che il sodio, pur dando luogo a fenomeni di "fading" (e quindi di fat-

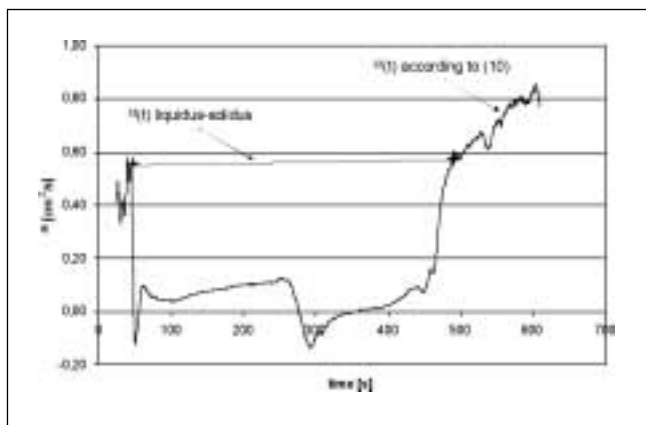


Fig. 2 – Andamento della diffusività calcolata secondo la (10) e diffusività stimata all'interno dell'intervallo di solidificazione.

Fig. 2 – Thermal diffusivity as obtained from (10) and estimated inside the solidification interval.

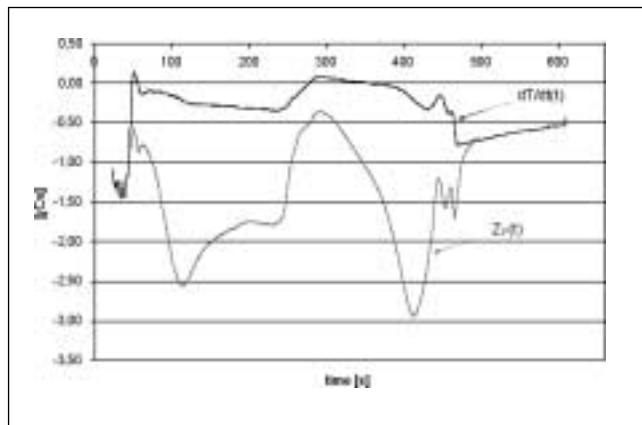


Fig. 3 – Derivata prima della curva di solidificazione per la termocoppia centrale e linea di base per il calcolo del calore latente ( $Z_F$ ).

Fig. 3 – First derivative of  $T(t)$  curve for the central thermocouple and baseline for latent heat determination ( $Z_F$ ).

to a una modifica cosiddetta temporanea), è in grado di indurre nel Si eutettico una morfologia ottimale, senza

- alterare negativamente caratteristiche fondamentali della lega, come viscosità o fluidità,
- formare composti intermetallici con altri elementi presenti in lega,
- determinare problematiche nel riciclo della lega.

E' stata, anche recentemente, dimostrata la piena "attualità" della modifica al sodio, purché l'intero ciclo di fonderia venga gestito con opportune attenzioni [23].

In sostanza, l'effetto di evanescenza del sodio dal fuso richiede un controllo continuo della quantità dell'elemento all'interno dei forni di colata, in modo da garantire l'ottenimento di livelli costanti di modifica della lega.

Proprio per garantire una tale costanza di comportamento nel prodotto finale, è necessaria una piena conoscenza dell'effetto del sodio e di altri agenti modificanti sulla dinamica della solidificazione. In questo senso, l'analisi termica condotta con l'approccio "tradizionale" (curva di raffreddamento, sua derivata, determinazione della temperatura di eutettico, quantificazione delle recrescenze) si è già rivelata piuttosto utile [12-14,17]. Notevole quindi è anche il potenziale dell'analisi termica condotta con l'approccio di Fourier, finalizzata all'ottenimento della descrizione quantitativa del rilascio del calore latente e della curva della frazione di solido in funzione della temperatura. E' proprio tale potenziale che verrà illustrato nel presente lavoro. Infatti, la conoscenza dei sopra menzionati parametri è certamente un aspetto fondamentale per correlare campi termici ed evoluzione microstrutturale, sia da un punto di vista generale che all'interno degli approcci di micro-modelling già implementati o implementabili in futuro nei codici di simulazione numerica dei processi di fonderia [2,6-7].

#### 4. PROCEDURA SPERIMENTALE

Lo studio è stato effettuato su di una lega EN AB 42100 (equivalente, secondo lo standard statunitense alla lega A356), la cui composizione è riportata in Tabella 1.

I dispositivi impiegati, le modalità di fusione e di modifica e la procedura di acquisizione delle curve, sono sostanzialmente i seguenti:

- fusione della lega in forno a muffola a 750°C, modifica con Na metallico. Preriscaldamento del crogiolo in acciaio a 750°C,
- prelievo del fuso a distanza di 5' (campione M01), 25' (M02), 45' (M03), 65' (M04) dalla modifica con Na metallico;
- Termocoppie di tipo K, diametro 1.5 mm rivestite in AISI 316. Protezione a perdere delle termocoppie in tubo di inox (AISI 316), diametro interno 1,7 e spessore 0.1 mm, saldato all'estremità. Distanza tra le termocoppie: 20 mm;
- frequenza di campionamento della temperatura: 10 Hz.

I quattro campioni di lega prodotti sono stati studiati applicando all'analisi termica convenzionale l'approccio di Fourier. I risultati di tale elaborazione sono stati quindi posti in relazione con le principali caratteristiche microstrutturali ottenute mediante ricorso all'analisi di immagine:

- spaziatura tra i bracci secondari delle dendriti della fase primaria ricca in alluminio,
- area, rotondità e aspetto di figura medi del silicio eutettico.

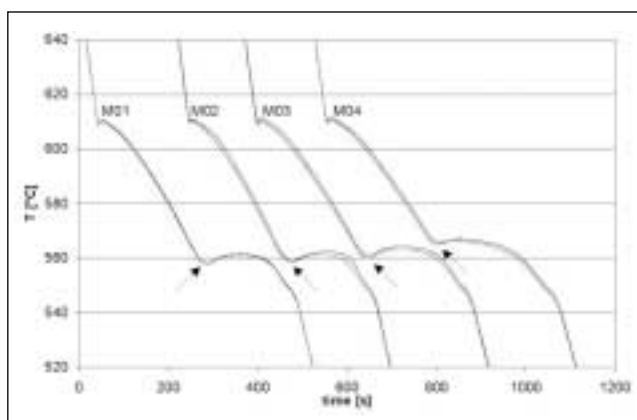


Fig. 4 - Andamento della temperatura nelle due termocoppie per vari campioni studiati.

Fig. 4 -  $T(t)$  curves at different modification level, corresponding to specimens M01-M04.

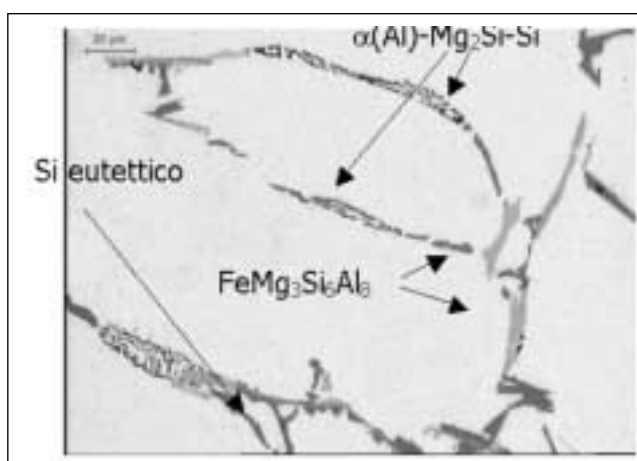


Fig. 5 - Campione M03 a 200x.

Fig. 5 - Specimen M03 at 200x.

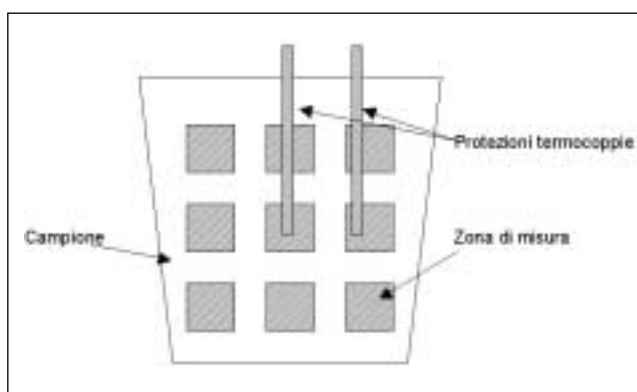


Fig. 6 - Schema delle zone utilizzate per la caratterizzazione microstrutturale della lega colata nel crogiolo di analisi termica.

Fig. 6 - Position of the nine zones for metallographic investigation in the thermal analysis specimen.

#### 5. RISULTATI E DISCUSSIONE

L'analisi termica di Fourier è stata applicata ai campioni

| Denominazione | Si   | Mg    | Cu    | Mn    | Fe   | Zn    | Ti    | Al  |
|---------------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-----|
| AlSi7MgTi     | 7,06 | 0,448 | 0,036 | 0,007 | 0,13 | 0,002 | 0,125 | Bal |

Tab. 1 - Composizione chimica della lega oggetto dello studio.

Table 1 - Chemical composition of the investigated alloy.

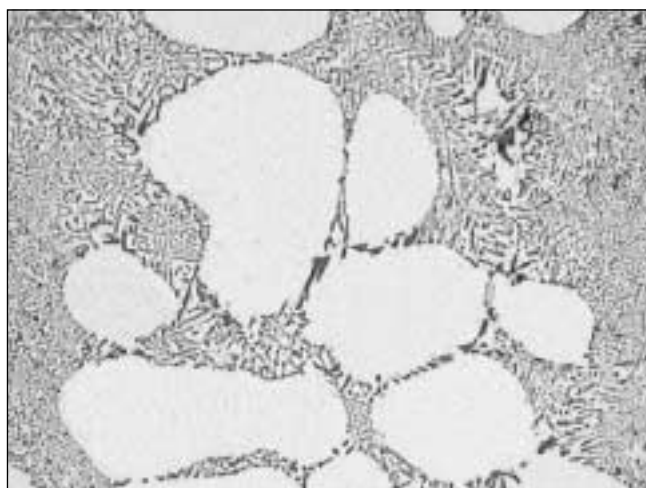


Fig. 7 – Campione M01-5'.

Fig. 7 – Specimen M01-5'.

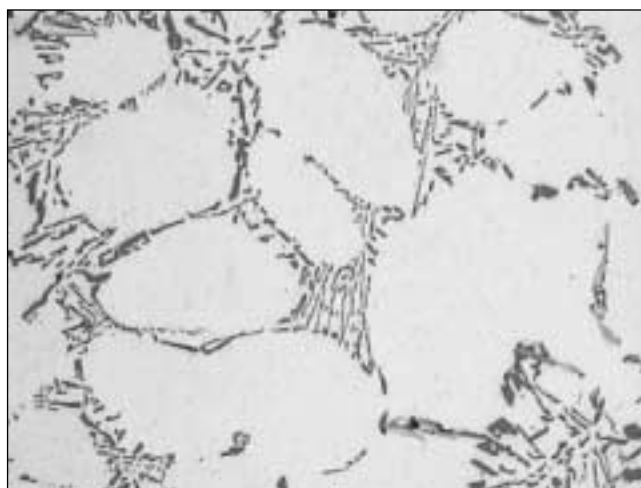


Fig. 9 – Campione M03-45'.

Fig. 9 – Specimen M03-45'.

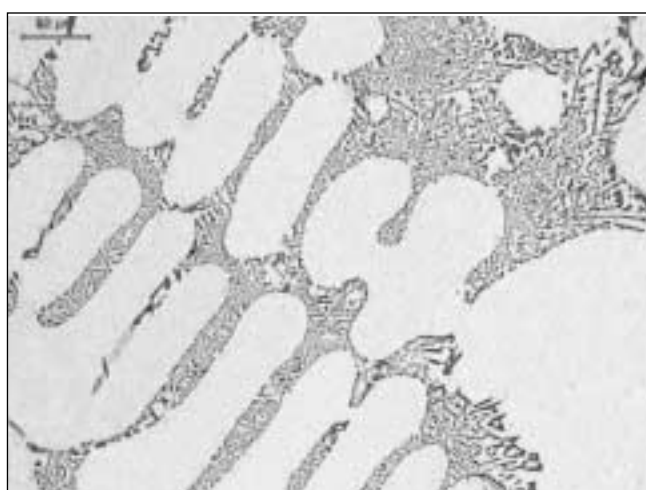


Fig. 8 – Campione M02-25'.

Fig. 8 – Specimen M02-25'.

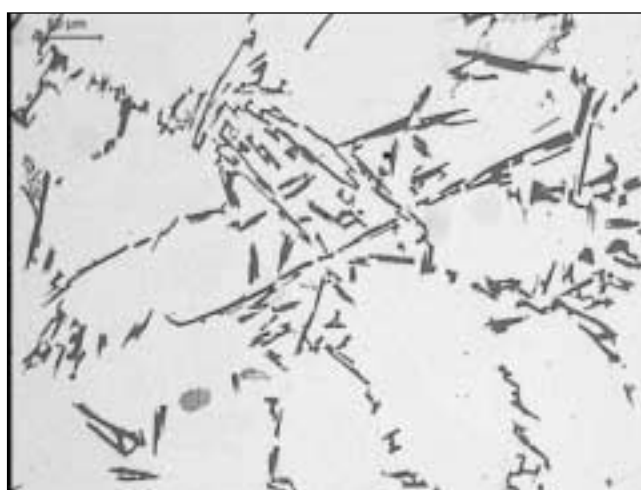


Fig. 10 – Campione M04-65'.

Fig. 10 – Specimen M04-65'.

presi con diversi livelli di modifica, ed i risultati di questa indagine sono stati confrontati con la microstruttura del materiale.

In Figura 4 sono riportate le varie curve di solidificazione, riferite, per ciascun campione, sia alla termocoppia interna che a quella esterna.

Dagli andamenti rappresentati in Figura 4 risulta subito evidente come al decrescere del livello di modifica la temperatura minima di eutettico (indicata dalle frecce) aumenta, in accordo con quanto riportato da altri autori [22, 23].

Le curve sono state poi elaborate secondo lo schema presentato nei paragrafi precedenti, in modo da ottenere le varie curve  $f_s(t)$  e  $f_s(T)$ , allo scopo di valutare l'effetto del modificante sulla dinamica della solidificazione per le varie fasi.

#### 5.1 Indagine microstrutturale

È stata eseguita una caratterizzazione microstrutturale sui campioni siglati come M01-M04, al fine di quantificare il livello di modifica della lega in termini di "rotondità" e dimensioni del silicio eutettico. Sono state inoltre identificate altre fasi, come indicato in Figura 5.

Per ogni campione l'analisi è stata effettuata su 9 campi contigui presi in 9 differenti zone, come indicato nello schema di Figura 6. Le misure sono state eseguite a 500 ingran-

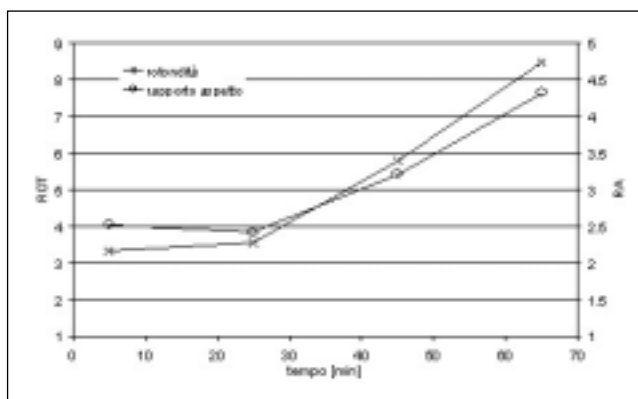


Fig. 11 – Andamento della rotondità e del rapporto di aspetto al variare del tempo di fading.

Fig. 11 – Variation of eutectic silicon roundness and aspect ratio for different fading time.

dimenti.

La procedura è stata eseguita in modo automatico grazie ad una routine costruita ad hoc ed implementata in sistema di

Tab. 2 – Parametri geometrici del Silicio eutettico al variare del tempo di fading.

Table 2 – Geometric parameters of eutectic silicon vs sodium fading time.

|                             | M01-5 min | M02-25 min | M03-45 min | M04-65 min |
|-----------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| Area Si ( $\mu\text{m}^2$ ) | 10.8      | 13.1       | 35.9       | 77.6       |
| Rotondità                   | 3.3       | 3.6        | 5.8        | 8.4        |
| Rapporto d' aspetto         | 2.5       | 2.4        | 3.2        | 4.3        |

analisi d'immagine in grado di gestire un portacampioni motorizzato (LEICA QWIN).

Nelle Figure 7-10 sono riportati alcuni esempi di microstrutture riscontrate nei vari campioni. Con il passare del tempo di fading la struttura del Si eutettico cresce in dimensioni e diventa progressivamente lamellare.

I parametri analizzati sono stati: area delle lamelle di Si, il loro rapporto di aspetto (lunghezza diviso larghezza) e la loro rotondità (un parametro definito internamente al sistema di analisi d'immagine, più la rotondità tende ad un valore unitario più l'oggetto assume una forma circolare).

I valori medi ottenuti per i vari campioni sono riportati in Tabella 2 e in Figura 11.

Con il passare del tempo il fenomeno di fading del Na porta alla diminuzione del livello di modifica, con la conseguente perdita di "rotondità" del Si eutettico, ed il contemporaneo aumento delle dimensioni. Dopo 45-50 minuti dal momento di introduzione del Na in lega, il livello di modifica raggiunge una soglia critica per l'utilizzo della lega stessa.

La caratterizzazione della microstruttura ha riguardato anche la spaziatura dei bracci secondari delle dendriti di alluminio primario (SDAS, Secondary Dendrite Arm Spacing), valutata in ognuno degli 81 campi. I risultati, sintetizzati in tabella 3, evidenziando una sostanziale costanza del valore di tale parametro.

## 5.2 Il calore rilasciato istante per istante valutato rispetto al tempo

Il punto di forza della FTA è la possibilità di ricavare in maniera piuttosto semplice l'andamento del calore rilasciato istante per istante, e da questo ottenere la frazione di fase solidificata. È così possibile visualizzare l'andamento della formazione delle varie fasi. In Figura 12 è riportato l'andamento del calore rilasciato per il provino preso 5 minuti dopo la modifica. È possibile osservare la presenza di tre picchi distinti. Il primo è relativo allo sviluppo delle dendriti della fase pri-

| Campione | tempo [min] | SDAS [ $\mu\text{m}$ ] | s [ $\mu\text{m}$ ] |
|----------|-------------|------------------------|---------------------|
| M01      | 5           | 64                     | 5.0                 |
| M02      | 25          | 68                     | 5.5                 |
| M03      | 45          | 68                     | 7.2                 |
| M04      | 65          | 68                     | 4.1                 |

Tab. 3 – Valore dello SDAS in funzione del tempo di fading.

Table 3 – SDAS values as a function of fading time.

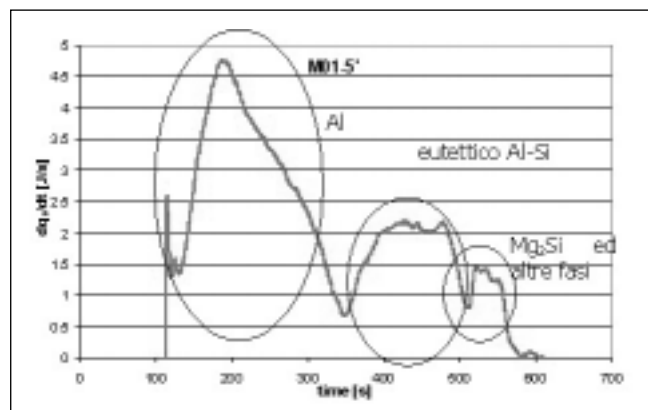


Fig. 12 – Andamento del calore rilasciato al variare del tempo per il campione M01, 5' dopo la modifica.

Fig. 12 – Latent heat released vs time, 5 min. after modification, specimen M01.

maria, in larga parte costituita da alluminio, il secondo dall'eutettico Al-Si, ed il terzo dalle fasi con gli altri elementi presenti in lega (Fe-Mn-Mg).

Con il decrescere del livello di modifica la presenza del terzo picco si fa meno evidente, come riportato dalle Figure 12-14. Il contributo del calore rilasciato dalle fasi secondarie viene infatti a confondersi con quello legato all'eutettico Al-Si.

## 5.3 Il calore rilasciato istante per istante valutato rispetto alla frazione di fase solida

Il calore rilasciato può essere confrontato direttamente con la frazione di fase solida, in questo modo la rappresentazione viene svincolata dal tempo trascorso durante la solidificazione, e quindi dalla velocità di raffreddamento a cui viene sottoposto il campione.

Si possono così confrontare i risultati ottenuti in diverse condizioni di estrazione del calore.

Dalle Figure 15-16 è possibile verificare il punto di inizio reazione eutettica, che si sposta progressivamente verso frazioni di fase solida inferiore.

## 5.4 La frazione di fase solida rispetto alla temperatura

La frazione di fase solida determinata con l'analisi termica di Fourier può essere confrontata con la temperatura misurata nel punto centrale del provino.

In questo modo è possibile valutare l'effetto delle cinetiche di trasformazione sull'andamento della frazione di fase solida con la temperatura.

In Figura 17 è rappresentato l'andamento della frazione so-

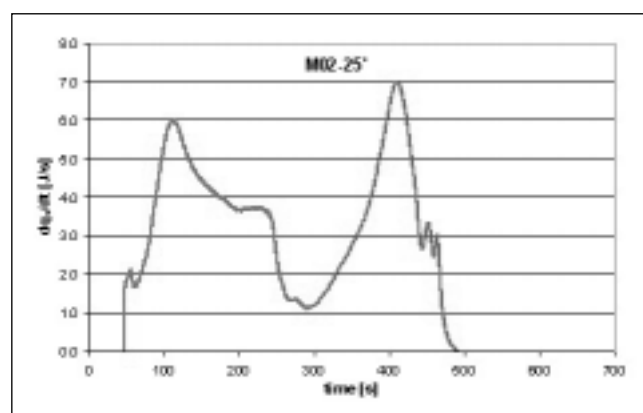


Fig. 13 – Andamento del calore rilasciato al variare del tempo per il campione M02, 25' dopo la modifica.

Fig. 13 – Latent heat released vs time, 25 min. after modification, specimen M02.

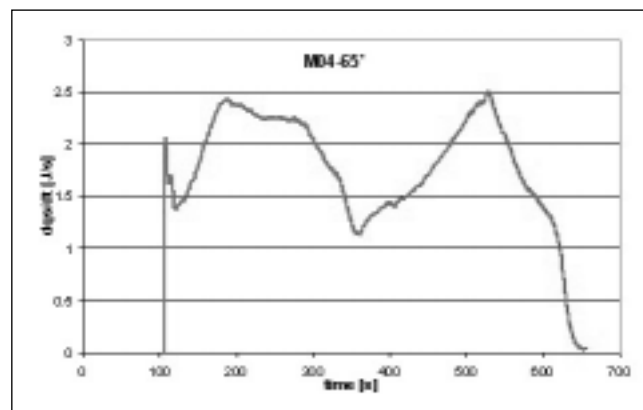


Fig. 14 – Andamento del calore rilasciato al variare del tempo per il campione M04, 65' dopo la modifica.

Fig. 14 – Latent heat released vs time, 65 min. after modification, specimen M04.

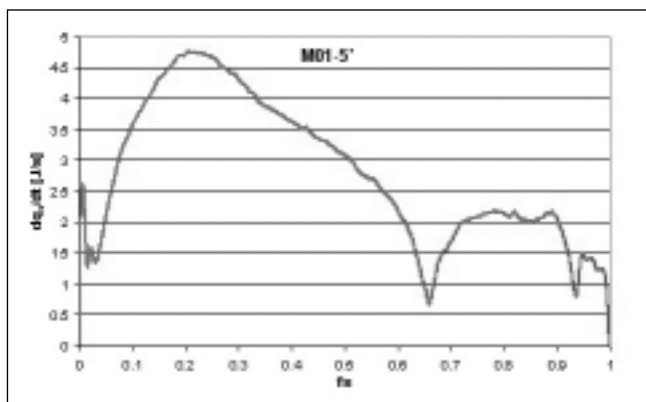


Fig. 15 – Andamento del calore rilasciato al variare della frazione solida per il campione M01, 5' dopo la modifica.

Fig. 15 – Latent heat released vs solid fraction, 5 min. after modification, specimen M01.

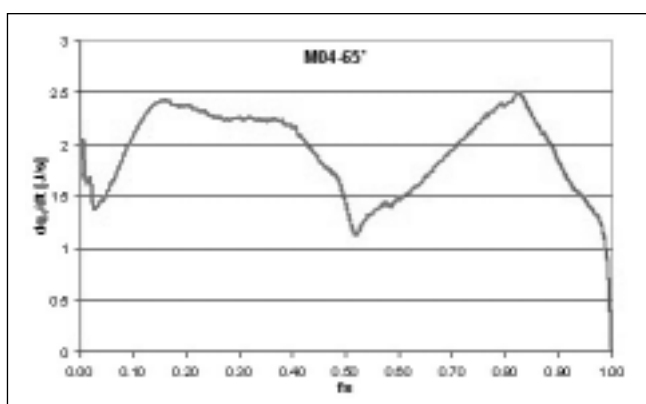


Fig. 16 – Andamento del calore rilasciato al variare della frazione solida per il campione M04, 65' dopo la modifica.

Fig. 16 – Latent heat released vs solid fraction, 65 min. after modification, specimen M04.

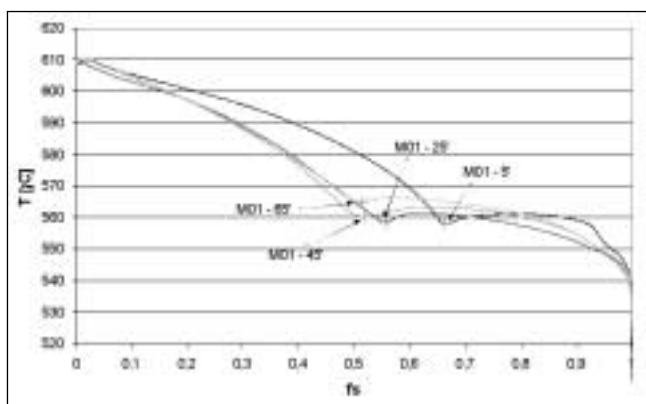


Fig. 17 –  $f_s(T)$  al variare del tempo di fading.

Fig. 17 – Solid fraction vs temperature, at various fading.

| Campione | Tempo di fading [min] | $f_s$ inizio reazione eutettica | T inizio reazione eutettica [°C] |
|----------|-----------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| M01      | 5'                    | 0.66                            | 558.0                            |
| M02      | 25'                   | 0.55                            | 558.5                            |
| M03      | 45'                   | 0.52                            | 560.1                            |
| M04      | 65'                   | 0.51                            | 565.0                            |

Tab. 4 – Variazione del punto di inizio reazione eutettica con il tempo di fading del modificante.

Table 4– Variation of eutectic start with fading time.

lida rispetto alla temperatura per i vari campioni M01-M04. Il punto di inizio della reazione di solidificazione eutettica viene identificato con il punto di minimo della curva  $f_s(T)$ . L'effetto della modifica sul comportamento in solidificazione risulta particolarmente evidente per quanto riguarda lo spostamento del punto di inizio della reazione eutettica. Al variare del livello di modifica il punto di inizio reazione eutettica si sposta progressivamente per temperature superiori e frazioni di fase solida inferiori. I dati relativi alla posizione di questo punto col variare del tempo sono indicati in Tabella 4.

## CONCLUSIONI

L'analisi termica di Fourier (o FTA) è stata utilizzata per monitorare l'effetto della modifica sull'andamento delle cinetiche di solidificazione in una lega A 356. Grazie a questa tecnica è possibile valutare l'andamento del calore latente rilasciato nel tempo, e da questo risalire alla frazione di fase solidificata. Sono state ricavate in questo modo delle curve  $f_s(T)$  relative ad una lega con diversi livelli di modifica eutettica, evidenziando gli effetti del sodio sull'andamento della formazione delle varie fasi. La procedura utilizzata si propone quindi come un metodo per ricavare curve  $f_s(T)$  al variare delle condizioni di trattamento del fuso. Queste curve possono essere utilizzate come parametri di input in codici di calcolo per la modellazione numerica dei fenomeni di riempimento e solidificazione nello stampo. Con questa procedura è possibile descrivere l'effetto del trattamento del fuso sulla modalità di precipitazione delle varie fasi presenti, con particolare riguardo all'eutettico Al-Si.

## RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare il prof. Ingvar Svensson ed il dott. Attila Diószegi (Jonköping University) per il supporto teorico; Roberto Losco, Giacomo Mazzacavallo, Enrico Della Rovere ed Alice Dal Martello (DTG) per il contributo fornito all'attività sperimentale.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] M.C. Flemings: "Solidification Processing", Mc Graw Hill, New York (1974).
- [2] M. Rappaz, D.M. Stefanescu: "Modeling of microstructural evolution", ASM Metals Handbook, 9th ed., vol. 15: Casting (1988), ASM - Metals Park, Ohio, pp 883-891.
- [3] R. Trivedi, W. Kurz, "Dendritic Growth", Int. Materials Reviews, 19 (1994), pp 49-74.
- [4] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena", J. Wiley & Sons, New York (1966).
- [5] R.S. Brodkey, H.C. Hershey, "Transport Phenomena: A Unified Approach", McGraw-Hill Int.Book Co., New York (1988).
- [6] D.M. Stefanescu: "Critical review of the second generation of solidification models for castings: macro transport - transformation kinetics codes", Atti del Convegno "Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VI", TMS (1993), pp 3-20.
- [7] M. Rappaz: "Solidification processes: constitutive equations and microstructures", Atti del Convegno "Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VI", TMS (1993), pp 67-91.
- [8] M. J. Oliveira, L. F. Malheiros, C.A. Silva Ribeiro: "Evaluation of the heat of solidification of cast irons from continuous cooling curves", Journal of Materials

- Processing Technology, 92-93 (1999), pp 25-30.
- [9] R. Sillen: "Monitoring and optimisation of melting and treatment processes for cast iron alloys by means of advanced thermal analysis", Atti Australasian Foundry Conference (2000).
- [10] F. Bonollo, A. Tiziani, "Le curve di raffreddamento e la solidificazione delle ghise - Le basi teoriche", Industria Fusoria, 6 (2001), pp 47-57, Assofond - Milano.
- [11] F. Piasentini, F. Bonollo, A. Pennetta, A. Tiziani, "The use of thermal analysis for process control in cast iron foundry", Proc. 2nd Int. Conf. "New Developments in Metallurgical Process Technology", Riva del Garda (19-21 settembre 2004); paper 159; Associazione Italiana di Metallurgia - Milano.
- [12] M. Djurdjevic, H. Jiang, J. Sokolowski "On line prediction of aluminium-silicon modification level using thermal analysis", Materials Characterization, 46 (2001), pp 31-38.
- [13] F. Piasentini, A. Tiziani, F. Bonollo, "L'analisi termica come strumento di controllo di processo nella fonderia della ghisa e dell'alluminio", Atti 30° Convegno Nazionale AIM, Vicenza (17-19 novembre 2004), paper 134; disponibile su cd-rom prodotto dall'Associazione Italiana di Metallurgia - Milano.
- [14] J. C. Escobedo, M. A. Ramirez, D. A. Cortés et al., "Computer-aided cooling curve analysis (CA-CCA), applied to an AlSi system", Light Metals, 1997, TMS Annual Meeting
- [15] A. Diószegi ed I. Svensson, "A comparison of Fourier vs. Newtonian thermal analysis and its influence on the inverse kinetic growth calculation", On microstructure formation and mechanical properties in grey cast iron, PhD thesis, 2004, Linköping University
- [16] E. Fras, W. Kapturkiewicz, A. Burbielko e H.F. Lopez, "Numerical Simulation and Fourier Thermal Analysis of Solidification Kinetics in High-Carbon Alloys" Metallurgical and materials transactions B, vol. 28B, 1997, pg 115-123
- [17] C. Baez et al., "Fourier thermal analysis of the solidification kinetics in A356/SiCp cast composite" Journal of Materials Processing Technology, Volumes 153-154, 10 November 2004, pages 531-536
- [18] H. Makhlof e H.V. Guthy, "The aluminum silicon eutectic reaction: mechanism and crystallography", Journal of light metals, 3 (2002), pp. 199-218
- [19] B. Closset, "Microstructure Modification by Using Strontium in Various Casting Processes", Atti della Giornata di Studio "Alluminio e Magnesio: nuove tecnologie di fonderia", Milano (1995); Associazione Italiana di Metallurgia - Milano.
- [20] J. E. Grusleski, B.M. Closset, "The treatment of liquid Aluminum-Silicon alloys", (1990), The American Foundrymen's society Inc, USA 1990.
- [21] A. K. Dahle, K. Nogita, J.W. Zindel, S.D. McDonald, L.M. Hogan, "Eutectic Nucleation and Growth in Hypoeutectic Al-Si alloys at Different Strontium Levels", Metallurgical and Materials Transactions, 32A, 4 (2001), pp 949-960.
- [22] Knuutinen A., Nogita K., McDonald S.D. e A.K. Dahle, 2001, "Modification of Al-Si alloys with Ba, Ca, Y and Yb", Journal of Light Metals, 1, pp 229-240.
- [23] A. Manente, P. Ferro, E. Della Rovere, "Aspetti innovativi nello studio della modifica eutettica al sodio di leghe alluminio-silicio", La Metallurgia Italiana, 6 (2003), pp 27-35.
- [24] N. Fatahalla, M. Hafiz, M. Abdulkhalek, "Effect of microstructure on the mechanical properties and fracture of commercial hypoeutectic Al-Si alloy modified with Na, Sb and Sr", Journal of Materials Science, 34 (1999), pp 3555-3564.
- [25] K. Nogita, S.D. McDonald, J.W. Zindel, A.K. Dahle, "Eutectic solidification mode in sodium modified Al-7mass%Si-3,5mass%Cu-0,2mass%Mg casting alloys", Materials Transactions, v 42, n 9, 2001, p 1981-1986
- [26] K. Nogita, A.K. Dahle, "Eutectic growth mode in strontium, antimony and phosphorus modified hypoeutectic Al-Si foundry alloys", Materials Transactions, v 42, n 3, 2001, p 393-396

## ABSTRACT

### FOURIER THERMAL ANALYSIS APPLIED TO EUTECTIC MODIFICATION OF AN AISI7 ALLOY

**Key words:** aluminium and alloys, solidification, foundry, process control

The so-called "Fourier Thermal Analysis" (or FTA) is an evolution of the "integral thermal analysis", which is actually used as a process control in aluminium and cast iron foundries [9-14]. It has been developed since late 80's in order to investigate nucleation and growing kinetics of the various phases in multi-component alloys. FTA is based on the evaluation of the thermal gradient in one-dimensional thermal field, which arises in a cylindrical solidifying specimen [15-16].

During the last twenty years, both the traditional thermal analysis and FTA have been applied to the experimental determination of the solid fraction during solidification, in order to assess results from numerical simulation [2,6-7]. Nevertheless, FTA has not been applied to foundry process control or optimization.

Eutectic modification is extensively used in gravity and low-pressure permanent mold processes, in order to improve tensile properties and toughness of Al-Si alloys [17-21, 24, 25]. The effectiveness of the treatment is subjected to the presence a minimum amount of modifying elements, such as Sr, Na or other elements [22, 23, 26]. Traditional thermal analysis is useful in determining modification level of the alloy, then to control the modification treatment [23].

Aim of this work is to verify the potentiality of gradient-based thermal analysis method, such as FTA, in eutectic modification investigation.

A detailed introduction of the basic principles of FTA and related equations describes the procedure for the determination of the thermal diffusivity curve  $\alpha(t)$  and for the reference curve (or "zero curve")  $Z_F(t)$  (Figures 2 and 3).

An A356-type hypoeutectic Al-Si alloy (composition in Tab. 1) has been modified with metallic sodium at four different modification levels. Two-thermocouple thermal analysis curves have been recorded, in order to perform FTA analysis. Fraction solid versus time ( $f_s(t)$ ) and temperature ( $f_s(T)$ ) have been determined at different modification levels (Figures 12-14 and 15-16).

Microstructural characterizations have been made using automatic image analysis. A total of 81 fields at 100x have been analyzed for each modification level. Average values of dimension and roundness of eutectic Si (Tab. 2) have been compared to thermal analysis results (Figure 11).

A significant correlation between the so-called "eutectic depression" and silicon morphology has been observed (Figure 11). These results confirm those reported by various authors [22, 23].

More relevant is the behavior of the fraction solid curves, from which it is possible to note a significative delay in the start of eutectic reaction (Figure 17). This delay has been observed in time domain but also in temperature and fraction solid (Tab. 4).