

Termikus analízis öntészeti alkalmazása

Foundry applications of thermal analysis

BIRÓ Nóra¹, Dr. FEGYVERNEKI György², Dr. MOLNÁR Dániel³

Miskolci Egyetem, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Magyarország
¹bironora1991@gmail.com, ²dr.fegyverneki@gmail.com, ³daniel-molnar@uni-miskolc.hu

Abstract

One of the common examination techniques of foundry alloys is thermal analysis, where the cooling curve of the examined alloy is detected as a function of time. By the analysis of the cooling curves, the solidification process is detected and the microstructure and casting defects are concluded. In this research, a literature survey is implemented about the possibilities of thermal analysis.

Keywords: foundry, aluminum, alloy, melt, thermal analysis

Kivonat

Az öntészeti ötvözetek egyik elterjedt vizsgálati módszere a termikus analízis, amely során a vizsgált olvadék lehülési görbét rögzítjük, majd az alapján elemezzük a dermedés során lezajló folyamatokat, és következtethetünk a kialakuló szövetszerkezetre és a későbbi öntvény hibákra. Kutatásunk során a szakirodalom részletes tanulmányozásával foglalkoztunk. Milyen lehetőségeket ad jelenleg és milyen lehetőségeket várhatunk a termikus analízis mérési módszertől.

Kulcsszavak: öntészet, alumínium, ötvözet, olvadék, termikus analízis

1. HŐMÉRSÉKLETVÁLTOZÁSSAL JÁRÓ FOLYAMATOK VIZSGÁLATA

A vegyiparban gyakran alkalmaznak különféle reagenseket a hőmérséklet növelésére, a folyamatok beindítása, vagy felgyorsítása céljából. Ahhoz, hogy megértsük a lezajló folyamatokat, ismernünk kell a folyamatban résztvevő anyagok hevítés közbeni viselkedését és a lejátszódó rendszertulajdonságokat. A termikus analízis úgy definiálható, mint egy szabályozott hőmérséklet intervallumban vizsgált minta fizikai paraméter változásainak követése a hőmérséklet és az idő függvényében. A termikus analízis módszereket, a vizsgált paraméterek (tömeg, hőmérséklet, mechanikai tulajdonságok) alapján csoportosíthatjuk. [1]

1.1. Termikus analízis az öntészetben

A termikus analízis, mint mérési módszer viszonylag egyszerű. A vizsgálandó olvadékokat egy adott értékkel kell a likvidusz hőmérséklet fölé hevíteni, majd azt egy meghatározott anyagú (kerámia, acél, grafit, homok) formába kell önteni. A módszer típusától függően egy-, vagy kettő darab termoelemet kell az olvadékba behelyezni, melyek egy adatgyűjtő rendszerhez vannak csatlakoztatva. A lehülés során rögzítésre kerülnek a hőmérséklet értékek, amelyeket hőmérséklet-idő függvényként ábrázolnak. A dermedés során különböző fázisátalakulások mennek végbe, melyek egy része a lehülési görbén, illetve annak derivált görbén vizsgálhatóak. A módszer előnye a könnyű kivitelezhetőség, az egyszerűség, pontosság és a jó reprodukálhatóság, ebből adódóan a termikus analízis egy olyan öntödei minősítő eljárás, amely mind laboratóriumi, mind ipari körülmények között is alkalmazható. [2]

1.2. Az 1- és 2-termoelemes módszer

A termikus analízis elvégzésére két módszer terjed el: az 1-termoelemes és a 2-termoelemes módszer. Az 1-termoelemes „klasszikus” módszer esetén a mérést egy darab termoelem segítségével végzik, melyet a próbatest közepébe helyeznek el, lásd 1. bal ábra, majd felveszik a lehülési görbét és képzik annak első- és második deriváltját. [3]

A 2-termoelemes módszer esetén a mérést két termoelem segítségével végzik, melyeket rendre a vizsgálati tér közepén és annak fala mentén pozícionálnak, lásd 1. jobb ábra. Felveszik a lehülési görbéket és képzik azok első- és második deriváltjait, valamint rögzítik a szélső és a középső hőelemek közötti hőmérséklet különbséget. [4]



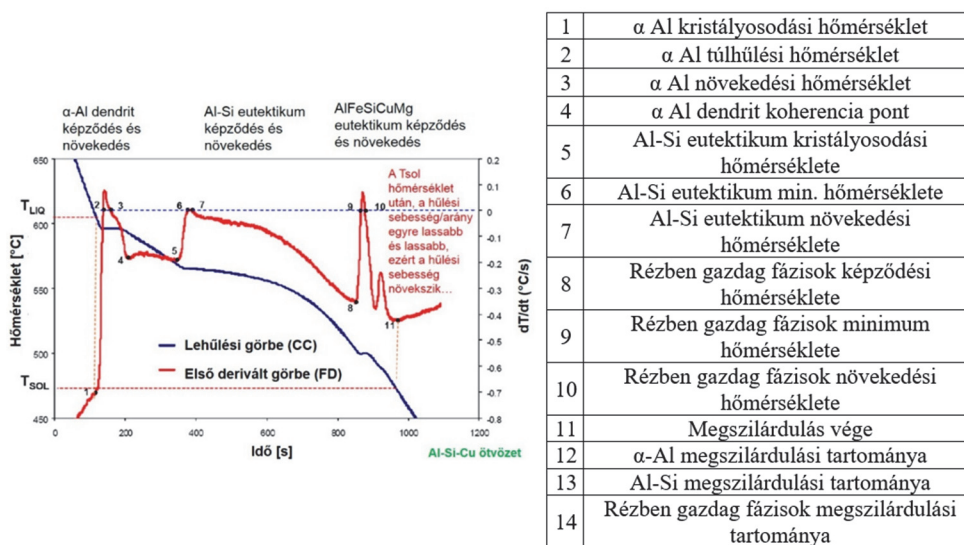
1. ábra Az 1-termoelemes módszer (bal) és a 2-termoelemes módszer elvi elrendezése (jobb)

A szakirodalom alapján megállapítható, hogy a mérésekhez alkalmazott eszközök (forma, tégely, hőelem, védőcső) anyagainak és geometriájának tekintetében nincsen konszenzus, számos megoldást alkalmaznak. Az mindenestre megállapítható, hogy a termoelemek számával összefügg a mintavevő tér mérete. A legtöbb szakirodalmi forrásban a lehülési adatok rögzítésére jellemzően K- és N-típusú hőelemeket alkalmaztak.

2. A TERMÍKUS ANALÍZIS ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI

2.1. Termikus analízis segítségével meghatározható hőmérsékleti értékek

A 2. ábrán látható a dermedési folyamat és az annak során, a lehülési- és derivált görbéről leolvasható pontok és fázisok listája, Al-Si-Cu ötvözet esetén.



2. ábra A lehülési görbéről és a derivált görbéről leolvasható pontok és fázisok

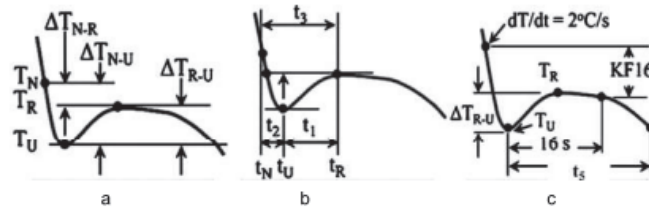
A görbe az öntési hőmérséklen kezdődik. Az első fázis átalakulás a likvidusz hőmérséklet elérésekor történik, ahol az olvadéokban megjelenik az α -Al fázis, melynek minimum és maximum hőmérséklete is meghatározható a derivált görbék segítségével. A következő hőmérséklet érték a ún. dendrit koherencia pont, ahol a dendritágak összeérnek, és megkezdődik a dendrit közti táplálás szakasza. A lehülés folytatódik tovább, majd eléri az Al-Si eutektikum képződési hőmérsékletét, amelynek szintén van minimum és maximum hőmérséklete. A következő hőmérséklet érték a befagyási pont, ahol a dendrit közti táplálás befejeződik. Amennyiben magas réz-tartalmú ötvözetekről van szó, megfigyelhető a rézben gazdag fázisok kiválási minimum és maximum hőmérséklete. A fázis átalakulások a szolidusz hőmérséklettel fejeződnek be. [5]

A termikus analízis fejlődése révén elérhetővé vált az ún. dendrit koherencia pont (DCP) és a befagyási pont (RP) detektálása is, melyek meghatározásához szükséges a 2-termoelemes mérés során számított hőmérséklet különbség görbe is.

2.2. Szemcsefinomítás ellenőrzése

A termikus analízis segítségével a szemcsefinomítás hatékonyságára is lehet következtetni. Több módszer alkalmazható:

- a likvidusz minimum és maximum közötti hőmérséklet különbséget vizsgálják [2];
- a likvidusz minimum és maximum közötti hőmérséklet különbséget és a túlhűlés és visszamelegedés közötti időtartamot vizsgálják, lásd 3. ábra, [6];
- az első derivált görbe visszamelegedési szakaszának a görbe alatti területe alapján történik a minősítés.

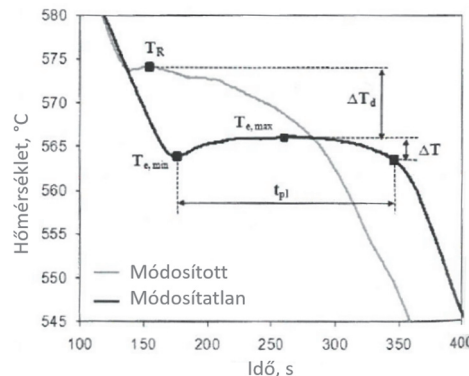


3. ábra A termikus analízissel meghatározható szemcsefinomításhoz tartozó
a) hőmérséklet, b) idő, c) egyéb paraméterek

2.3. Szemcsemódosítás ellenőrzése

A szemcsefinomítás ellenőrzésére céljából a lehülési görbén az eutektikus kristályosodási szakaszát vizsgálják. Több módszer alkalmazható:

- az első derivált görbe segítségével meghatározzák az eutektikus kristályosodás minimum és maximum hőmérsékletét és annak hőmérséklet tartományát;
- az elméleti eutektikus hőmérséklet és a mért eutektikus hőmérséklet különbségét vizsgálják, lásd 4. ábra. [7].

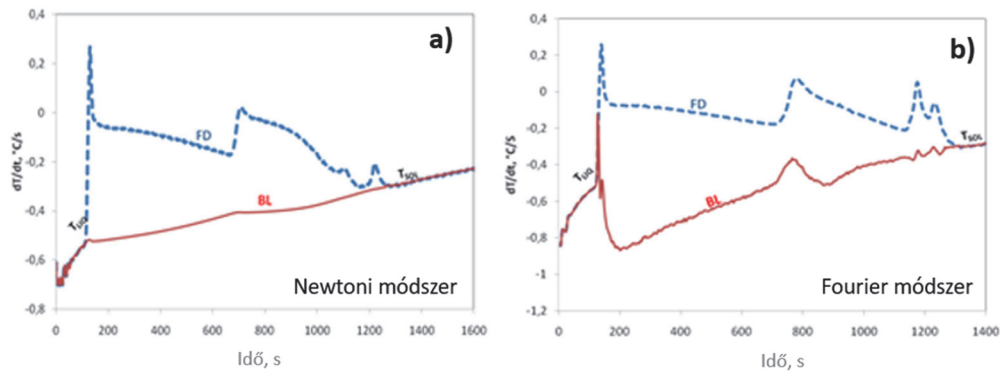


4. ábra A módosítottságra jellemző hőmérsékletek jelölése a lehülési görbén

2.4. Szilárd fázisarány meghatározása

Az ún. szilárd frakció a szilárd fázisok százalékos arányaként definiálható, melyek a megszilárduló olvadékban a likvidusz és szolidus hőmérséklet között válnak ki. A szilárd fázisok százalékos arányának ismerete az öntvény kitáplálhatósága szempontjából fontos információ, illetve ezek alapján lehet következtetni a dermedési folyamatra és a kialakuló szemcseszerkezetre. Jellemzően kvantitatív metallográfiai eszközöket alkalmaznak az egyes fázisok vizsgálatára, de a lehülési görbe és annak időbeli deriváltja szintén használható erre a célra.

A lehülési görbe alakját a minta által a környezetbe leadott hő és a fázisátalakulások során felszabaduló hőmennyiségek határozzák meg. A megszilárdult mintából felszabaduló hőmennyiség az első derivált görbe és az ún. alapvonal közötti integrált területeként számítható, ahol az alapvonal nem más, mint a fázisátalakulások nélküli hipotetikus hűlési görbe. A szilárd fázisarány kiszámítható a lehülésgörbe első deriváltja és az alapvonal közötti kumulatív terület numerikus integrálásával Newtoni vagy Fourier-módszer szerint, lásd 5. ábra. [8]



5. ábra A lehülési görbe első deriváltja és az alapvonal
a) Newtoni és b) Fourier módszer szerint

A Fourier közelítés megbízhatóbb módszer az alap görbe meghatározására, de az eredmény nagymértékben függ a megszilárdulás kezdetének és végének kiválasztott pontoktól.

2.5. Látens hő meghatározása

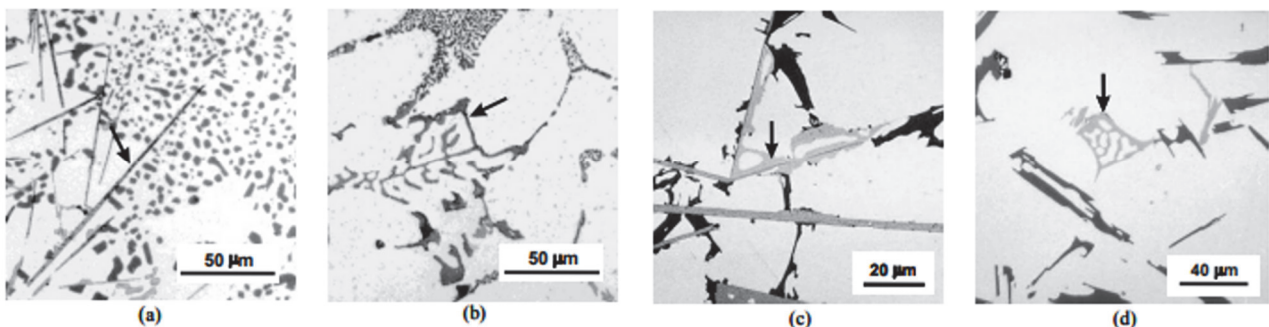
A számítási hibákat növeli, ha a számítás során a fajhő és sűrűség átlagértékeit veszik figyelembe, ezért javasolt a rendszer elemeinek fajhőjét és sűrűségét a megszilárdulás során az egyes fázisok térfogathányadából és összetételéből számítani. Feltételezhető, hogy minden egyes fázis más-más látens hővel rendelkezik. Ez az energiamennyiség, amely az anyag egy grammjának megszilárdulásakor szabadul fel a megszilárdulási hőmérsékleten. Mivel nem áll rendelkezésre elégséges mennyiségű adat az egyes fázisokról, ezért ún. korrekciós tényezőket kell bevezetni az egyes fázisok látens hő változására, az ötvözet összetétele alapján. [9]

2.6. Vastartalmú intermetallikus vegyületfázisok kimutatása

A lehülési görbe kiértékelése során, a görbén jelentkező rendellenes csúcsok, ill. az egyes szakaszok alapján lehet következtetni a kialakuló ötvényhibákra. Az egyik legjellemzőbb ötvényhiba a vastartalmú intermetallikus vegyület fázis kiválás megjelenése, melyek negatív hatással vannak az ötvények mechanikai tulajdonságaira. Az Al-Si ötvözetek egyik legkárosabb szennyezőanyaga a vas, amely vasban gazdag intermetallikus formában jelenhet meg az ötvényben, az alábbi formákban, lásd 6. ábra:

- kínai írásjel jellegű α -fázis, pl. $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$
- túszerű β -fázis, pl. Al_5FeSi
- π -fázis, pl. $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6\dots$

Magas vastartalmú ötvözetek esetén a vastartalmú intermetallikus vegyületfázisok kimutatása lehetséges termikus analízis segítségével. [10]



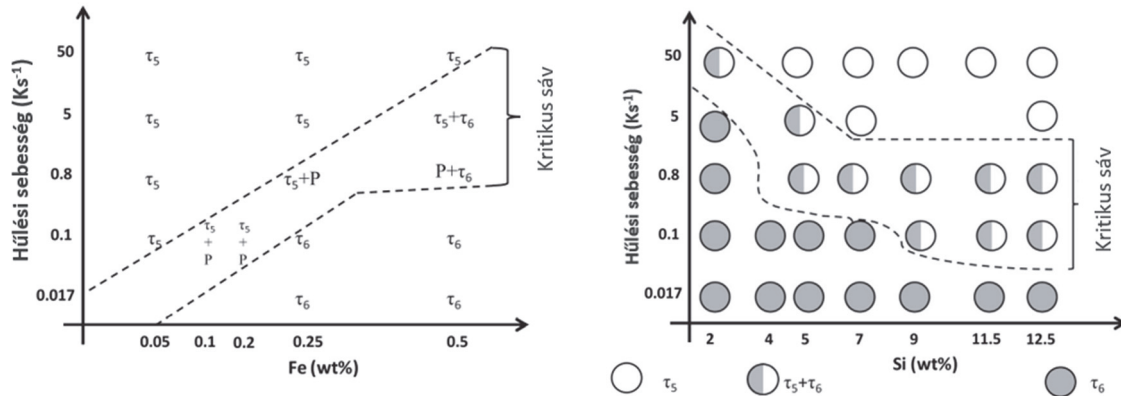
6. ábra Általánosan előforduló vastartalmú intermetallikus vegyületfázisok jellemző morfológiái
 $\text{AlSi}_5\text{Cu}_1\text{Mg}_{0,5}(\text{Fe})$ ötvözet esetén
a) lemez, b) kínai írásjel, c) β fázisból keletkezett π -fázis, d) írásjel szerű π -fázis

A vasban gazdag alumínidek kiválási hőmérséklete, a vastartalomtól függően, előfordulhat a kritikusnál magasabb vastartalom esetében a Al-Si eutektikus fázis kiválása előtt; illetve a kritikusnál alacsonyabb vastartalom esetén utána. A kritikus vas tartalom a szilícium mennyiség függvényében számítható.

A lehülési sebesség nagy hatással van a vastartalmú intermetallikus vegyület fázisok kiválására. A kritikus vastartalom nagy hűlési sebesség esetén nem feltétlenül lesz káros hatással a mechanikai tulajdonságokra. Azonban minél alacsonyabb a lehülési sebesség, kritikus vas tartalom esetében, annál nagyobb az esély a nagyméretű β -lemezkek képződésére. A vas negatív hatását meghatározott arányú mangán hozzáadásával lehet gyengíteni, de ennek hatása nem minden esetben nyilvánvaló.

A vastartalmú intermetallikus vegyület fázisok képződési hőmérséklete Differenciális Termoanalízissel (DTA), vagy Differenciális Páztázó Kalorimetriával (DSC) határozható meg, illetve a termikus analízis alkalmas a magas vastartalmú ötvözetek esetén a vastartalmú intermetallikus vegyület fázisok kiválási hőmérsékletének meghatározására.

AlSiFe ötvözetek esetén a hűlési sebesség, a vastartalom és a szilíciumtartalom nagy hatással van a kialakuló intermetallikus fázisokra, lásd 7. ábra.



7. ábra A hűlési sebesség és a vastartalom (bal) és a hűlési sebesség és a szilíciumtartalom kapcsolata

A vas- és a szilíciumtartalom esetén is van egy ún. kritikus hűlési sáv, amelyben nem csak τ_5 ($\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$), vagy τ_6 ($\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$) fázis, hanem ezek kombinációja is képződik. [11]

3. ÖSSZEFOGLALÁS

A szakirodalmi alapján megállapítható, hogy a termikus analízis egy pontos, egyszerűen kivitelezhető és magas reprodukálhatóságú olvadékvizsgálati módszer, amely ipari és laboratóriumi körülmények között is egyaránt alkalmazható. Segítségével meghatározhatóak a dermedésre jellemző hőmérsékletek és hőmérséklet tartományok, következtethetünk a kialakuló szövetszerkezetre, valamint a kialakuló ötvényhibákra. További fejlesztési lehetőségek lehetnek:

- A vastartalmú intermetallikus vegyületfázisok kiválásának pontos detektálása alacsony vastartalmú Al-Si öntészeti ötvözetek esetében.
- A szívódási hajlam meghatározása magasabb rendű derivált görbék vizsgálatával.
- A szilárd fázis arány, valamint a látenshő meghatározásának pontosítása.
- A szemcsefinomítás hatékonyságának további vizsgálata.
- A mintavételi és mérési körülmények pontosítása.

Irodalmi hivatkozások

- [1] MICHAEL FEIST, 2015: Thermal analysis: basics, applications, and benefit, *ChemTexts*, **2015/8**, p.1-8.
- [2] MILE B. DJURDJEVIC, 2021: Application of thermal analysis in ferrous and non-ferrous foundries, *Metallurgical and Materials Engineering Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES*, **2021, 27/4**
- [3] JOHN E. GRUZLESKI ET AL., 1990: The treatment of liquid aluminum-silicon alloys, p.214-225., USA
- [4] MILE B. DJURDJEVIC ET AL., 2014: Determination of Rigidity point/temperature using thermal analysis method and mechanical technique, *Journal of Alloys and Compounds*, **2014/590 volume**, p.500–506.
- [5] M. MALEKAN ET AL., 2011: Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys, *J Therm Anal Calorim*, **2011/130**, p.453–458.
- [6] BUBENKÓ MARIANNA ET AL., 2019: A szemcsefinomítás hatékonyságának minősítése termikus analízissel, *BKL Kohászat*, **152/1**, p.11-16.
- [7] SAIOA EGUKIZA ET AL., 2015: Study of Strontium Fading in AlSiMg and AlSiMgCu alloy by thermal analysis, *International Journal of Metalcasting*, **Volume 9, Issue 3**, p.43-50.
- [8] MARKO GRZINČIČ ET AL., 2012: Application of the cooling curve analysis in aluminium casting plants, *Vyhne '12 – Productive Operation of a Foundry*, **2012**, Slovakia
- [9] A.A. CANALES ET AL., 2010: Thermal Analysis During Solidification of Cast Al–Si Alloys, *Thermochimica Acta*, **2010/510**, p.82–87.
- [10] JOHN A. TAYLOR, 2012: Iron-containing phases in Al-Si based casting alloys, *Procedia Materials Science*, **2011**, p.19-33.
- [11] ANTON GORNY ET AL., 2013: Evolution of Fe based intermetallic phases in Al–Si hypoeutectic casting alloys Influence of the Si and Fe concentrations and solidification rate, *Journal of Alloys and Compounds*, **2013/577**, p.103–124.