Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Vittorio Cirilli, Carlo Gianoglio

Struttura delle leghe Al-Si composizione eutettica

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **70** (1981), n.3, p. 155–161.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1981_8_70_3_155_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica) SIMAI & UMI
http://www.bdim.eu/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1981.

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Struttura delle leghe* Al–Si *di composizione eutettica.* Nota di VITTORIO CIRILLI (*) e CARLO GIANOGLIO (*), presentata (**) dal Corrisp. V. CIRILLI.

SUMMARY. — The microscopic appearance of eutectic Al–Si alloys depends on their cooling rate. Slow cooling produces a coarse appearance, whereas at high speeds a very fine biphasic mixute containing solid alpha dendritic crystals is formed.

The approximately 18 % Si concentration of this mixture is distinctly higher than the equilibrium eutectic (11.7 %). The possibility that this difference is due to the fact that Al is four times more thermally conductive than Si, while its fusion heat is over four times lower, is discussed.

The addition of small amounts of Na, K or Sr leads to metallographic structures fully analogous with those of the rapidly cooled alloys. These agents employ different mecanisms to destroy the Si crystallization seeds, and so impede their nucleation. This results in subcooling of the liquid equivalent to that caused by sudden cooling.

È noto che l'eutettico della lega Al–Si si mostra al microscopio metallografico con un aspetto largamente influenzato dal variare della velocità di solidificazione della lega fusa. A limitata velocità di raffreddamento si ottiene un eutettico di aspetto grossolano, con cristalli di silicio aghiformi, mentre ad elevata velocità di solidificazione si nota il formarsi di un eutettico molto fine nel quale sono immerse dendriti di soluzione solida α (alluminio contenente disciolte piccole quantità di silicio). La lega sembra cioè comportarsi come ipoeutettica. La composizione eutettica di equilibrio corrisponde al valore dell'11,7 % di silicio; in caso di raffreddamento rapido la composizione eutettica si sposta verso valori più elevati della concentrazione di silicio [1] [2] [3].

La spiegazione comunemente accettata attribuisce lo spostamento dell'eutettico al sottoraffreddamento della lega come indicato in fig. 1. Tale spiegazione può dare ragione di una lieve variazione della composizione che per un sottoraffreddamento contenuto in 10—15° non può superare il due per cento del contenuto di silicio.

Le determinazioni da noi effettuate ad un microscopio munito di integratore della superficie occupata dalle dendriti di soluzione solida α e la determinazione alla microsonda della composizione quantitativa del miscuglio eutettico permettono di calcolare per quest'ultimo una concentrazione di silicio notevolmente più elevata. Ciò dimostra che la spiegazione sopra indicata non è affatto soddisfacente.

(*) Istituto di Chimica Generale e Applicata e di Metallurgia del Politecnico di Torino.

(**) Nella seduta del 14 marzo 1981.

È molto probabile che il comportamento anomalo dell'eutettico Al–Si possa trovare spiegazione nell'elevato calore di solidificazione del silicio: 430 cal/g, che è più di quattro volte superiore a quello dell'alluminio: 95 cal/g. L'alluminio, a sua volta, alla temperatura di solidificazione ha una conduttività termica oltre quattro volte superiore a quella del silicio. Per il Si: 40 W/(m.K) per l'Al: 187 W/(m.K).

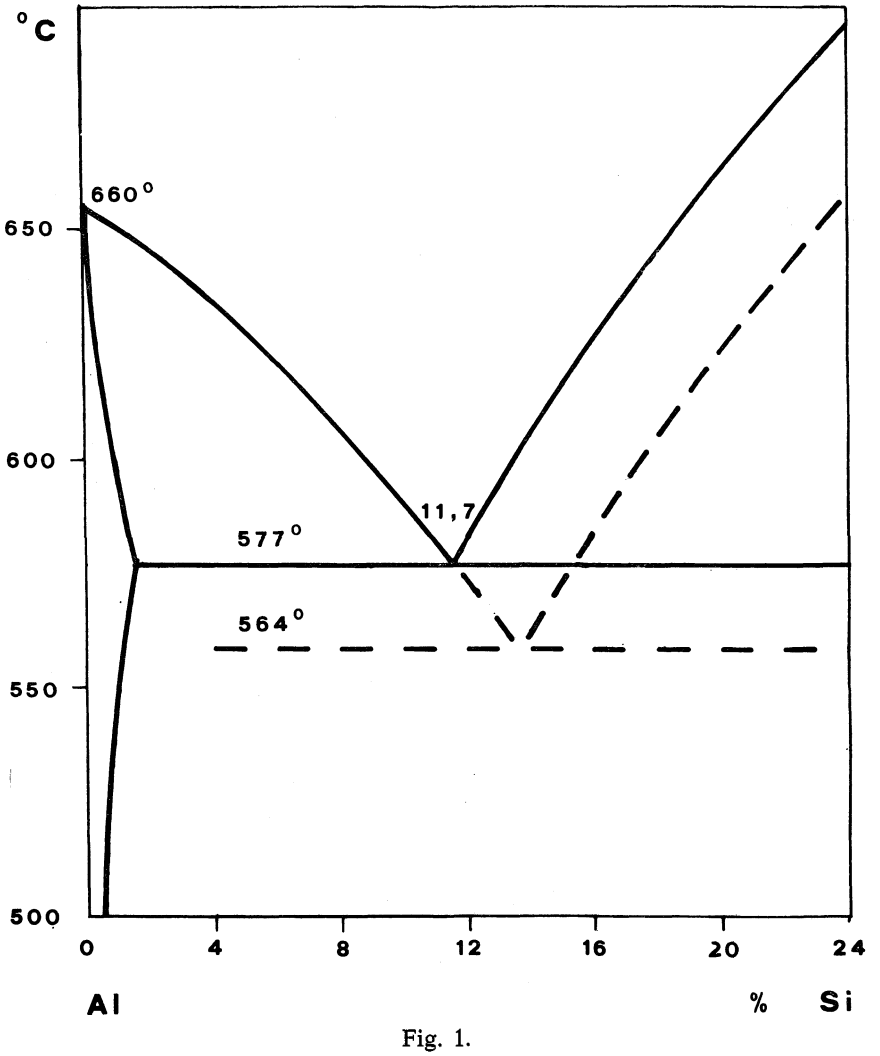


Fig. 1.

In verità parlando della solidificazione di un metallo è opportuno ricordare quali variabili influiscono sul raggio critico. Tale raggio, nel caso di germinazione omogenea, indica la dimensione che il germe di cristallizzazione deve raggiungere perchè l'energia libera messa in giuoco nel passaggio liquido–solido divenga negativa ed il germe sia stabile e quindi capace di accrescimento.

Tale raggio critico è dato dall'espressione:

$$r = \frac{2\,\sigma T_E}{L\Delta T}$$

in cui L è il calore latente di solidificazione, ΔT il sottoraffreddamento, T_E la temperatura di fusione in condizioni di equilibrio, σ l'energia libera interfacciale tra la particella solida ed il liquido che la circonda.

Tale relazione riguarda i metalli puri, e quindi non le leghe delle quali qui ci interessiamo, ma facendo un confronto fra i due componenti del sistema ed ammettendo che il valore di σ non sia molto differente si può trarre l'impressione che l'elevato valore di L del silicio ne renda facile la separazione dal liquido fuso.

L'osservazione sperimentale non si inquadra però affatto con questa tesi e noi riteniamo che si debba invece considerare determinante agli effetti del processo di solidificazione sia il calore di fusione sia anche la maggiore capacità dell'alluminio nel dissipare il calore di solidificazione.

È evidente che il passaggio di un metallo o di una lega dallo stato liquido al solido è reso possibile, e tanto più rapido, quanto più agevolmente viene dissipato il calore di solidificazione. Se ciò non avviene la temperatura del sistema sale nuovamente al valore di equilibrio liquido–solido e la crescita della fase solida viene così impedita. La dissipazione del calore può avvenire attraverso le pareti del contenitore oppure direttamente attraverso il liquido se questo, per un raffreddamento assai rapido, viene portato al disotto della temperatura di equilibrio e reso così capace di dissipare il calore di solidificazione. Si rende in tale modo possibile la crescita della fase solida con una velocità che è proporzionale al sottoraffreddamento [4] [5] [6] [7].

La solidificazione della fase α, che è costituita essenzialmente di alluminio, viene favorita rispetto a quella del silicio dalla minore quantità di calore messo in giuoco e dalla maggiore conduttività termica che ne permette una più rapida dissipazione attraverso le pareti del recipiente oppure nel liquido sottoraffreddato. La Tav. I, fig. 1 si riferisce alla lega al 13 % di silicio fusa e poi colata in un contenitore di rame a pareti spesse, la Tav. I, fig. 2 alla lega raffreddata lentamente.

L'osservazione microscopica mostra che la fase α si separa sotto forma dendritica e ciò è caratteristico dei metalli o delle leghe che vengono raffreddati rapidamente. Tale struttura agevola infatti la dissipazione del calore e la velocità del raffreddamento può essere calcolata sulla base delle distanze tra i rami della dendrite, lo spazio tra i quali viene riempito da un liquido la cui composizione varia con continuità.

La separazione preferenziale del solido α provoca infatti un aumento della concentrazione del silicio ben oltre la composizione eutettica. L'osservazione dell'area occupata dalle dendriti e le osservazioni alla microsonda effettuate su vari campioni di lega portano ad una concentrazione di silicio nel miscuglio bifasico intorno al 18 %.

Il liquido ha quindi raggiunto una condizione di forte sovrassaturazione. Considerando il diagramma di stato si deduce che la curva di liquido del sistema, per una concentrazione di silicio del 18 % dovrebbe trovarsi ad una temperatura di circa 670° e quindi notevolmente superiore a quella del liquido sottoraffreddato, che come già detto, si trova ad una temperatura di 10 ÷ 15° inferiore a quella eutettica di equilibrio: 577°.

Il liquido compreso tra i rami delle dendriti si trova così in condizioni di non equilibrio sia per quanto riguarda la composizione sia per l'elevato sottoraffreddamento. Ciò rende ragione della solidificazione con formazione di una struttura assai fine.

Colando la lega fusa al 18 % di Si in acqua od olio si ottengono granelli che osservati al microscopio si dimostrano formati di un solido bifasico a struttura assai fine nel quale sono assenti sia dendriti di fase α sia cristalli di silicio di deposizione primaria.

L'ipotesi qui indicata per spiegare la formazione delle dendriti α e dell'« eutettico fine » è quindi notevolmente differente da quella proposta da altri e basata sulla possibilità di formazione di un eutettico instabile [3].

* * *

Da circa sessanta anni è entrato nella tecnica delle fonderie di alluminio l'uso di aggiungere alla lega, a base Al–Si, subito prima della colata una piccola quantità di sodio metallico, oppure meno comunemente di potassio. Tale quantità è dell'ordine dello 0,05 ÷ 0,1 % [2] [8] [9].

Tale procedimento, detto di modifica, produce nella lega un marcato processo di affinazione del miscuglio eutettico al quale si accompagna un miglioramento delle caratteristiche meccaniche: carico di rottura, allungamento, resilienza, lavorabilità all'utensile.

Sul meccanismo di azione dell'agente modificante è stato scritto molto, ma si deve dire che una spiegazione che sia riconosciuta valida non è stata ancora fornita. Dell'argomento ci siamo già interessati in note precedenti nelle quali abbiamo proposto una spiegazione sensibilmente differente da quelle da altri enunciate [10].

Si deve innanzitutto rimarcare che l'aspetto microscopico della lega modificata è del tutto analogo a quello della lega raffreddata bruscamente e ciò fa supporre che il processo di modifica non alteri in maniera sostanziale il meccanismo di solidificazione in precedenza prospettato.

È da ricordare che l'agente affinante viene addizionato ad una temperatura che è notevolmente superiore a quella eutettica: 577 °C. Per il sodio la temperatura di addizione è normalmente compresa tra 750° e 800 °C, per il potassio può essere sensibilmente inferiore.

Sia il sodio che il potassio sono praticamente insolubili nell'alluminio solido con il quale non danno origine ad alcun composto; nell'alluminio liquido, alle

temperature che qui interessano, si scioglie solo una piccola quantità di sodio o di potassio. Alle stesse temperature i siliciuri corrispondenti sono completamente dissociati [11] mentre è da ritenere improbabile che, per i normali quantitativi di sodio aggiunti, sia possibile la formazione del composto Na Al Si.

La temperatura di ebollizione del sodio è di 880 °C ed alla temperatura di 800 °C esso ha una tensione di vapore di 300 mm di mercurio che gli consente di evaporare rapidamente. Come conseguenza nella lega solida il quantitativo di sodio rimanente è una frazione piccolissima di quello addizionato.

Il sodio possiede un elevato calore di vaporizzazione, circa 1100 cal/g, e ciò permette di avanzare l'ipotesi che nel procedimento di modifica il sodio liquido disperso evapori rapidamente provocando bruschi raffreddamenti localizzati [10]. Si tratta naturalmente di condizioni di non equilibrio a seguito delle quali si ha separazione di fase solida. Per quanto detto in precedenza circa la differenza del calore di fusione e della conduttività termica tra alluminio e silicio è evidentemente l'alluminio che può solidificare più facilmente. Tale solidificazione sarà agevolata dalla presenza di germi di cristallizzazione preesistenti che verranno inglobati.

Come già detto la curva di analisi termica di una lega Al–Si mostra un arresto alla temperatura eutettica di 577 °C; al raffreddamento per la lega modificata con sodio la temperatura eutettica diminuisce di $10 \div 15$ °C.

Questo sottoraffreddamento è evidentemente causato da una difficile nucleazione del silicio come conseguenza della mancanza dei germi di cristallizzazione inglobati dall'alluminio secondo il meccanismo sopra descritto.

Il processo di solidificazione procederà poi come per il caso nel quale il sottoraffreddamento è stato provocato da una diminuzione molto rapida della temperatura.

A conferma di quanto detto si osserva, molto di frequente, che le dendriti di fase α ospitano al loro interno cristalli di silicio spesso anch'essi sotto forma dendritica (Tav. II, fig. 1). Ciò lascia supporre che i germi di cristallizzazione siano in gran parte costituiti di minuti cristalli di silicio i quali si sono poi accresciuti all'interno della dendrite approfittando sia della conduttività termica dell'alluminio sia della solubilità allo stato solido che questo mostra verso il silicio.

Che l'azione del sodio sia legata ad un'azione puramente fisica che non induce alcuna alterazione di carattere chimico è dimostrato dal fatto che se nella lega fusa viene fatto fluire vapore di sodio, saturo alla stessa temperatura della lega e trascinato da una leggera corrente di argo, la struttura metallografica del solido non mostra alcun effetto di affinazione.

Se come agente affinante viene, al posto del sodio, addizionato potassio il ragionamento è perfettamente analogo e la minore temperatura alla quale deve essere effettuta l'aggiunta è giustificata dalla più bassa temperatura di ebollizione: 760 °C.

L'aggiunta del sodio o del potassio provoca la separazione di alluminio allo stato solido e ciò spiega la diminuzione della fluidità della lega comunemente osservata in fonderia.

Da quanto sopra si deduce anche che l'efficacia del trattamento di modifica è limitato ad un tempo di pochi minuti.

* * *

Da pochi anni è divenuto frequente l'uso dello stronzio [12] in genere sotto forma di lega Al–Si–Sr oppure Al–Sr, come agente modificante. Tale aggiunta, che porta a strutture metallografiche del tutto analoghe a quelle ottenute con il sodio o con il potassio, presenta il vantaggio di una persistenza dell'effetto di durata notevolmente maggiore.

Il meccanismo d'azione dello stronzio evidentemente non può essere analogo a quello del sodio, lo stronzio infatti fonde a 769 °C e bolle a 1384 °C.

Nel sistema Si–Sr è possibile la formazione di tre composti: Sr_2Si, SrSi, $SrSi_2$; il primo di questi fonde incongruente mentre gli altri due fondono congruenti verso 1100 °C.

Di rilievo è il fatto che questi due siliciuri di stronzio possiedono un calore di formazione particolarmente elevato: 113 kcal/mol per il composto SrSi e 147 kcal/mol per il composto $SrSi_2$ [13].

Questi valori del calore di formazione fanno ritenere possibile che alle concentrazioni alle quali viene addizionato lo stronzio: 0,01 % ÷ 0,05 % sia possibile, nella lega fusa, la formazione di siliciuri ma solo quando sia molto elevata l'attività del silicio e cioè solo quando esso si trova allo stato solido come accade quando esso funziona da germe di cristallizzazione.

Il silicio disciolto nel liquido avrebbe invece un'attività insufficiente a provocare la formazione del composto.

L'osservazione al microscopio della lega modificata con quantitativi normali di stronzio non permette di accertare con sicurezza la presenza di cristalli di siliciuro di stronzio. Se il quantitativo di agente modificante viene portato a valori attorno all'1 % si osserva facilmente la formazione di cristalli nettamente birifrangenti (Tav. II, fig. 2). L'analisi chimica effettuata a mezzo della microsonda permette di determinare la composizione; questa corrisponde con sicurezza alla formula SrSi. Tale siliciuro possiede una struttura ortorombica [14].

È di rilievo che nella lega modificata allo stronzio sono molto rare le inclusioni di cristalli di silicio all'interno delle cristallizzazioni dendritiche di tipo α.

Le inclusioni di silicio sono invece ben visibili e molto frequenti nel caso che la modifica sia stata effettuata con il sodio. Questa differenza di comportamento dell'agente modificante si inquadra perfettamente con il meccanismo di azione che è stato da noi prospettato e che indica nello stronzio un elemento capace di distruggere i germi di cristallizzazione del silicio.

Da notare anche che la modifica allo stronzio, se effettuata entro limiti corretti di composizione, non altera in alcun modo la fluidità della lega.

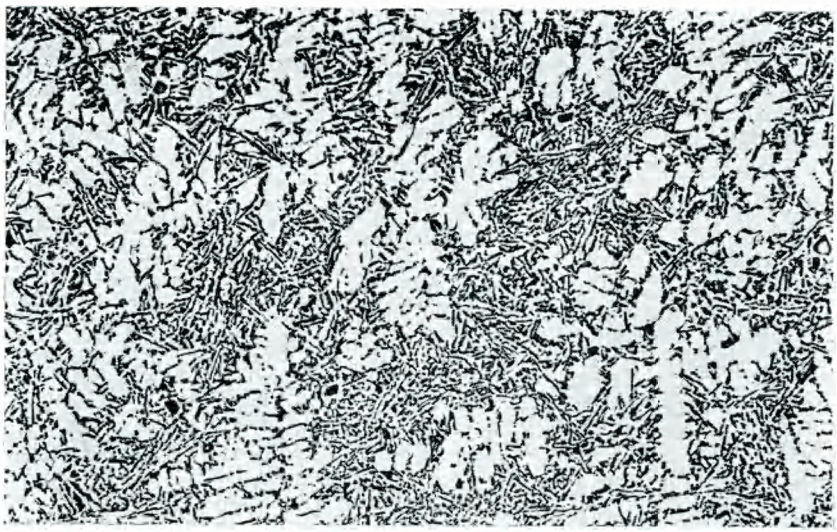


Fig. 1. – Lega Al–Si 13 raffreddata in una forma di rame. Attacco HF 3 % (300×).

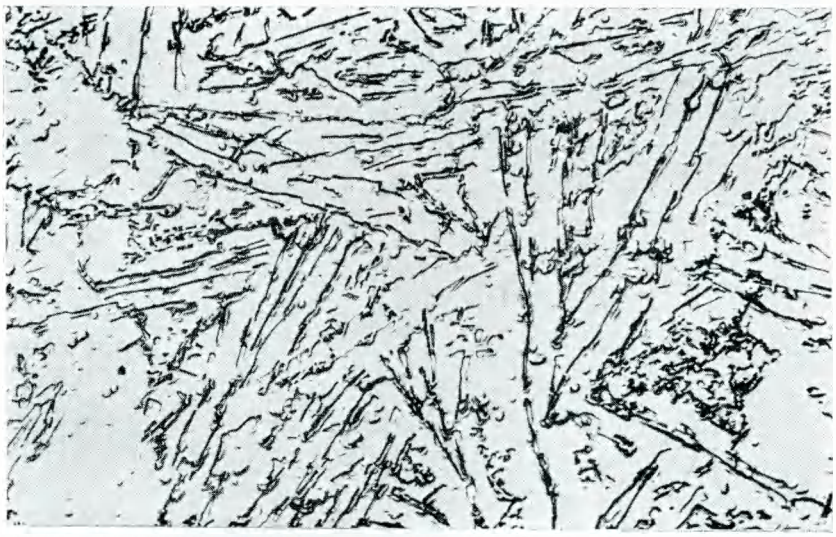


Fig. 2. – Lega Al–Si 13 raffreddata lentamente. Attacco HF 3 % (300×).

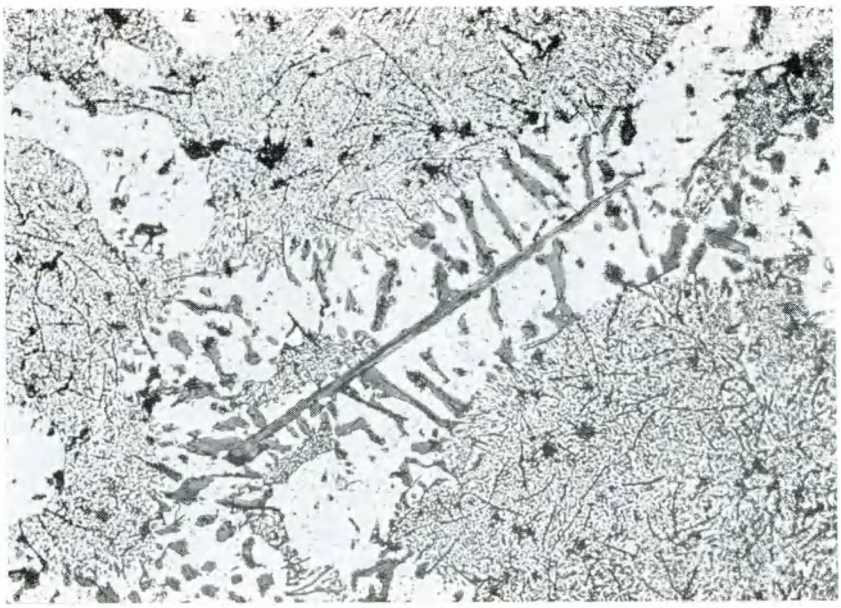


Fig. 1. – Lega Al–Si 13 modificata con sodio. Attacco HF 13 % (600×).

Fig. 2. – Lega Al–Si 18 modificata con 1% di stronzio. Senza attacco (100×).

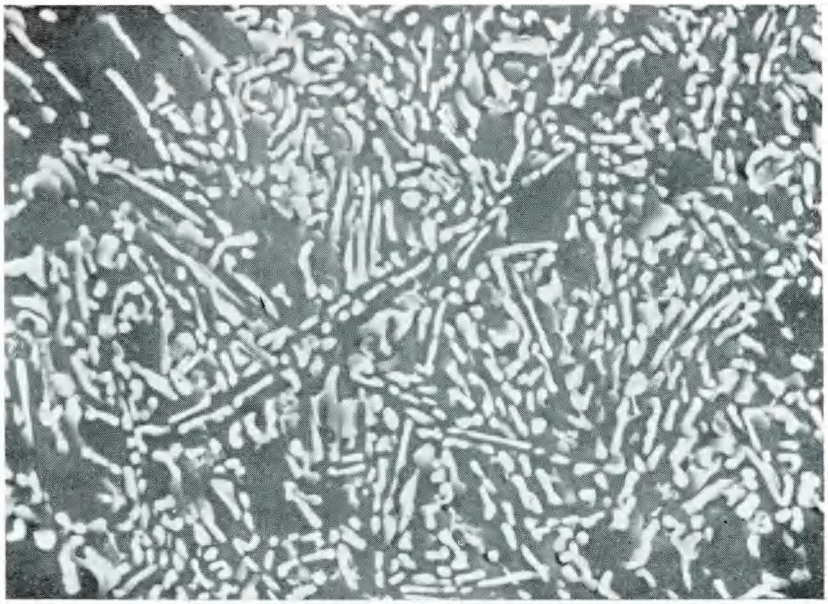


Fig. 1. – Eutettico della lega Al–Si 13 raffreddata in una forma di rame. Attacco HF 3 % (3000×).

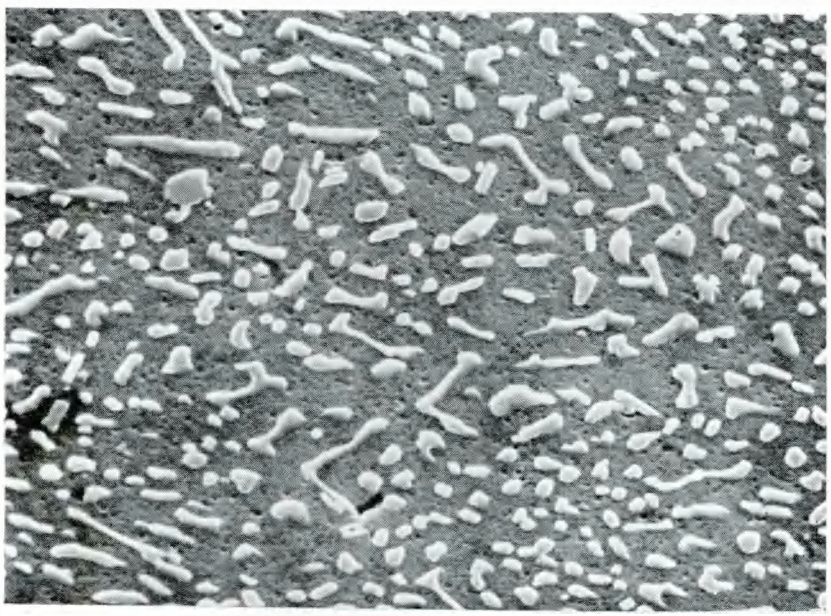
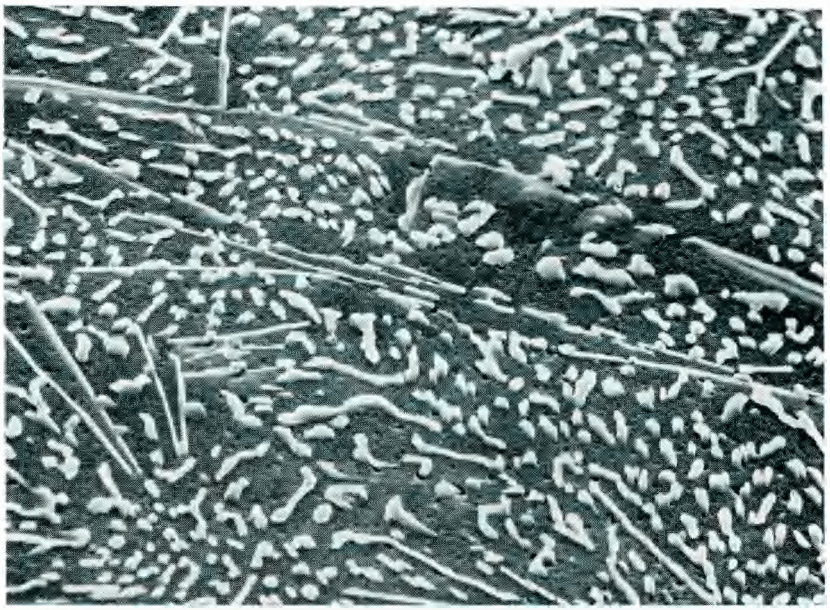


Fig. 2. – Eutettico della lega Al–Si 13 modificata con stronzio. Attacco HF 3 % (3000×).



Eutettico della lega Al–Si 13 modificata con stronzio e raffreddata in olio. Attacco HF 3 % (3000×).

* * *

Se si osserva al microscopio, con ingrandimento sufficiente, l'eutettico fine ottenuto con un raffreddamento rapido della lega fusa si nota che il silicio ha di frequente aspetto aghiforme (Tav. III, fig. 1). Nelle leghe ottenute con la modifica, sia con il sodio che con lo stronzio, il silicio ha più comunemente aspetto globulare (Tav. III, fig. 2).

Il raffreddamento rapido sembra quindi non condurre ad una struttura del tutto analoga a quella ottenuta con la modifica.

Questa osservazione non deve assolutamente portare a conclusioni in contrasto con quanto scritto nelle righe precedenti.

Le leghe modificate realizzano infatti un passaggio liquido–solido in condizioni normali di velocità di raffreddamento e ciò permette la separazione del silicio da un liquido a temperatura uniforme in ogni punto. Il raffreddamento rapido provoca invece il formarsi di gradienti di temperatura che possono condurre ad accrescimenti irregolari dei cristalli. Nella Tav. IV, che si riferisce ad una lega modificata e poi raffreddata bruscamente, si osserva infatti che il silicio si presenta sotto forma aghiforme.

BIBLIOGRAFIA

[1] – A. DE SY e J. VIDTS (1968) – *Traitè de metallurgie structural.* 2ª edizione, « N. J. C. J. Gand », Dunod Parigi.

[2] – R. W. SMITH (1968) – *Modification of Aluminum–Silicon Alloys*, « The Iron–Steel Institute », Londra.

[3] – W. KURZ e D. J. FISCHER (1979) – « International Metals Reviews », *24*, 177.

[4] – G. TAMMANN (1923) – « Aggregat Zustande », 2ª edizione. Lipsia L. Voss. (1932) – « Lehrbuch der Metallkunde » – 4ª edizione, L. Voss.

[5] – U. M. MARTIUS (1954) – « Progress in Metal Physics », 5° volume, Londra. Pergamon Press.

[6] – B. CHALMERS (1964) – *Principles of Solidification*, New York. J. Wiley.

[7] – M. C. FLEMINGS (1974) – *Solidification Processing*, New York. Mc Graw–Hill.

[8] – C. PANSERI (1940) – *L'alluminio e le sue leghe*, Milano. V. Hoepli.

[9] – F. FOMMEI (1977) – *Alluminio*, p. 121.

[10] – V. CIRILLI e F. ABBATTISTA (1978) – « Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino », Vol. 112, p. 143 (1979) – « La Fonderia Italiana », n. 1.

[11] – R. SCHÄFER e W. KLEMM (1961) – « Z. anorg. Chem », *312*, 214.

[12] – A. BORELLA (1979) – *Alluminio*, p. 86.

[13] – L. KÖHLER e W. SCHUFF (1932) – « Z. anorg. Chem », *209*, 33/59.

[14] – G. ROKTÄSCHEL e A. WEISS (1962) – « Z. anorg. Chem », *316*, 231.