

# Metodi di neutralizzazione del Fe in leghe Al-Si da fonderia

G. Timelli, E. Fiorese

*In questo lavoro sono sistematicamente presentate le diverse tecniche utilizzate per neutralizzare gli effetti deleteri prodotti dal Fe in leghe Al-Si da fonderia. Partendo dalle tecniche tradizionali di alligazione, vengono prese in considerazione le aggiunte di elementi quali Mn, Co, Be, Cr e K, i quali risultano efficaci nello stabilizzare la precipitazione di una fase  $\alpha$  poligonale, o a scrittura cinese, con minor effetto infragilente rispetto alle lamelle di fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi. L'utilizzo di metodi di neutralizzazione alternativi, senza cioè l'aggiunta di elementi alliganti, in particolare i trattamenti termici di non-equilibrio e il surriscaldamento del bagno liquido prima della colata, sembrano mostrare buoni risultati nella dissoluzione e frammentazione della fase  $\beta$ . Tali metodologie vengono descritte in termini di impatto sulle caratteristiche microstrutturali, difettologiche e meccaniche del materiale.*

**PAROLE CHIAVE:** alluminio e leghe, intermetallici, solidificazione, fonderia, difettologia, metallografia, simulazione numerica

## INTRODUZIONE

Il ferro è sempre presente come impurezza nelle leghe commerciali d'alluminio. In particolare, in leghe Al-Si da fonderia, il ferro può formare dei composti intermetallici fragili e deleteri per le proprietà meccaniche di un componente. A differenza di altri elementi, come il Mg, il Fe è difficilmente rimovibile dall'alluminio fuso mediante trattamenti convenzionali di fonderia, e apparentemente la diluizione sembra essere l'unico metodo pratico per ridurne il contenuto.

Al contrario, per ridurre la tendenza ai fenomeni di metallizzazione, le leghe d'alluminio per processi di pressocolata contengono livelli più elevati di Fe (dell'ordine dell'1%<sub>pond</sub>) rispetto alle altre leghe d'alluminio da fonderia [1,2]. Vengono perciò utilizzate leghe secondarie, che normalmente presentano un tenore di Fe più elevato rispetto a leghe d'alluminio primarie. Poiché, infatti, la composizione eutettica del sistema Al-Si-Fe si ottiene con un tenore di Fe in lega dello 0,8%, quando il contenuto Fe è superiore a questo livello, il metallo fuso ha poca o nessuna tendenza a metallizzare o dissolvere le parti in acciaio dello stampo [3]; viene, inoltre, favorita la resistenza meccanica a caldo del getto, facilitandone quindi l'estrazione dallo stampo, e viene ridotta la criccabilità a caldo ("hot tearing") [4].

Il problema relativo alla contaminazione del ferro nelle leghe d'alluminio è di grande interesse economico, in quanto, l'85% di tutte le leghe da fonderia è prodotto a partire da rottami, il tasso di riciclaggio è in continuo aumento (superiore al 72%) e il ciclo di vita medio dei componenti in alluminio è relativamente breve (circa 14 anni) [5]. Negli ultimi anni, perciò, la tendenza crescente all'utilizzo di alluminio secondario, volta a ridurre i costi di produzione, ha aumentato il livello di Fe presente nelle leghe anche fino al 2%, a causa del tenore crescente di Fe nel ciclo dei rottami.

Lo scopo di questa trattazione è, dunque, analizzare gli effetti

del Fe sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche delle leghe d'alluminio Al-Si da fonderia e proporre una panoramica dei metodi di neutralizzazione di questo elemento.

## EFFETTO DEL FE SU MICROSTRUTTURA E PROPRIETÀ MECCANICHE

Il Fe presenta un'elevata solubilità nell'Al liquido, mentre allo stato solido quest'ultima è inferiore allo 0,05%<sub>pond</sub>, con il risultato che gran parte del Fe è presente sotto forma di fasi intermetalliche. Diverse tipologie di composti ricchi in Fe si possono formare nelle leghe Al-Si da fonderia, come le fasi  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi,  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> e  $\alpha'$ -Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Si [6].

La fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi è stabile in condizioni di equilibrio (velocità di solidificazione <20°C/s), mentre la fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> è metastabile, cioè cristallizza a elevate velocità di raffreddamento e/o in seguito a surriscaldamento del bagno liquido. Mentre le fasi  $\alpha$  e  $\alpha'$  hanno una struttura cristallina cubica ed esagonale rispettivamente, e una morfologia compatta, la fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi mostra un reticolo monoclinico e una morfologia lamellare (Figura 1a), che appare come un "aghetto" nelle sezioni metallografiche (Figura 1b) [7-9]. Su ciascuna lamella, poi, ne possono crescere molte altre, originando una rete complessa e interconnessa [8]. Proprio a causa di questa struttura, che induce un effetto di concentrazione delle tensioni, la fase  $\beta$  è sicuramente la più deleteria tra le possibili fasi intermetalliche ricche in Fe. In generale, maggiori sono le dimensioni delle lamelle  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi e maggiori saranno gli effetti negativi sulle proprietà della lega.

In Figura 1, le lamelle  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi di dimensioni maggiori costituiscono una fase proeutettica, mentre quelle di dimensioni inferiori si formano in concomitanza con la struttura eutettica Al-Si. Quindi, un aspetto da considerare è l'istante temporale in cui le diverse fasi ricche in Fe si formano, poiché questo ne caratterizzerà le dimensioni finali [8,9,10].

La Figura 2 mostra la curva di solidificazione di una lega A380 contenente l'1% di Fe, e la corrispondente derivata prima (dT/dt), dove sono indicati gli istanti di precipitazione delle diverse fasi. Le fasi ricche in Fe che si formano prima della solidificazione del network dendritico  $\alpha$ -Al, direttamente cioè nel bagno liquido o in concomitanza con la fase  $\alpha$ -Al primaria, tendono a crescere

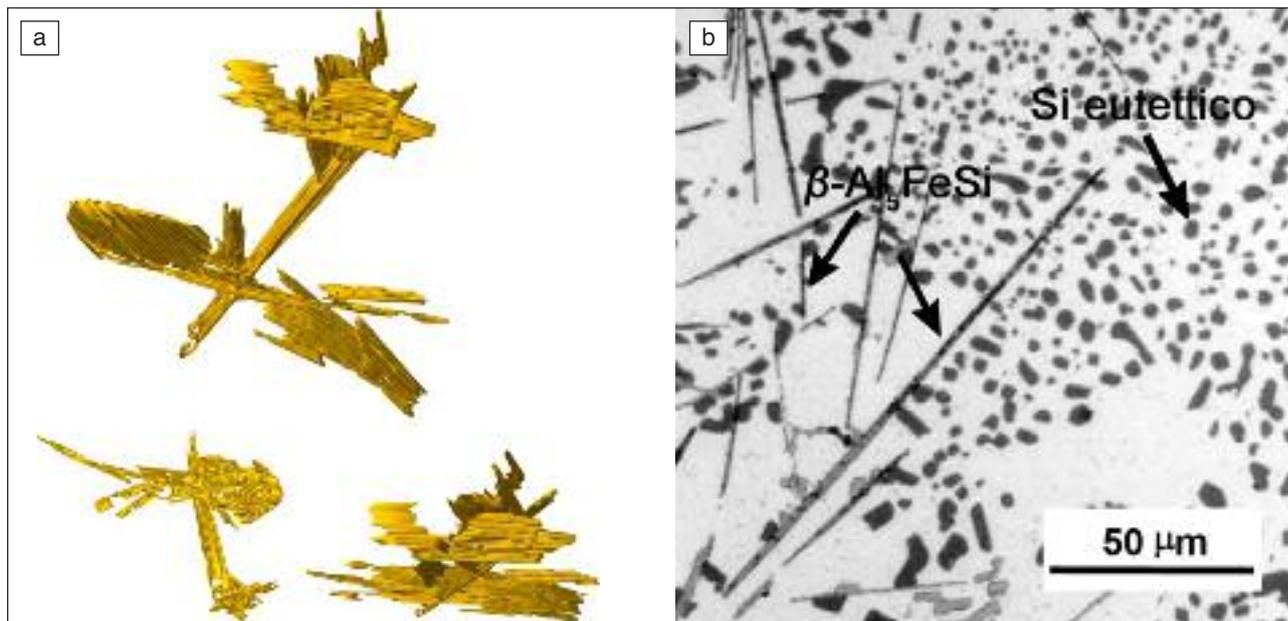
G. Timelli, E. Fiorese

Università di Padova,

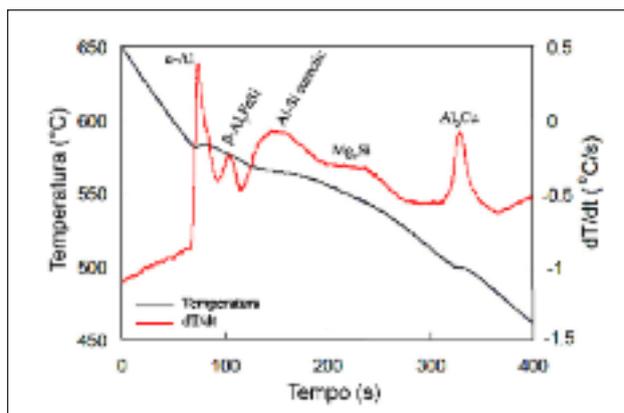
Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali - DTG,

Stradella S. Nicola, 3 I-36100 Vicenza, Italia

e-mail: timelli@gest.unipd.it, elena.fiorese@hotmail.it



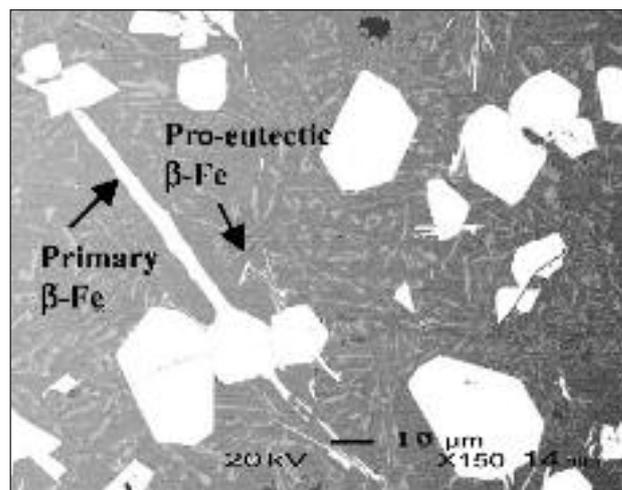
**FIG. 1** (a) Ricostruzione tridimensionale di un gruppo di lamelle  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  con tre differenti orientazioni [8]; (b) microstruttura di una sezione metallografica di una lega A319(Fe) con indicati gli “aghi” di fase  $\beta$  [9].  
 (a) Three-dimensional reconstruction of  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  platelets with three different orientations [8]; (b) microstructure of an A319 (Fe) alloy, where the  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  platelets are indicated [9].



**FIG. 2** Curva di raffreddamento e derivata prima ( $dT/dt$ ) di una lega A380(1%Fe) con evidenziati i picchi di precipitazione delle diverse fasi [9].  
 Cooling curve and rate of cooling curve ( $dT/dt$ ) of an A380(1 wt.% Fe) alloy, where the peaks of the different phases are labelled [9].

maggiormente di quelle che si formano temporalmente più tardi, nell'intervallo di solidificazione eutettica, quando i canali interdendritici ne bloccano l'accrescimento [10]. Queste considerazioni generali sono però influenzate sia dalla concentrazione degli elementi in lega che dalla velocità di solidificazione. Si è osservato che in leghe A356 con tenori di Fe inferiori allo 0.3%, la fase  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  tende a formarsi a basse temperature durante una reazione eutettica ternaria, mentre già per valori di Fe dello 0.7%, la fase  $\beta$  precipita principalmente prima della reazione eutettica, sotto forma di lamelle grossolane, come evidenziato in Figura 1b [10]. L'ulteriore aumento del tenore di Fe, oltre a incrementare la dimensione delle particelle, può sfociare anche nella precipitazione di fasi primarie (*sludge*), formatesi cioè direttamente nel bagno liquido, le quali, avendo un peso specifico superiore all'alluminio liquido, sedimentano

lentamente sul fondo del forno (Figura 3) [11-13]. La formazione dello “*sludge*” non solo altera la composizione chimica della lega, favorendo il fenomeno della metallizzazione in seguito alla riduzione del Fe disponibile nel bagno liquido, ma nel tempo diminuisce anche la capacità del forno fusorio. All'aumentare del tenore di Fe in lega, l'incremento indotto sulla precipitazione di fase primaria  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  compromette la fluidità della lega stessa (Figura 4a) [14,15]. Questo aspetto è tanto più deleterio quanto più bassa è la temperatura di colata e maggiore il tempo di mantenimento del metallo liquido in forno o in siviera (Figura 4b). La presenza di *sludge* sotto forma di punti duri ha un effetto negativo anche sulla lavorabilità alle macchine utensili, che si tra-



**FIG. 3** Micrografia SEM di una lega A360(1%Fe) dove sono indicate le particelle  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  primarie e proeutettiche [11].  
 SEM micrograph of an A360(1 wt.% Fe) alloy, where the primary and proeutectic  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  particles are indicated [11].

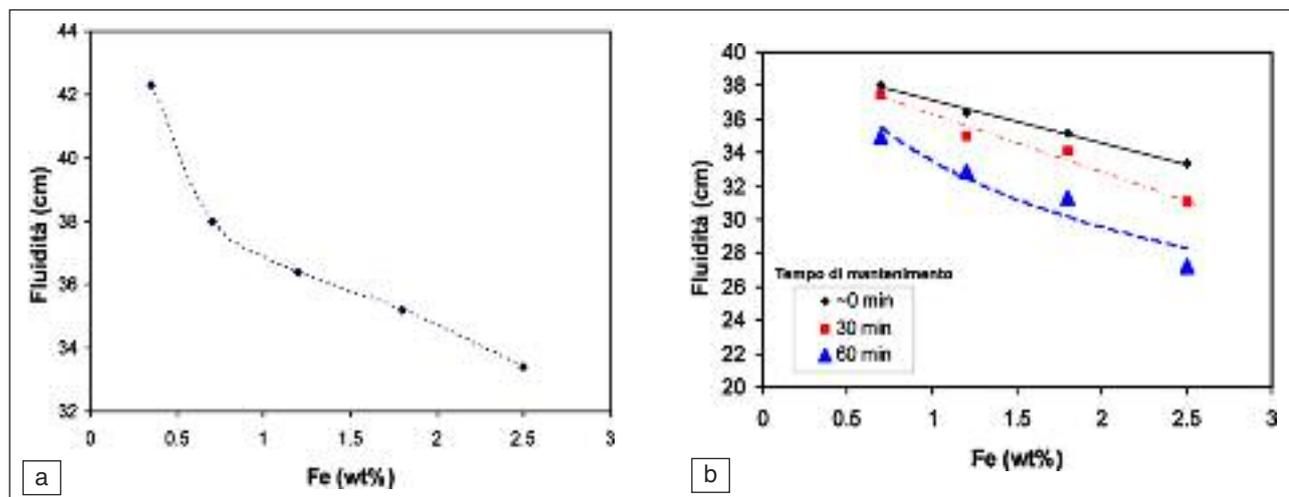


FIG. 4 (a) Influenza del tenore di Fe e (b) del tempo di mantenimento del metallo liquido in forno sulla fluidità di una lega A413 alla temperatura di colata di 670°C [14].

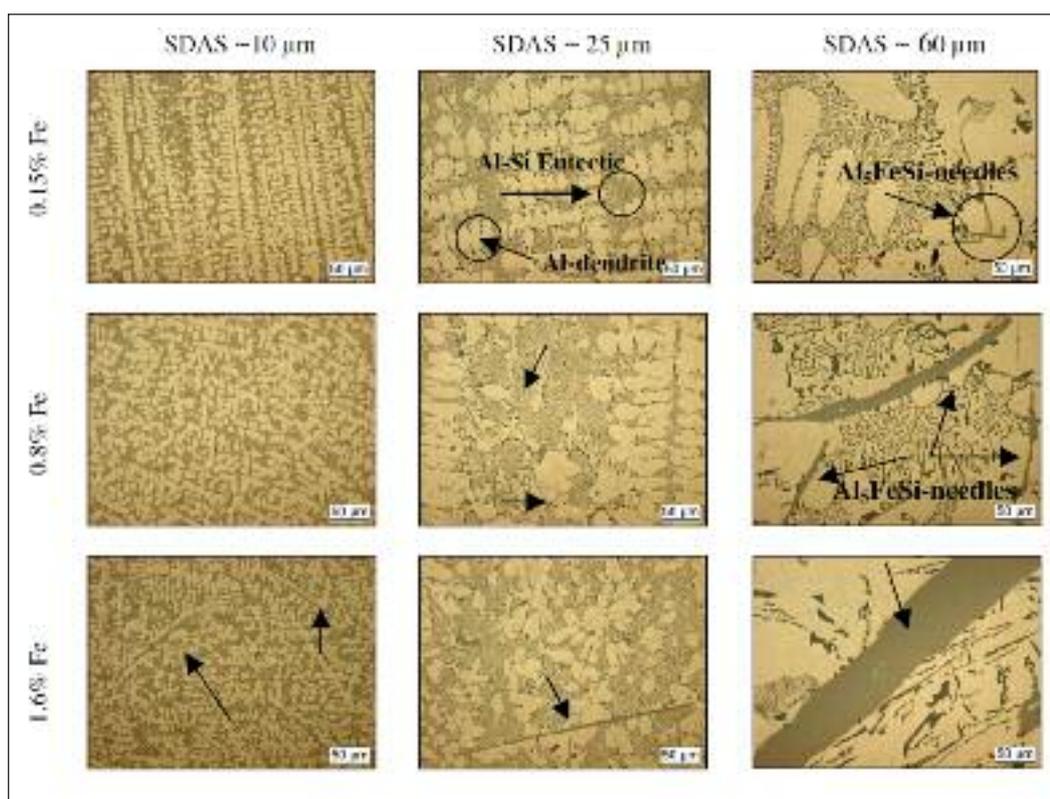
(a) Effects of the Fe content and (b) holding time on the fluidity of an A413 alloy evaluated at 670°C [14].

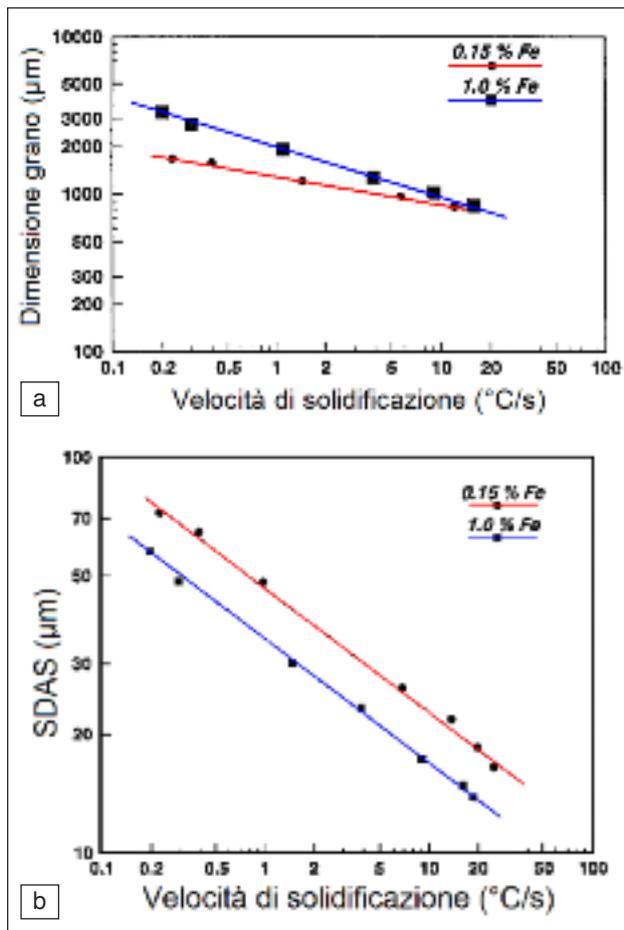
duce in un incremento della potenza e delle forze di taglio necessarie [16]. Si è osservato che in una lega A396(Fe) la presenza di fasi primarie può ridurre la vita dell'utensile anche del 50% [16]. Appare evidente poi come la presenza di fasi primarie ricche in Fe all'interno della cavità dello stampo possa compromettere le proprietà meccaniche e fisiche del componente finito. In controtendenza a quanto detto, Cao et al. [17] hanno invece dimostrato come il fenomeno della sedimentazione e separazione di fasi primarie ricche in Fe dal metallo fuso migliori la qualità metallurgica di leghe d'alluminio A360. L'idea alla base è la rimozione dei film di ossido dal bagno liquido grazie alla precipitazione dello *sludge* sugli ossidi stessi, i quali sedimentano sotto il peso delle particelle primarie. Una velocità di solidificazione ridotta aumenta il rischio di for-

mazione di particelle  $\beta$ -Al<sub>3</sub>FeSi di grosse dimensioni, dato l'elevato tempo a disposizione per l'accrescimento. In leghe Al-Si con condizioni estreme di raffreddamento molto ridotte e/o tenori di Fe elevati, la fase  $\beta$  può raggiungere dimensioni di due o più millimetri. Tuttavia, nei normali processi di fonderia con livelli moderati di Fe, queste fasi intermetalliche raggiungono generalmente dimensioni nell'intervallo di 50-500  $\mu$ m. Nei getti ottenuti con velocità di solidificazione molto elevate (es. processi di prescolata) e livelli di Fe contenuti, le particelle  $\beta$  presentano dimensioni ancora inferiori, 10-50  $\mu$ m. Gli effetti del tenore di Fe in lega e della velocità di solidificazione, espressa come valore della spaziatura dendritica secondaria (SDAS), sulla microstruttura di una lega A380 sono visibili in Figura 5 [18]. Per quanto riguarda il grano cristallino, questo diventa più gros-

FIG. 5 Microstrutture di una lega A380 al variare del tenore di Fe e della velocità di solidificazione espressa come valore dello SDAS [18].

Microstructures of an A380 alloy with different Fe content and solidified at different cooling rates, here identified as SDAS values [18].



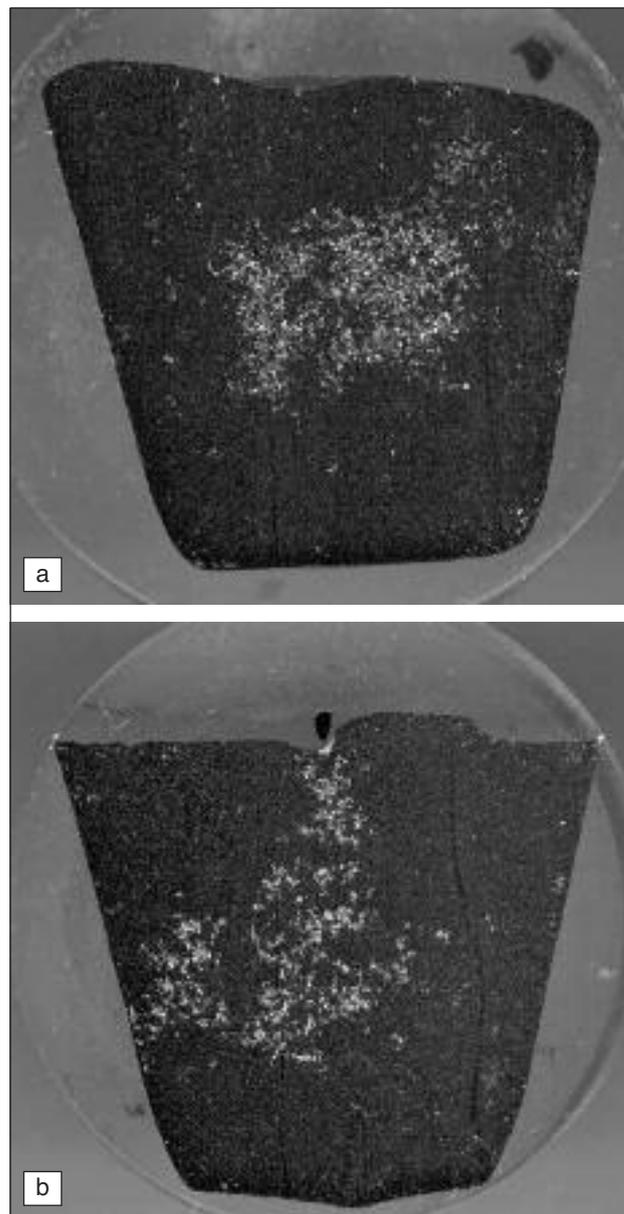


**FIG. 6** (a) Dimensione media del grano e (b) dello SDAS al variare della velocità di solidificazione e del tenore di Fe in una lega A319 [6].

(a) Average grain size and (b) SDAS values as functions of cooling rate and Fe content in A319 alloy [6].

solano all'aumentare del contenuto di Fe in lega, indipendentemente dalla velocità di raffreddamento, anche se questa tendenza è più marcata a basse velocità di solidificazione (Figura 6a). I motivi di questo comportamento sono da ricondursi a una inibizione dei siti di nucleazione da parte del Fe e, quindi, a una maggior entità del fenomeno della recalescenza durante i primi istanti di solidificazione della lega [6]. Viene, perciò, incentivato l'accrescimento piuttosto che la nucleazione, con il conseguente aumento della dimensione media del grano.

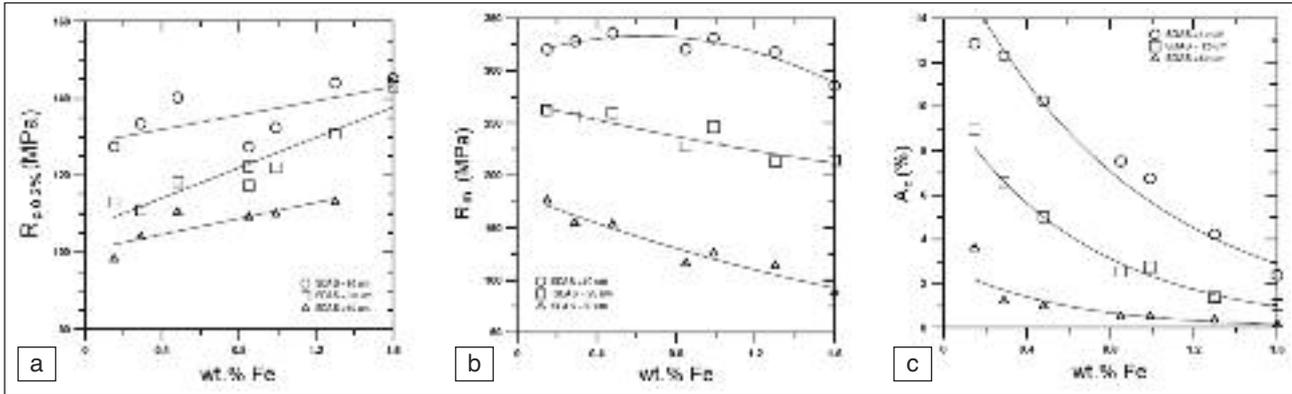
Si è osservato come il Fe intervenga sulla scala microstrutturale di una lega d'alluminio. In particolare, con l'incremento del contenuto di Fe, diminuisce il valore dello SDAS, indipendentemente dalla velocità di raffreddamento (Figura 6b). La ragione per cui lo SDAS è maggiore quando la concentrazione di Fe è bassa, va ricercata nel maggior accrescimento isoteramico delle dendriti  $\alpha$ -Al durante la reazione eutettica Al-Si. Con l'aumento del contenuto di Fe, incrementano sia la percentuale in volume che la dimensione delle lamelle proeutettiche  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, che fungono da siti preferenziali di nucleazione per il Si eutettico. Quando il contenuto di Fe è elevato (~1%pond) ed esistono più siti di nucleazione per il Si eutettico, il tempo necessario affinché si completi la reazione eutettica è inferiore, e quindi l'accrescimento isoteramico dei bracci secondari delle dendriti è limitato. Quando invece la concentrazione di Fe è limitata (0.15%pond), la reazione eutettica si svilupperà in tempi maggiori, con una con-



**FIG. 7** Sezioni di campioni in lega A356 contenenti lo (a) 0.3 e (b) 0.7%pond di Fe [10].

Sectioned surfaces of A356 alloy castings with different Fe content: (a) 0.3 and (b) 0.7 wt.% Fe [10].

seguente crescita isoteramica delle dendriti  $\alpha$ -Al [6]. Recentemente, l'effetto del Fe sulla "castability" delle leghe Al-Si è stato oggetto di studio da parte di Taylor [19] e Mbuya et al. [15]. È noto che il Fe è potenzialmente deleterio per la castability delle leghe da fonderia, in quanto aumenta la tendenza a formare porosità. A tal proposito, sono state proposte due teorie. La prima prevede che le particelle  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi fungano da siti di nucleazione per le porosità [20], ma in realtà la presenza di porosità in prossimità di lamelle di fase  $\beta$  è solo una coincidenza, non causa ed effetto [21]. Piuttosto, la presenza di porosità è da ricondursi alle lamelle  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi che ostacolano il flusso di metallo liquido attraverso i canali interdendritici riducendone la permeabilità e favorendo così la formazione di porosità da ritiro [10]. In Figura 7a, si osserva come in una provetta di analisi termica, colata con lega A356(0.3%Fe), le porosità siano localizzate nella zona centrale che solidifica per ultima, quando l'alimentazione di metallo liquido risulta difficile. In questo caso, le po-



**FIG. 8** (a) Tensione di snervamento, (b) carico di rottura e (c) allungamento a rottura per una lega A380 al variare del tenore di Fe e della velocità di solidificazione espressa come valore dello SDAS [18].

(a) YS, (b) UTS and (c) elongation to fracture of an A380 alloy as a function of the Fe level and the cooling rate, here indicated as SDAS values [18].

rosità sono da attribuirsi alla formazione di una fase  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$  sviluppatasi da una reazione eutettica ternaria con il Si. Portando il tenore di Fe a 0.7%, la percentuale di porosità aumenta anche se distribuita su un'area maggiore (Figura 7b). Questo fatto è dovuto alla precipitazione della fase  $\beta$  proeutettica, che ostruisce da subito i canali interdendritici bloccando l'alimentazione di liquido.

Il deterioramento della *castability* sembra essere legato anche all'interazione esistente tra il Fe e lo sviluppo della struttura eutettica Al-Si. Dinnis et al. [21] hanno osservato che l'incremento del livello di Fe in lega provoca una riduzione dei siti di nucleazione dell'eutettico, cosicché si formano poche celle eutettiche e di dimensione elevata. Queste celle insieme alle lamelle  $\beta$  proeutettiche riducono la permeabilità e portano a un incremento delle porosità.

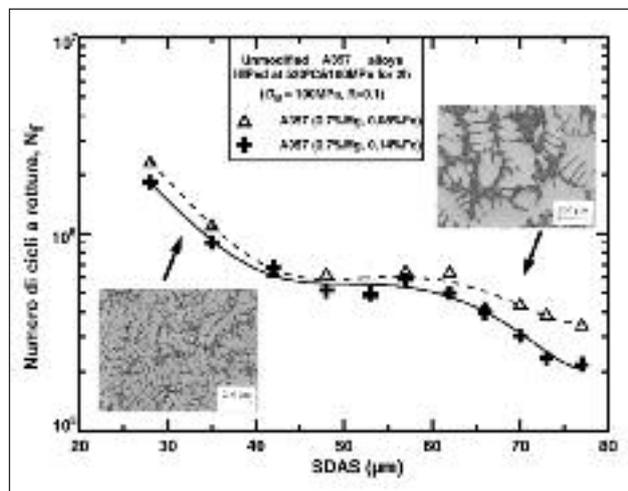
Per quanto riguarda le proprietà meccaniche statiche, recentemente Seifeddine et al. [18] hanno condotto uno studio sistematico sull'effetto combinato della velocità di solidificazione e del tenore di Fe in una lega A380. In Figura 8 si osserva come aumentando il contenuto di Fe vi sia in generale un deterioramento dell'allungamento ( $A_f$ ) e del carico a rottura ( $R_m$ ), e un incremento del carico di snervamento ( $R_{p0.2\%}$ ). In realtà, ad elevate velocità di raffreddamento (SDAS  $\sim 10 \mu\text{m}$ ), il carico di rottura comincia a degenerare con tenori di Fe superiori allo 0.6%. Prima di questo valore, si nota un lieve miglioramento del carico di rottura, dovuto alla microstruttura nel complesso fine.

Un'elevata velocità di solidificazione comporta un incremento della frazione di  $\alpha$ -Al e una struttura eutettica Al-Si più fine. La densità e le dimensioni della fase  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$  aumentano all'aumentare del tempo di solidificazione. Ma et al. [22] hanno però osservato come oltre una certa lunghezza delle particelle  $\beta$ , il deterioramento del carico e dell'allungamento a rottura è meno evidente; in particolare tale soglia è  $\sim 70$  e  $\sim 100 \mu\text{m}$  in leghe A356.2 e A319.2 rispettivamente.

A basse velocità di solidificazione e a limitato contenuto di Fe in lega, la duttilità del materiale è controllata principalmente dalla struttura eutettica [23]. Anche la durezza, come lo snervamento, aumenta al crescere della concentrazione di Fe dato che la fase  $\beta$  presenta una microdurezza elevata ( $\sim 650 \text{HV}$ ).

Allo stesso modo, la tenacità dinamica è influenzata dalla presenza di Fe in lega. Dons et al. [24] hanno valutato un aumento della fragilità di una lega A356 incrementando il tenore di Fe da 0.05 a 0.5%, stimabile in una riduzione della resilienza da valori di  $10 \text{ J/cm}^2$  a valori di  $5 \text{ J/cm}^2$  rispettivamente.

I lavori di Wang et al. [25] e di Yi et al. [26] mostrano che anche



**FIG. 9** Vita a fatica di una lega A357-T6, con diverso tenore di Fe in lega, al variare della velocità di solidificazione espressa come valore dello SDAS [25].

Fatigue life for an A357-T6 alloy, with different Fe content, as a function of SDAS [25].

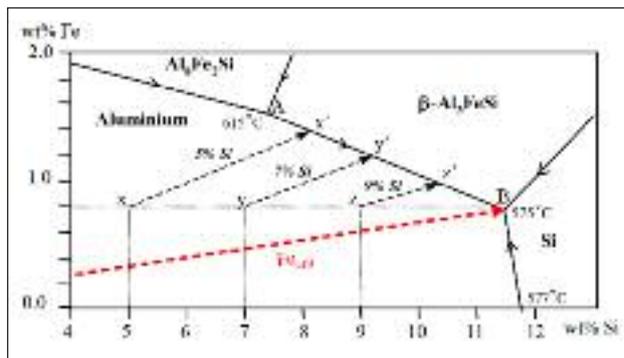
il comportamento a fatica risente dell'impatto del Fe in lega. In particolare, si osserva in Figura 9 come, incrementando il tenore di Fe da 0.08 a 0.14% in una lega A357-T6, si evidenzia una riduzione della vita a fatica specialmente in presenza di microstrutture grossolane (SDAS  $> 50 \mu\text{m}$ ).

## NEUTRALIZZAZIONE CON AGGIUNTA DI ELEMENTI ALLIGANTI

### Incremento del tenore di Silicio in lega

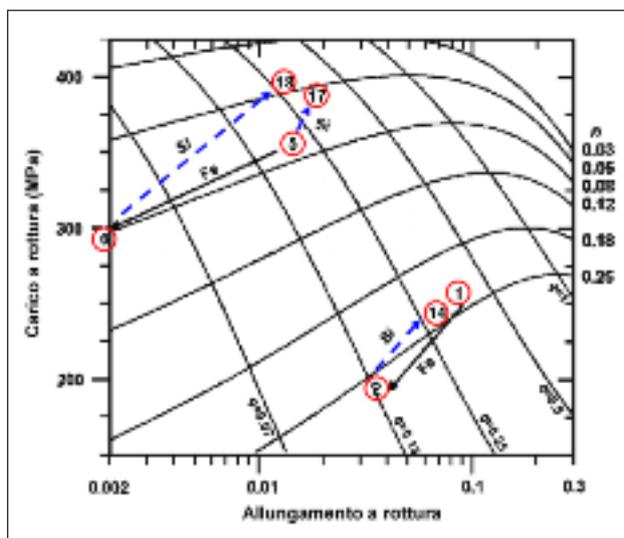
Il "livello critico" di Fe in leghe Al-Si è strettamente correlato al tenore di silicio in lega. La Figura 10 mostra una sezione del diagramma di stato ternario Al-Si-Fe evidenziando la ragione dell'esistenza del suddetto livello. All'aumentare del contenuto di Si, la quantità di Fe che può essere tollerata prima dell'inizio della formazione della fase  $\beta$ - $\text{Al}_5\text{FeSi}$  proeutettica aumenta. Con il 5% di Si, il tenore critico di Fe è  $\sim 0.35\%$ , con 7% di Si sale a  $\sim 0.5\%$ , con 9% Si è  $\sim 0.6$  e con l'11% di Si raggiunge lo  $\sim 0.75\%$ .

A un determinato livello di Fe, la temperatura, e quindi il tempo, in cui le lamelle  $\beta$  si possono formare prima della reazione eutettica, diminuisce con l'aumentare del Si. Il segmento AB, limite di separazione tra i campi delle fasi Al e  $\beta$ , rappresenta



**FIG. 10** Sezione del diagramma di stato ternario Al-Si-Fe con indicati i percorsi di solidificazione della fase Al primaria in leghe con diversi livelli critici di Fe ( $Fe_{crit}$ ) e differenti tenori di Si. I punti di intersezione con il segmento AB rappresentano l'inizio della precipitazione della fase  $\beta$  proeutettica, precedente alla reazione eutettica (punto B) [9].

Ternary Al-Si-Fe phase diagram showing primary Al solidification paths for alloys with different critical Fe levels ( $Fe_{crit}$ ) and different Si levels. In the intersection points with the line AB, the formation of large  $\beta$  phase platelets can occur before the eutectic reaction (at point B) [9].



**FIG. 11** Mappa del Quality Index di differenti leghe della serie A319. Le frecce tratteggiate indicano l'effetto di un incremento del livello di Si sulle proprietà meccaniche. I parametri  $n$  e  $q$  indicano rispettivamente il coefficiente di incrudimento e la duttilità relativa del materiale [27].

Quality index chart for different A319 alloys. The dashed arrows indicate the effect of an increased Si content on the mechanical properties. The parameters  $n$  and  $q$  indicate the strain-hardening exponent and the relative ductility of the material, respectively [27].

infatti il periodo di formazione delle lamelle proeutettiche più grossolane e quindi più deleterie. Perciò, un incremento della percentuale di Si in lega sposta l'inizio della precipitazione delle lamelle proeutettiche vicino al punto di formazione dell'eutettico (punto B), limitando l'accrescimento di quest'ultime.

Questi cambiamenti microstrutturali si traducono in un miglioramento complessivo delle proprietà meccaniche, come evidenziato in Figura 11 attraverso la mappatura del *Quality Index* di differenti leghe della serie A319 [27]. Le leghe 2, 5 e 6, contenenti il 5% Si e livelli differenti di Cu e Fe, mostrano un miglioramento del carico e dell'allungamento a rottura grazie al solo incremento del tenore di Si fino a valori del ~9%pond.

### Aggiunta di Manganese

In questa sezione, viene proposto il metodo di neutralizzazione dell'effetto del Fe mediante alligazione con Manganese. Nelle leghe d'alluminio, il Fe e il Mn formano una fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> che presenta differenti strutture cristalline e morfologie: forma poliedrica, a stella oppure una struttura ramificata secondo una conformazione a "scrittura cinese" (*Chinese script*) [7]. La cristallizzazione e la percentuale in volume di queste differenti morfologie dipende dal rapporto Mn:Fe, dalla velocità di solidificazione e dalla temperatura del bagno liquido iniziale. Nel caso di elevati rapporti Mn:Fe e basse velocità di raffreddamento, la fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> si forma prima della solidificazione del network dendritico  $\alpha$ -Al, direttamente nel bagno liquido, determinando la formazione di *sludge* con forma poligonale [28,29]. L'aumento del tenore di Mn in lega si traduce in un incremento di precipitazione di fase  $\alpha$  primaria, che compromette la fluidità della lega stessa, come osservato precedentemente in Figura 4 [14,15].

Jorstad [30] e Gobrecht [31] hanno definito un fattore (*Sludge Factor*) che, considerando la sola composizione chimica della lega, consente di valutare indicativamente l'attitudine della stessa alla formazione di fasi primarie ricche in Fe:

$$\text{Sludge Factor} = (1x\% \text{pond Fe}) + (2x\% \text{pond Mn}) + (3x\% \text{pond Cr}) \quad (1)$$

Generalmente, un fattore inferiore a 1.8 preverrebbe la formazione di *sludge* in leghe mantenute a una temperatura di 650°C, mentre per temperature del bagno inferiori sarebbe richiesto uno *Sludge Factor* al limite di 1.4. Tra gli elementi considerati, si osserva come il Mn abbia un effetto significativo nella precipitazione di fasi primarie.

L'aggiunta di Mn, pur incrementando la frazione degli intermetallici ricchi in Fe, è comunque una tecnica efficace di neutralizzazione dell'effetto del Fe, in quanto favorisce la precipitazione della fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> proeutettica e con morfologia a scrittura cinese, come mostrato in Figura 12a [18]. La ricostruzione tridimensionale ha messo in evidenza una struttura ramificata e contorta con un minor effetto infragilente rispetto alla fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi (Figura 12b).

Normalmente, quando la concentrazione di Mn in lega supera l'1%pond, la fase lamellare  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi viene completamente convertita in  $\alpha$ . La specifica ANSI/ASTM [32] suggerisce che con tenori di Fe superiori a 0.45%, sarebbe opportuno che il contenuto di Mn fosse metà di quello del Fe (Mn:Fe ~0.5). Mascré [33], studiando alcune leghe della serie AlSi13 al variare del contenuto di Fe e Mn, è giunto a una formulazione generale di "neutralizzazione" della fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi:

$$\% \text{pond Mn} = (2x\% \text{pond Fe}) - 0.5 \quad (2)$$

In Figura 13 vengono rappresentati i diagrammi di fase parziali del sistema Al-Si-Fe con differenti livelli di Mn. È possibile notare come, aumentando la concentrazione di Mn in lega, la regione occupata dalla fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> si espande, permettendo così la cristallizzazione di quest'ultima anche in presenza di alte concentrazioni di Fe.

La presenza di Mg in lega contrasta, però, l'effetto del Mn nello stabilizzare la fase  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> [20]. La Figura 14 mostra il progressivo incremento della densità di lamelle  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, a

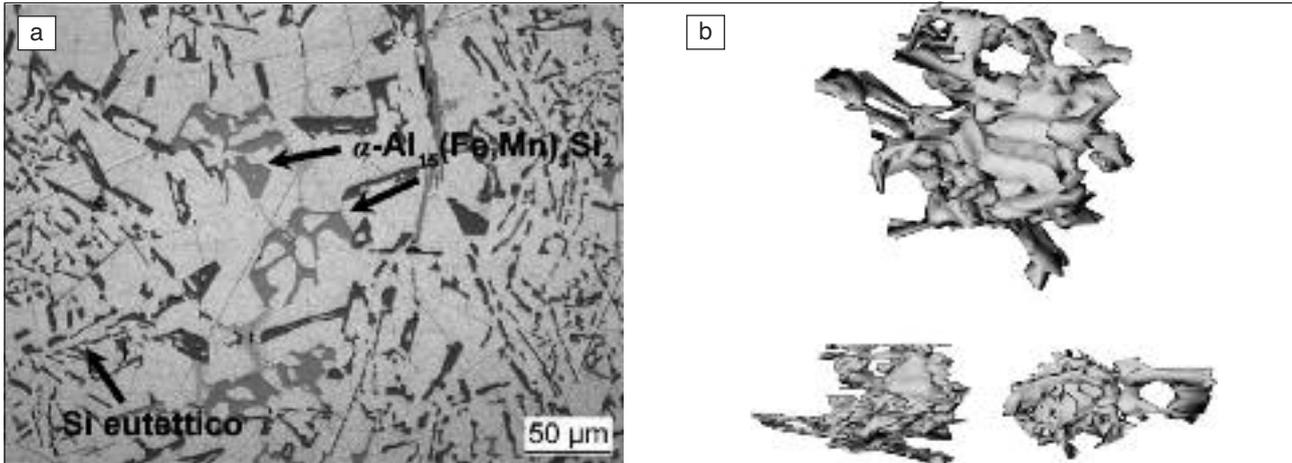


FIG. 12 (a) Microstruttura di una sezione metallografia di una lega A380 con indicata la fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$  con morfologia Chinese script [18]; (b) ricostruzione tridimensionale della fase  $\alpha$  con tre differenti orientazioni [8].

(a) Microstructure of an A380 alloy, showing the  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$  phase with Chinese script morphology [18]; (b) three-dimensional reconstruction of  $\alpha$  particle with different orientations [8].

scapito delle particelle  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ , quando viene aumentato il livello di Mg in lega. In Figura 14a infatti quasi tutti gli intermetallici ricchi in Fe si presentano con morfologia *Chinese Script*, ma con l'aggiunta dello 0.1% di Mg, cominciano ad apparire alcuni aghetti di fase  $\beta$  (Figura 14b). Il numero di tali aghetti continua a crescere quando si porta il livello di Mg allo 0.3% (Figura 14c). È probabile, quindi, che il Mg ampli il campo di stabilità della fase  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  nel diagramma di fase Al-Si-Cu-Fe-Mn a scapito della fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ .

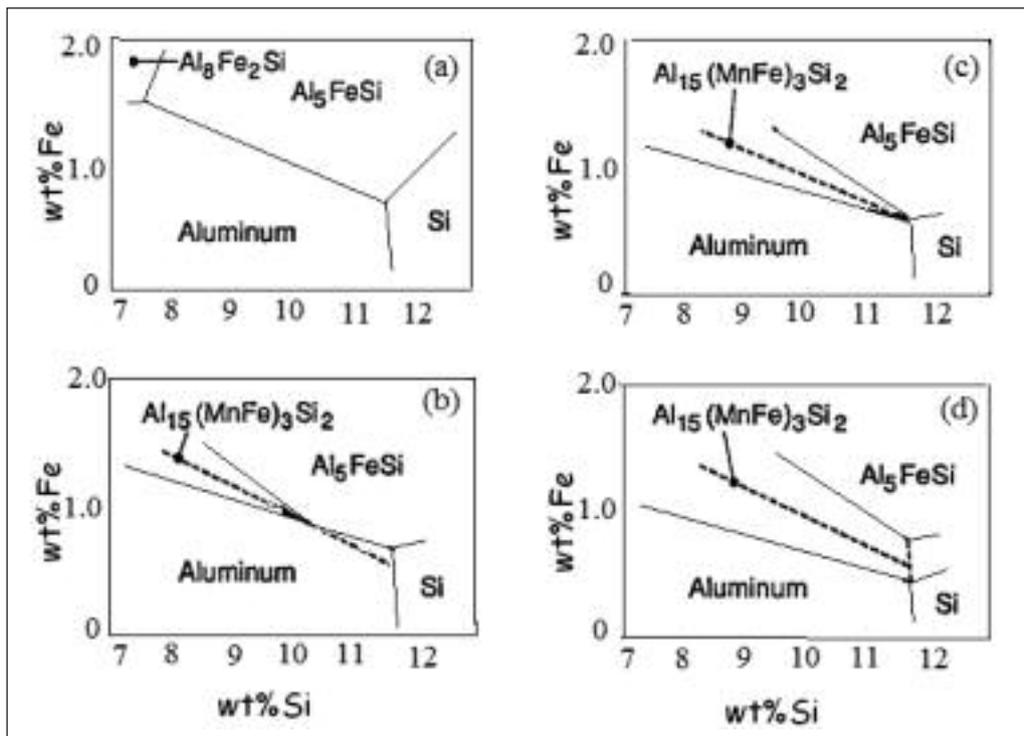
L'aggiunta di Mn in lega, sopprimendo la formazione della fase  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  e promuovendo la formazione della fase  $\alpha$  più compatta, determina una concentrazione delle porosità nella zona centrale del pezzo, ultima regione a solidificare, quando l'alimentazione di metallo liquido risulta difficile. Gli studi condotti da Dinnis et al. [21] indicano che l'aggiunta di Mn svolge un ruolo determinante nella riduzione del contenuto di porosità in

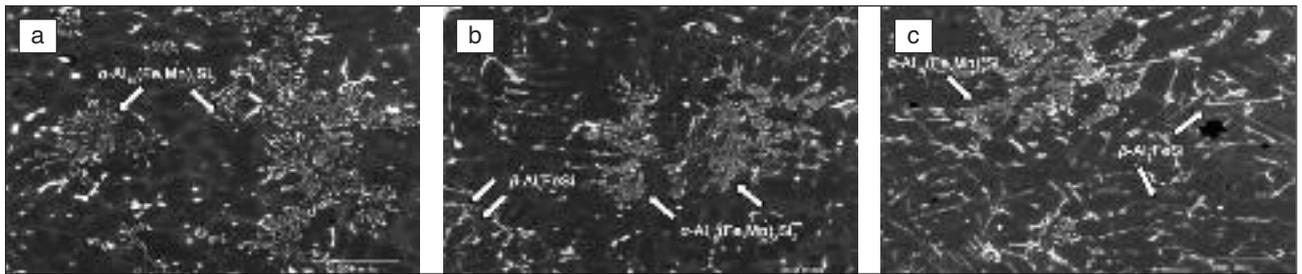
leghe con elevato tenore di Fe (Figura 15). Mentre l'aggiunta di piccoli quantitativi di Mn (Mn:Fe = 0.16) sembra non influenzare il grado di porosità, con rapporti elevati Mn:Fe (~0.5), la precipitazione anticipata della fase  $\alpha$ , durante il processo di solidificazione, consuma la maggior parte del Fe presente. In questo modo, il liquido residuo viene impoverito di Fe, prevenendo la nucleazione di lamelle  $\beta$  proeutettiche.

Questo miglioramento della *castability* è legato anche all'interazione esistente tra il Fe, il Mn e lo sviluppo della struttura eutettica Al-Si. Come è possibile osservare in Tabella 1, l'aggiunta dello 0.5% di Mn in leghe contenenti l'1% pond di Fe provoca un incremento dei siti di nucleazione dell'eutettico ( $N_A$ ). In questo modo, possono formarsi molte celle eutettiche Al-Si e di piccole dimensioni (d) [21]. La modalità di nucleazione e accrescimento delle celle eutettiche, insieme alla forma della fase  $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$  a scrittura cinese, che permette al metallo liquido di fluire più facilmente

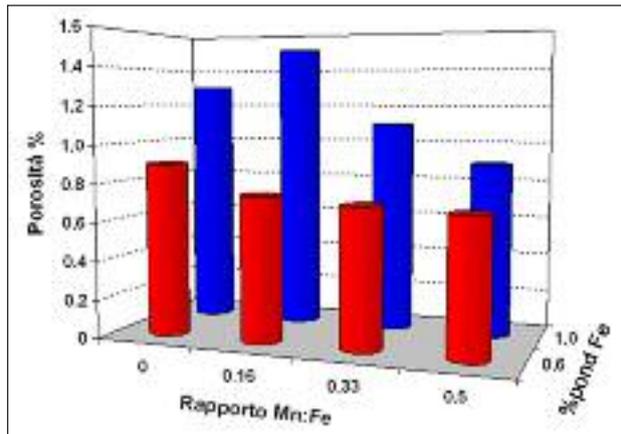
FIG. 13 Diagrammi di fase parziali del sistema Al-Fe-Si con differenti livelli di Mn: (a) 0%, (b) 0.1%, (c) 0.2% e (d) 0.3% Mn [7].

The simplified Al-Fe-Si phase diagrams at different Mn levels: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2 and (d) 0.3 wt.% Mn [7].





**FIG. 14** Micrografie di una lega A319 contenente lo 0.8% Fe e 0.4% Mn, e differenti livelli di Mg: (a) 0%, (b) 0.1%, e (c) 0.3% Mg [20].  
SEM micrographs of an A319 alloy with 0.8 wt.% Fe and 0.4 wt.% Mn, and different Mg levels: (a) 0, (b) 0.1 and (c) 0.3 wt.% Mg [20].



**FIG. 15** Contenuto di porosità in leghe Al-9Si-0.5Mg con lo 0.6 e 1% di Fe al variare del rapporto Mn:Fe in lega [21].

Porosity content in Al-9Si-0.5Mg alloys with 0.6 and 1 wt.% Fe plotted as a function of the Mn:Fe ratio [21].

tra le ramificazioni delle particelle stesse, migliora la permeabilità del materiale portando a una generale riduzione delle porosità. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, Seifeddine et al. [18,34] hanno studiato l'effetto combinato della velocità di solidificazione e del tenore di Fe e Mn in leghe della serie Al-9Si. È stato osservato che, indipendentemente dalle condizioni di solidificazione, il carico di rottura e di snervamento del materiale aumentano linearmente con l'incremento progressivo della percentuale di Mn, anche se il carico di snervamento cresce più rapidamente rispetto al carico di rottura. Zahedi et al. [35] e Hwang et al. [36] hanno dimostrato che l'aggiunta di Mn in lega produce un miglioramento generale delle proprietà meccaniche in leghe A319, come osservabile in Figura 16, a condizione che il rapporto Mn:Fe non superi il limite di 1.2, oltre il quale avrebbe

Legna	$N_A$ (mm <sup>2</sup> )	d
Al-9Si	15.8	1
Al-9Si-0.6Fe	11.3	1.15
Al-9Si-1Fe	4.8	1.52
Al-9Si-1Fe-0.5Mn	9.9	1.12

**TAB. 1** Numero medio dei siti di nucleazione dell'eutettico ( $N_A$ ) e dimensione relativa delle celle eutettiche (d), rispetto alla lega binaria Al-9Si, al variare del tenore di Fe e Mn in lega [21].

Average values of eutectic nucleation sites ( $N_A$ ) and relative eutectic grain size (d) (normalised to the binary Al-9Si alloy), as functions of the Fe and Mn contents in different Al alloys [21].

inizio la precipitazione di fase  $\alpha$  primaria con conseguente decadimento delle caratteristiche meccaniche.

### Aggiunta di Stronzio

Piccole aggiunte di Sr risultano molto efficaci nel ridurre gli effetti deleteri della fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, trasformandone la morfologia da lamellare a compatta, riducendone le dimensioni, il numero e la frazione volumetrica [37,38]. I risultati degli studi condotti da Khalifa et al. [20] hanno dimostrato che già l'aggiunta di 250 ppm di Sr in leghe A356 e A319, contenenti un tenore di Fe nell'intervallo 0.8-1.0%, è efficace nello stabilizzare una fase più compatta della fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi; inoltre si riduce contemporaneamente la frazione volumetrica della fase  $\beta$  e si contrasta l'effetto deleterio del Mg sul Mn.

I motivi di tale comportamento non sono ancora ben chiari anche se per spiegare i fenomeni di affinazione prodotti dallo Sr sono stati proposti diversi meccanismi, tra cui la frammentazione, la dissoluzione e la decomposizione delle lamelle di fase  $\beta$ . Si ritiene che il meccanismo di decomposizione della fase  $\beta$  in leghe a elevati livelli di Sr avvenga tramite la reazione [10]:



Come risultato, la fase  $\beta$  viene convertita in fase  $\pi$  espellendo Si all'interfaccia con la matrice  $\alpha$ -Al. In Figura 17 è possibile osservare il processo di frammentazione e dissoluzione di lamelle  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi.

Lo Sr, oltre ad abbassare la temperatura di reazione dell'eutettico Al-Si, diminuisce leggermente la temperatura di precipitazione della fase  $\beta$ . È possibile quindi che lo Sr interferisca con la tensione superficiale del metallo liquido, diminuendo la nucleazione e l'accrescimento della fase  $\beta$  [10].

La presenza di particelle di SrO e Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr rilevata in prossimità degli aghetti  $\beta$ , suggerisce che queste particelle fungano da inoculanti per gli aghetti stessi, aumentandone il numero ma riducendone le dimensioni.

Da un punto di vista delle proprietà meccaniche, lo Sr sembra essere più efficace del Mn nel contrastare gli effetti deleteri prodotti dalla struttura lamellare  $\beta$ . Come si può notare in Figura 16, l'aggiunta di 300 ppm di Sr in una lega A319 migliora non solo le proprietà plastiche del materiale, tensione e allungamento a rottura, ma anche il carico di snervamento aumenta in modo significativo rispetto al materiale di partenza o alligato con Mn. Questo aspetto, utilizzando un approccio probabilistico di Weibull, si traduce in una diminuzione della probabilità di rottura del materiale, in un incremento cioè della "durata di vita", con un conseguente aumento dell'affidabilità del materiale [35].

### Aggiunta di Cobalto, Berillio, Cromo e Potassio

L'aggiunta di elementi in tracce quali Co, Be, Cr, e K, singolarmente o combinati, altera la formazione e la morfologia della fase  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi.

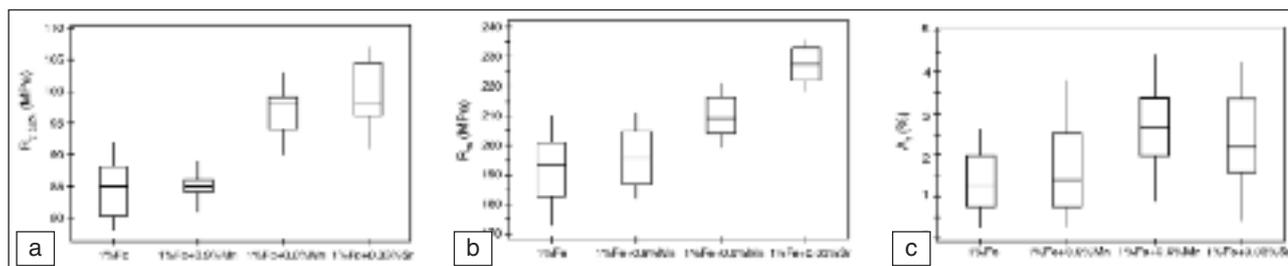


FIG. 16 (a) Tensione di snervamento, (b) carico di rottura e (c) allungamento a rottura di una lega A319 in funzione del tenore di Fe, Mn e Sr [35].

(a) YS, (b) UTS and (c) elongation to fracture of an A319 alloy as a function of Fe, Mn and Sr contents [35].

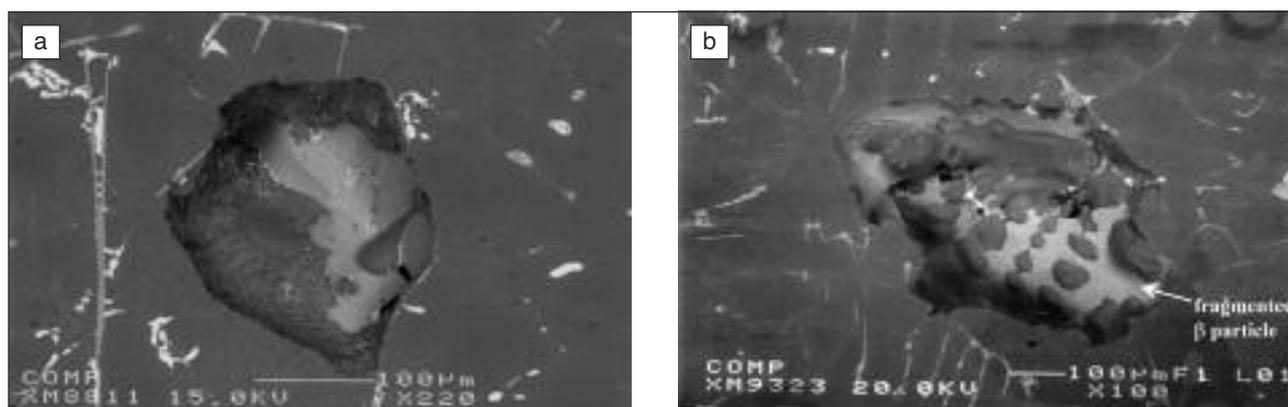
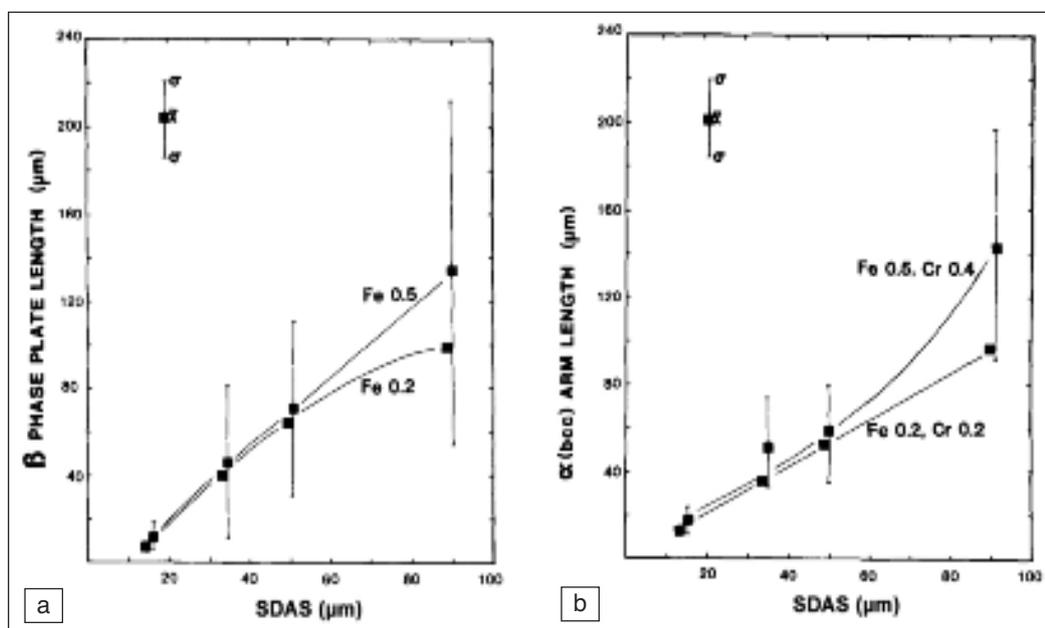


FIG. 17 Frammentazione e dissoluzione di lamelle  $\beta$ - $Al_5FeSi$  tramite l'aggiunta di Sr: (a) A319 + 0.4%Fe, (b) A319 + 0.4%Fe + 400 ppm Sr [20].

Fragmentation and dissolution of  $\beta$ - $Al_5FeSi$  platelets by Sr addition: (a) A319 + 0.4 wt.% Fe, (b) A319 + 0.4 wt.% Fe + 400 ppm Sr [20].

FIG. 18 Lunghezza delle particelle (a) di fase  $\beta$  e (b)  $\alpha$  in una lega A356 al variare dello SDAS e del contenuto in lega di Fe e Cr [41].

Length of (a)  $\beta$  and (b)  $\alpha$  particles in an A356 alloy as a function of SDAS, and Fe and Cr contents [41].



Il Co promuove la formazione di una fase  $Al_{14}(Fe,Si)Co_2$  con morfologia *Chinese Script*, così come il Be, se presente in concentrazioni inferiori allo 0.2%pond, innesca la precipitazione di una fase  $Al_8Fe_2BeSi$  con medesima morfologia. Con concentrazioni di Be superiori allo 0.2% le fasi ricche in Fe assumono, invece, una forma poligonale [39].

Il Cr è molto efficace nel modificare la morfologia lamellare della fase  $\beta$  in una fase a scrittura cinese [ $\alpha$ - $Al_{13}(Fe,Cr)_4Si_4$ ], ma meno

efficace nell'affinarla [39,40]. Si osserva, in Figura 18, come l'aggiunta di Cr in leghe A356, contenenti lo 0.2 e 0.5% di Fe rispettivamente, non porti a una diminuzione della dimensione media delle fasi ricche in Fe, ma solo a una riduzione della deviazione standard [41]. Come evidenziato nell'eq. 1, il Cr induce, inoltre, la precipitazione di una fase  $\alpha$  primaria che compromette la fluidità del metallo liquido e la lavorabilità del componente finito.

**TAB. 2**

**Proprietà meccaniche di una lega A356-T6 al variare degli elementi in tracce [39].**

*Mechanical properties of an A356-T6 alloy with different trace elements [39].*

Fe (%pond)	Elementi in tracce	R <sub>p 0.2%</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A <sub>t</sub> (%)
0.2	-	220	270	4.0
1.0	-	185	210	2.0
(0.8-1.3)	Cr	192	222	2.0
(0.8-1.3)	Mn	196	218	2.8
(0.8-1.3)	Co	192	205	2.0
(0.8-1.3)	Be	205	260	3.5
(0.8-1.3)	Be + Cr	219	268	2.5
(0.8-1.3)	Be + Mn	225	270	3.0
(0.8-1.3)	Be + Cr + Mn	218	270	2.5

La Tabella 2 illustra gli effetti dell'aggiunta di Co, Be, Cr, e Mn, singolarmente o combinati, sulle proprietà meccaniche di una lega A356 allo stato T6. Tra tutti gli elementi aggiunti in tracce, il Be sembra essere il più efficace nel neutralizzare gli effetti deleteri del Fe. Al limite, il carico e l'allungamento a rottura nelle leghe trattate con solo Be sono simili alla lega con basso tenore di Fe (0.2%pond) e senza elementi in tracce. L'aggiunta di Cr e/o Mn insieme al Be crea un effetto sinergico nella trasformazione della fase  $\beta$  portando a un miglioramento delle proprietà meccaniche [39].

L'efficacia dell'aggiunta di K sotto forma di sali (60% KCl - 40% KF) nel trasformare le lamelle di fase  $\beta$  in fase  $\alpha'$ -Al<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si con struttura sferoidale o a scrittura cinese è stata confermata in leghe A319 solidificate con velocità superiori a 4.2°C/s (Figura 19) [42]. Con velocità di raffreddamento inferiori (~1.2°C/s), si è ottenuta invece solo una affinazione delle lamelle  $\beta$ .

Il K modifica inoltre il silicio eutettico da lamellare e grossolano, struttura tipicamente non modificata, a fine e fibroso. L'aggiunta di K deve essere però attentamente controllata al fine di evitare la degenerazione della modifica del silicio eutettico (*ipermodifica*) in una struttura nuovamente grossolana e lamellare, e la formazione di ossido. Secondo quanto è emerso dai lavori Ashtari et al. [42], l'aggiunta ottimale di K sotto forma di sali deve essere circa il 2% in peso.

## METODI ALTERNATIVI DI NEUTRALIZZAZIONE DEL FE

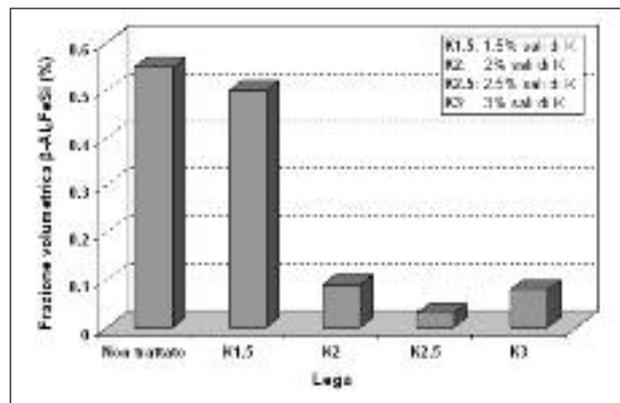
### Trattamenti termici di non-equilibrio

Molte specifiche per i trattamenti termici, compresi gli standard dell'Aluminium Association [43], collocano generalmente la temperatura di solubilizzazione al di sotto della temperatura di solidus ( $T_{solidus}$ ), cioè al di sotto di ~498°C per leghe Al-Si contenenti Cu (Figura 20). Si parla, in questo caso, di trattamenti termici di equilibrio, in cui la lega specifica viene riscaldata a una temperatura inferiore alla  $T_{solidus}$  ma al di sopra della curva di solubilità, e mantenuta per un certo tempo a questa temperatura allo scopo di ottenere una soluzione solida in accordo con le condizioni di equilibrio del materiale. Al contrario, quando la temperatura di solubilizzazione è superiore alla  $T_{solidus}$ , nell'intervallo cioè di transizione liquido-solido del materiale, si parla di trattamenti termici di non-equilibrio. Le specifiche sulla scelta della temperatura di solubilizzazione più appropriata sono state definite basandosi sull'idea che una temperatura più alta di quella in cui comincia la fusione del materiale ( $T_{solidus}$ ) causi un decadimento delle proprietà meccaniche per la formazione di bruciature, anche se in piccola quantità.

**FIG. 20**

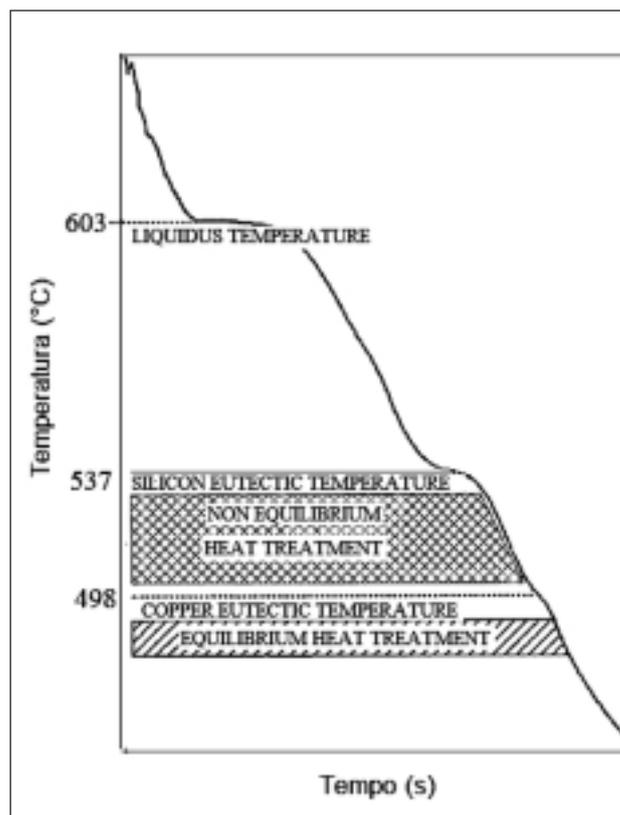
**Intervalli di temperatura di solubilizzazione per trattamenti termici di equilibrio e non-equilibrio in una lega A319 [6].**

*Ranges of solution temperature used for the equilibrium and non-equilibrium heat treatments in A319 alloys [6].*



**FIG. 19** **Effetto dell'aggiunta di K, sotto forma di sali 60% KCl - 40% KF, sulla percentuale volumetrica di particelle  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi in una lega A319 solidificata a 4.2°C/s [42].**

*Effect of K, in the form of salts 60 wt.% KCl - 40 wt.% KF, on the volume fraction of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi particles in an A319 alloy solidified at 4.2°C/s [42].*



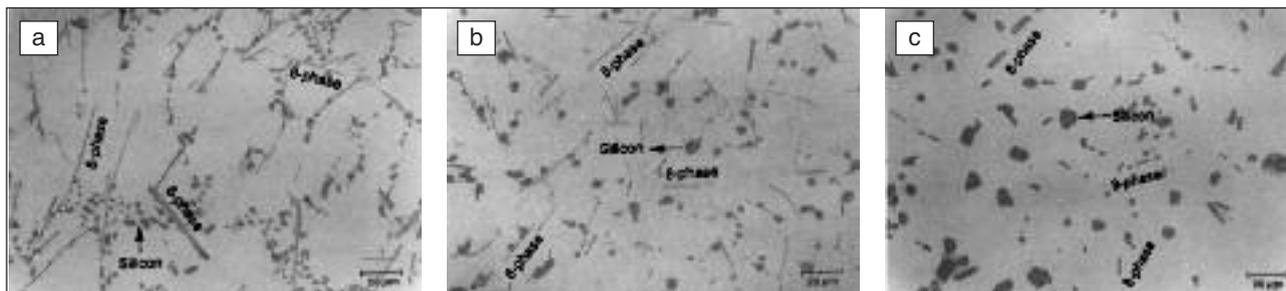


FIG. 21 *Micrografie di una lega A319 senza Mn e contenente l'1% di Fe sottoposta a trattamento termico di solubilizzazione per 8 h a una temperatura di (a) 485, (b) 515 e (c) 535 °C [45].*

*Micrographs of an A319 alloy, without Mn and with 1 wt.% Fe, which underwent a solution heat treatment of 8 h at different temperatures (a) 485, (b) 515 and (c) 535 °C [45].*

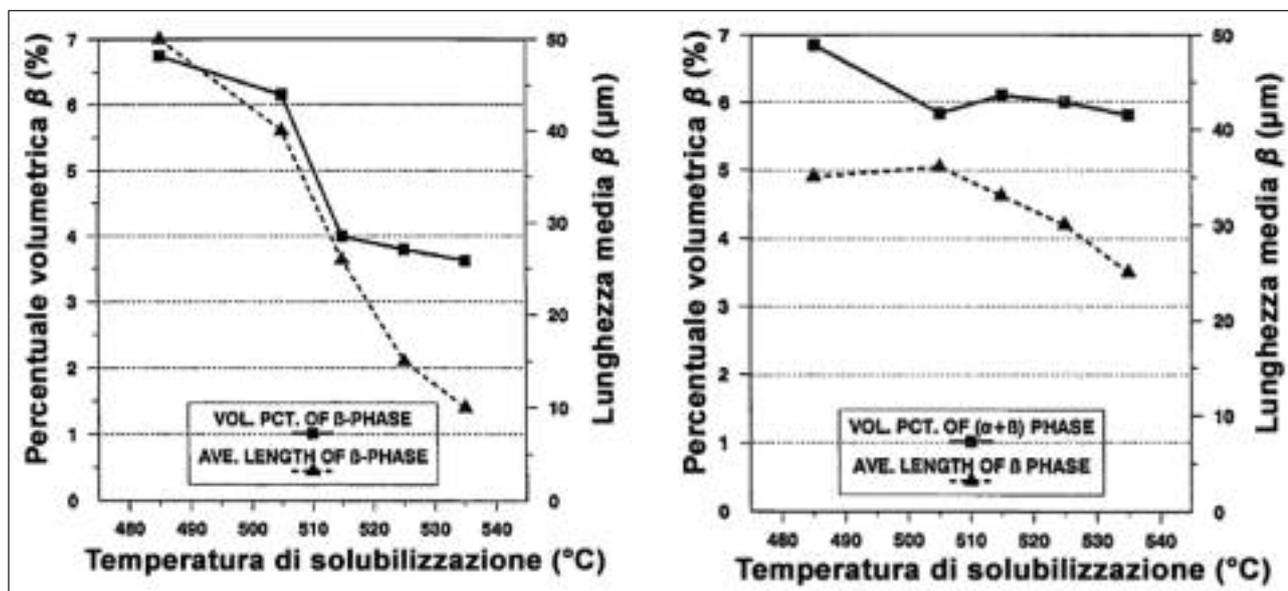


FIG. 22 *Percentuale volumetrica delle fasi β e α+β e lunghezza media delle lamelle β in funzione della temperatura di solubilizzazione in una lega A319(1%Fe) (a) senza Mn e (b) con lo 0.5% Mn. Campioni solidificati a una velocità di 10 °C/s e solubilizzati per 8 h [45].*

*Volume percent of the β and α+β particles, and average length of β phase, as a function of solution temperature in an A319(1 wt.%Fe) alloy (a) without Mn and (b) with 0.5 wt.% Mn. Specimens were solidified at 10 °C/s and solution heat treated for 8 h [45].*

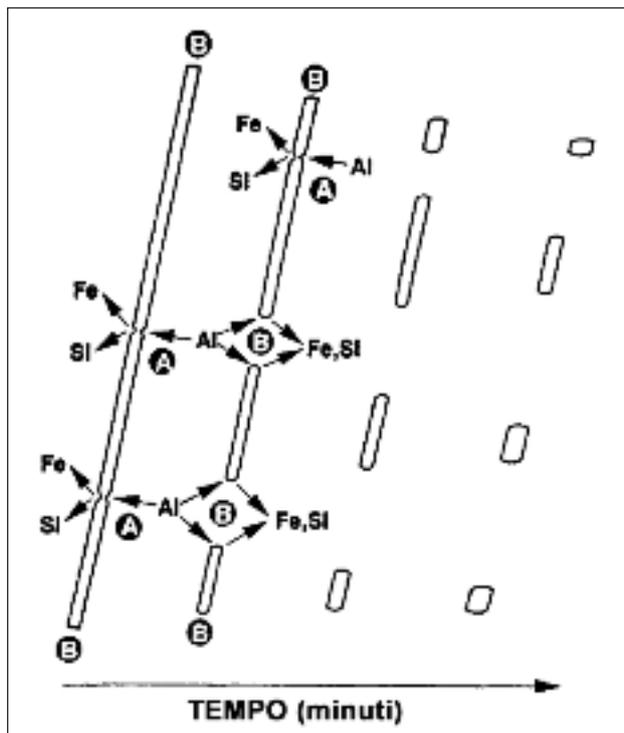
Tuttavia, le ricerche condotte da Shimizu et al. [44] hanno aperto la strada all'ausilio di trattamenti termici di non-equilibrio per leghe della serie A319 senza comprometterne le caratteristiche meccaniche. In condizioni di trattamento termico di equilibrio, non è possibile solubilizzare completamente il Cu presente in lega, se non attraverso lunghi trattamenti di solubilizzazione. Con trattamenti termici di non-equilibrio, invece, le fasi intermetalliche ricche in Cu si dissolvono completamente nella matrice α-Al. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, si è visto che queste migliorano all'aumentare della temperatura di solubilizzazione fino a una temperatura massima di 525 °C, oltre la quale avviene un progressivo decadimento, a causa della formazione di ingenti rifusioni a bordo grano e nelle regioni interdendritiche [44].

I lavori di Narayanan et al. [45] hanno dimostrato che le temperature ottimali per la solubilizzazione di non-equilibrio di una lega A319(1%Fe) sono 515 e 520 °C per leghe solidificate con velocità di 10 e 15 °C/s rispettivamente. Queste temperature permettono una buona dissoluzione delle fasi ricche in Cu e Mg, ma soprattutto una frammentazione dei composti intermetallici ricchi in Fe, minimizzando contemporaneamente la formazione di

fase liquida.

In assenza di Mn, la lega sottoposta a un tradizionale trattamento di solubilizzazione per 8 h a 485 °C non manifesta alcuna variazione nelle dimensioni e nella forma della fase β (Figura 21a). Aumentando la temperatura di solubilizzazione, la fase β-Al<sub>5</sub>FeSi si dissolve e frammenta lentamente (Figura 21b). A temperature ancora più alte, cioè 535 °C, la fase β inizia ad assumere una forma fibrosa, al limite sferoidale (Figura 21c). Come è possibile osservare in Figura 22a, aumentando la temperatura di solubilizzazione da 485 a 535 °C, la percentuale volumetrica di fase β si dimezza e la lunghezza media delle lamelle diminuisce drasticamente. Tuttavia, nell'intervallo di temperatura 525-535 °C, la quantità di fase liquida formatasi aumenta eccessivamente.

In presenza dello 0.5% di Mn, la lega A319(1%Fe) mostra composti intermetallici ricchi in Fe cristallizzati sia come fase α-Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, a scrittura cinese, sia come fase β-AlFeMnSi lamellare. Quando la temperatura di solubilizzazione è al di sotto dei 500 °C, i composti intermetallici ricchi in Fe non si dissolvono, mentre per temperature superiori, iniziano a dissolversi in maniera non uniforme all'interfaccia con la matrice α-Al, senza al-



**FIG. 23** *Meccanismo di frammentazione e dissoluzione della fase  $\beta$  tramite trattamento termico di non-equilibrio [45].*

*Fragmentation and dissolution mechanism of  $\beta$  phase through a non-equilibrium heat treatment [45].*

cuna frammentazione. Come è possibile osservare in Figura 22b, il contenuto complessivo di composti intermetallici ( $\alpha+\beta$ ) diminuisce solo in modo marginale (circa 1%) e la lunghezza media della fase  $\beta$ -AlFeMnSi diminuisce leggermente, soprattutto per temperature di solubilizzazione superiori ai 500°C.

Il meccanismo di frammentazione e dissoluzione della fase  $\beta$  è illustrato schematicamente in Figura 23. Dopo una progressiva frammentazione, quando la lunghezza è inferiore a ~15  $\mu\text{m}$ , le particelle aumentano di spessore e diventano fibrose. Il trattamento di solubilizzazione di non-equilibrio ha la caratteristica di trasformare la morfologia della fase  $\beta$  da aciculare a fibrosa o

sferoidale, promuovendo un accrescimento delle particelle stesse. Tale processo, coinvolgendo meccanismi di diffusione allo stato solido (“Ostwald ripening”, “Rayleigh instability”), risulta influenzato dalle caratteristiche microstrutturali dopo solidificazione [46,47]. Quindi, la dissoluzione e frammentazione delle particelle  $\beta$  è più efficace in una lega solidificata velocemente. Tuttavia, bisogna prestare attenzione al fatto che una elevata velocità di raffreddamento promuove l’insorgere di fenomeni segregativi a bordo grano e nelle regioni interdendritiche, provocando maggiori rifusioni durante il trattamento termico di non-equilibrio.

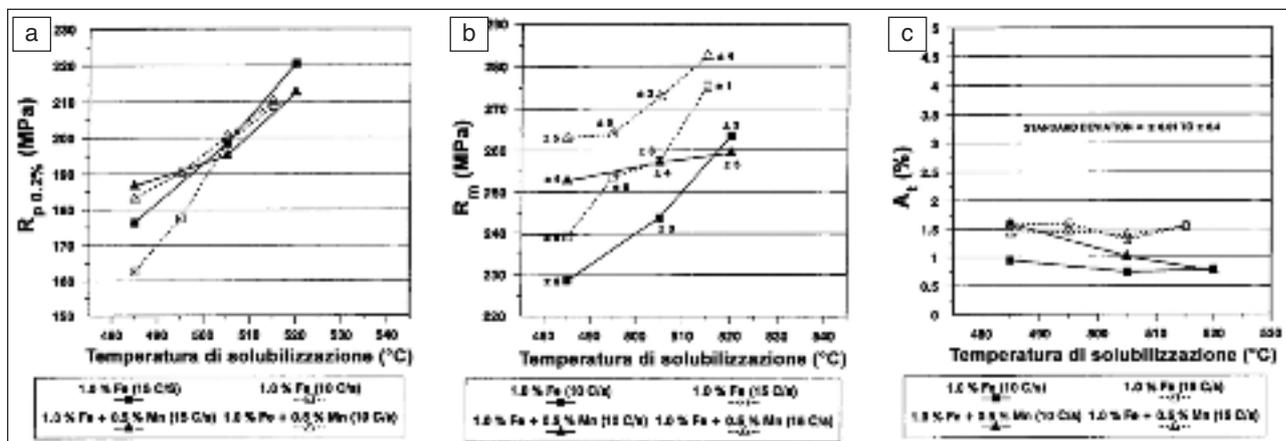
Generalmente, un trattamento termico di non-equilibrio di 8 h è sufficiente per ottenere la massima dissoluzione e frammentazione possibile.

In presenza di Mn in lega, i composti intermetallici  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> sono stabili a qualsiasi temperatura di solubilizzazione e non si dissolvono minimamente, mentre le particelle  $\beta$ -AlFeMnSi si dissolvono più lentamente rispetto alle fasi  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi [45,48,49]. Poiché la fase  $\alpha$  non può essere dissolta durante un qualsiasi trattamento di solubilizzazione, è buona norma non usare il Mn come alligante in leghe che devono subire un trattamento termico di non-equilibrio.

Le proprietà meccaniche, quali tensione di snervamento, carico e allungamento a rottura ricavati dalle prove statiche di trazione di provini in lega A319(1%Fe)-T6, sono rappresentate in Figura 24 al variare della temperatura di solubilizzazione. In generale, si osserva come le caratteristiche meccaniche risultino proporzionali alla temperatura di trattamento termico: aumentando la temperatura di solubilizzazione, passando cioè da trattamenti di solubilizzazione tradizionali di equilibrio a trattamenti di non-equilibrio, si ottengono valori di resistenza crescenti. Come detto precedentemente, oltre i 520-525°C avviene un progressivo decadimento delle caratteristiche, a causa della formazione di ingenti rifusioni a bordo grano e nelle regioni interdendritiche. Si nota, inoltre, che il materiale solidificato più velocemente (15°C/s) mostra migliori caratteristiche meccaniche, così come quello alligato con lo 0.5% di Mn esibisce valori meccanici più elevati rispetto alla lega senza Mn.

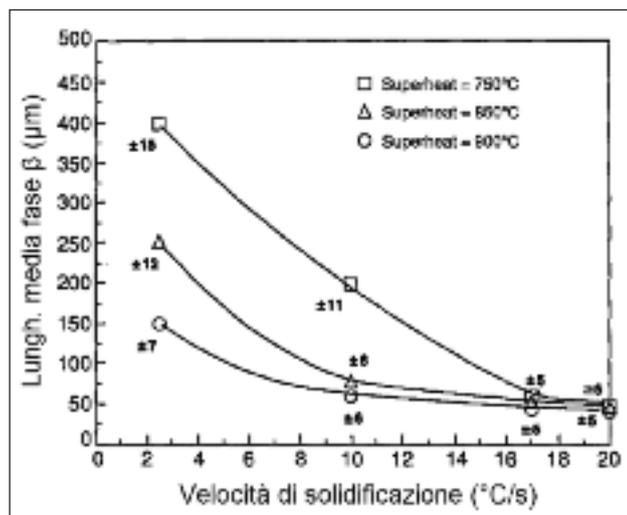
### Surriscaldamento del bagno liquido (*melt superheat*)

Si tratta di un metodo di neutralizzazione del Fe senza l’aggiunta di elementi alliganti, e consiste nel riscaldare il metallo fuso a elevate temperature anche di molto superiori ai 700°C prima



**FIG. 24** *(a) Tensione di snervamento, (b) carico di rottura e (c) allungamento a rottura di una lega A319-T6 al variare della temperatura di solubilizzazione, del contenuto di Fe e Mn e della velocità di solidificazione. Campioni solubilizzati per 8 h [45].*

*(a) YS, (b) UTS and (c) elongation to fracture of an A319-T6 alloy, at different solution temperature, Fe and Mn contents, and solidification rate. Specimens were solution heat treated for 8 h [45].*



**FIG. 25** Lunghezza media della fase  $\beta$ - $Al_5FeSi$  in funzione della velocità di solidificazione e del surriscaldamento del bagno in una lega A319(1%Fe) [6].

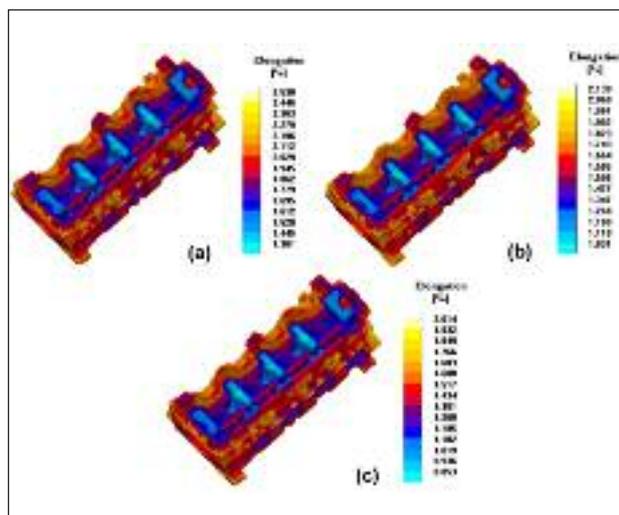
Average length of  $\beta$  platelets as a function of the solidification rate and melt superheat in an A319(1 wt.% Fe) alloy [6].

delle fasi di colata [6]. Il risultato è una lunghezza media e una percentuale in volume della fase  $\beta$ - $Al_5FeSi$  inferiore all'aumentare della temperatura di surriscaldamento. Questo perché, all'aumentare della velocità di raffreddamento (condizione di disequilibrio) e della temperatura di surriscaldamento, la temperatura di inizio cristallizzazione della fase  $\beta$  diminuisce, fino a coincidere con la temperatura di formazione della struttura eutettica. La composizione chimica del liquido restante favorisce, perciò, la cristallizzazione dei composti  $\alpha$ - $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$  con morfologia *Chinese script*, piuttosto che in forma lamellare. La fase  $\alpha$  così ottenuta è, inoltre, più fine rispetto a quella ottenuta con l'aggiunta di Mn.

Si è osservato, però, che l'efficacia di questo trattamento del bagno liquido dipende da diversi fattori, quali la successiva velocità di solidificazione, la temperatura stessa di surriscaldamento e il tenore in lega di elementi quali Fe, Si e Mg. Di tutti questi fattori, il più influente è comunque la velocità di raffreddamento. In Figura 25 è chiara la dipendenza della lunghezza media della fase  $\beta$ - $Al_5FeSi$  dalla velocità di solidificazione e dalla temperatura di surriscaldamento del bagno prima della colata in una lega A319(1%Fe). A una temperatura di 750°C (~150°C sopra la  $T_{liquidus}$ ), ossia in condizioni di basso surriscaldamento del bagno, i composti ricchi in Fe cristallizzano come fase  $\beta$  a tutte le velocità di raffreddamento. Mentre, a una temperatura di 850 o 900°C (250 e 300°C rispettivamente sopra la  $T_{liquidus}$ ), la cristallizzazione del Fe avviene sia come fase  $\alpha$ - $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$  sia come piccole particelle di fase  $\beta$ .

## CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

In questo lavoro sono state presentate le diverse tecniche utilizzate per neutralizzare gli effetti deleteri prodotti dal Ferro in leghe Al-Si da fonderia. Il ferro è sempre presente come impurezza nelle leghe commerciali d'alluminio e in particolare, in leghe Al-Si da fonderia, può formare dei composti intermetallici fragili e deleteri per le proprietà meccaniche di un componente. Il Fe è difficilmente rimovibile dall'alluminio fuso e apparentemente la diluizione sembra essere l'unico metodo pratico per ridurre il contenuto.



**Fig. 26** Distribuzione dell'allungamento a rottura, ottenuta mediante simulazione numerica di processo di una testa motore, al variare del tenore di Fe in lega: (a) 0.35%, (b) 0.5% e (c) 0.65% Fe [50].

Maps of the elongation to fracture throughout a cylinder head, obtained by means of numerical simulation, as a function of the Fe level: (a) 0.35, (b) 0.5 and (c) 0.65 wt.% Fe [50].

La descrizione delle tecniche tradizionali di alligazione ha messo in evidenza come piccole aggiunte di elementi, quali Mn, Co, Be, Cr e K, facilitino la precipitazione di una fase  $\alpha$  poligonale compatta, o a scrittura cinese, con minor effetto infragilente rispetto alla fase  $\beta$ - $Al_5FeSi$  con morfologia lamellare. L'utilizzo di metodi di neutralizzazione alternativi, senza cioè l'aggiunta di elementi alliganti, in particolare tramite trattamenti termici di non equilibrio e il surriscaldamento del bagno liquido prima della colata, sembrano mostrare buoni risultati nella dissoluzione e frammentazione della fase  $\beta$ , con un deciso miglioramento delle proprietà meccaniche.

In generale, si può affermare che gli effetti negativi prodotti sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche dalla presenza di Fe in leghe Al-Si possono essere opportunamente controllati ed evitati con l'ausilio di diverse metodologie attualmente disponibili alle fonderie. Già in fase progettuale è possibile, tramite l'utilizzo di opportuni strumenti di calcolo, prevedere l'impatto locale dovuto al livello di ferro in lega sulle proprietà meccaniche in un getto complesso (Figura 26). Recentemente, grazie allo sviluppo degli approcci di *micro-modelling* implementati nei codici di simulazione numerica dei processi di fonderia, è possibile determinare la distribuzione della microstruttura e quindi delle proprietà meccaniche locali in un getto [50].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Shankar, D. Apelian, Metall. Mat. Trans. B 33 (2002) 465-476
- [2] J. Wallace, A guide to correcting soldering, first ed., North American Die Casting Association Des Plaines, IL, 2006
- [3] S.G. Shabestari, Mater. Sci. Eng. A 383 (2004) 289-298
- [4] L. Andreoni, M. Case, G. Pomesano, Quaderni della colata a pressione delle leghe di alluminio, 1995, Brescia, Edimet (Ed.)
- [5] T. Smith, Aluminium International Today 20 (2008) 21-25
- [6] L.A. Narayanan, Crystallization and Dissolution of Iron Intermetallics in Al-Si Alloys, Ph.D. thesis, McGill University, Montreal, Canada, 1994
- [7] L. Backerud, G. Chai, J. Tamminen. Solidification Characteristics of Aluminum Alloys-vol.II: Foundry Alloys. American Foundrymen's Society Inc., IL (1990)

- [8] C.M. Dinnis, J.A. Taylor, A.K. Dahle, *Scripta Mater.* 53 (2005) 955-958
- [9] J.A. Taylor, Proc. 35th Int. Australian Foundry Institute National Conference, Adelaide, 31 October-3 November 2004, 148-157
- [10] L. Lu, A.K. Dahle, *Metall. Mater. Trans. A* 36 (2005) 819-835
- [11] X. Cao, J. Campbell, *Metall. Mater. Trans. A* 35 (2004) 1425-1435
- [12] S.G. Shabestari, *Mater. Sci. Eng. A* 383 (2004) 289-298
- [13] S.G. Shabestari, M. Keshavarz, M.M. Hejazi, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 892-899
- [14] E. Taghaddos, M.M. Hejazi, R. Taghiabadi, S.G. Shabestari, *J. Alloys Compd.* 468 (2009) 539-545
- [15] T.O. Mbuya, B.O. Odera, S.P. Ng'ang'a, *Int. J. Cast Met. Res.* 16 (2003) 451-465
- [16] Y. Zedan, F.H. Samuel, A.M. Samuel, H.W. Doty, *J. Mater. Process. Technol.* 210 (2010) 245-257
- [17] X. Cao, J. Campbell, *Int. J. Cast Met. Res.* 17 (2004) 1-11
- [18] S. Seifeddine, I.L. Svensson, Proc. 4th Int. Conference High Tech Die Casting, Montichiari, 09-10 April 2008
- [19] J.A. Taylor, *Cast Metals*, 8 (2005), 225-252
- [20] W. Khalifa, A.M. Samuel, F.H. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, *Int. J. Cast Met. Res.* 19 (2006) 156-166
- [21] C.M. Dinnis, J.A. Taylor, A.K. Dahle, *Metall. Mater. Trans. A* 37 (2006) 3283-3291
- [22] Z. Ma, A.M. Samuel, F.H. Samuel, H.W. Doty, S. Valtierra, *Mater. Sci. Eng. A* 490 (2008) 36-51
- [23] S. Seifeddine, G. Timelli, I.L. Svensson, *Int. Foundry Res.* 59 (2007) 2-10
- [24] A.L. Dons, W. Dall, H.I. Laukli, J.O. Løland, Ø. Nielsen, A. Prestmo, V. Ranum, J. Voje, Proc. 4th Int. Conference High Tech Die Casting, Montichiari, 09-10 April 2008
- [25] Q.G. Wang, D. Apelian, D.A. Lados, *J. Light Met.* 1 (2001) 73-84
- [26] J.Z. Yi, Y.X. Gao, P.D. Lee, T.C. Lindley, *Mater. Sci. Eng. A* 386 (2004) 396-407
- [27] C.H. Cáceres, J.A. Taylor, *Metall. Mater. Trans. B* 37 (2006) 897-903
- [28] H.Y. Kim, T.Y. Park, S.W. Han, H.M. Lee, *J. Cryst Growth* 291 (2006) 207-211
- [29] M. Makhlof, D. Apelian, Casting characteristics of aluminum die casting alloys, Report performed under DOE contract number DEFC07-99ID13716, (2002), 1-46
- [30] J.L. Jorstad, *Die Cast. Eng.* 11/12 (1986) 30-36
- [31] J. Gobrecht, *Giesserei* 61 (1975) 263-265
- [32] ASM Handbook: Properties of Cast Aluminum Alloys, vol. 2, ASM International, Materials Park, OH, 1991, p.152
- [33] C. Mascré, *Fonderie*, 108 (1955), 4330-4334
- [34] S. Seifeddine, S. Johansson, I.L. Svensson, *Mater. Sci. Eng. A* 490 (2008) 385-390
- [35] H. Zahedi, M. Emamy, A. Razaghian, M. Mahta, J. Campbell, M. Tiryakio lu, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 659-670
- [36] J.Y. Hwang, H.W. Doty, M.J. Kaufman, *Mater. Sci. Eng. A* 488 (2008) 496-504
- [37] B. Suárez-Peña, J. Asensio-Lozano, *Scripta Mater.* 54 (2006) 1543-1548
- [38] W. Eidhed, *J. Mater. Sci. Technol.* 24 (2008), 45-47
- [39] S. Murali, K.S. Raman, K.S.S. Murthy, *Mater. Charact.* 33 (1994) 99-112
- [40] G. Timelli, F. Bonollo, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2010) 273-282
- [41] G. Gustafsson, T. Thorvaldsson, G.L. Dunlop, *Metall. Trans. A* 17 (1986) 45-52
- [42] P. Ashtari, H. Tezuka, T. Sato, *Scripta Mater.* 53 (2005) 937-942
- [43] ASM Handbook: Heat treating, vol. 4, ASM International, Materials Park, OH, 1991, pp. 844, 848-850, 877-879
- [44] Y. Shimizu, Y. Awano, M. Nakamura, Proc. 96th Casting Congress, AFS 92-135, Milwaukee, Wisconsin, 1992
- [45] L.A. Narayanan, F.H. Samuel, J.E. Gruzleski, *Metall. Mater. Trans. A* 26 (1995) 2161-2174
- [46] L. Pedersen, Solution Heat Treatment of AlSiMg Foundry Alloys, Ph.D. thesis. Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim, Norway, 1999.
- [47] G.W. Greenwood, *Acta Metall.* 4 (1956), 243-248
- [48] G. Timelli, O. Lohne, L. Arnberg, H.I. Laukli, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 1747-1758
- [49] A.M.A. Mohamed, A.M. Samuel, F.H. Samuel, H.W. Doty, *Mater. Des.* 30 (2009) 3943-3957
- [50] S. Seifeddine, I.L. Svensson, *Mater. Des.* 31 (2010) S6-S12

## Abstract

### Methods to neutralize the effects of iron in Al-Si foundry alloys

**KEYWORDS:** Aluminium alloys, intermetallics, solidification, foundry, defects, metallography, numerical simulation

In commercial Al alloys, Fe is the most common and unavoidable impurity, especially when dealing with recycled materials. Unlike Mg and other elements, Fe cannot be removed from molten Al alloys by conventional foundry treatments. Secondary alloys, particularly those aimed for high-pressure die castings, generally contain a Fe amount up to 1.5 wt.%.

In this work, two different techniques to neutralize the detrimental effects of Fe in Al-Si foundry alloys have been reviewed. The addition of alloying elements, such as Mn, Sr, Co, Be, Cr and K, and thermal treatments, such as non-equilibrium heat treatments and melt superheat, are here considered. The effects of these techniques on the microstructure, defects and mechanical properties of Al-Si alloys have been discussed.

The solid solubility of Fe in Al is very low (<0.05 wt.%), with the result that Fe mainly forms intermetallic compounds. Several types of Fe-rich phases exist, such as  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi,  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> and  $\alpha'$ -Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si.

The  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi phase, with a monoclinic structure, is stable under equilibrium conditions and it appears as a needle or platelet in the microstructure (Figs. 1, 3 and 5). These Fe-rich platelets are hard and brittle, with relatively low chemical bonds with the  $\alpha$ -Al matrix, they form a complex and interconnected network, and therefore they are detrimental for the mechanical properties. Increasing the Fe content and decreasing the cooling rate, the length of the  $\beta$  phase increases, with the result that the mechanical properties, particularly the ductility, dramatically reduce (Figs. 8 and 9). Moreover, the presence of Fe facilitates the porosity formation, because the morphology of the  $\beta$  phase causes feeding difficulties during solidification by blocking the interdendritic channels (Fig. 7). Some works evidenced how the Fe addition decreases SDAS, coarsens the grain especially at low cooling rates (Fig. 6). In A356 alloy, the increasing of the Fe content changes the precipitation sequence of the  $\beta$  phase. At low Fe contents (<0.3 wt.%), the  $\beta$  phase is expected to form at lower temperature through a ternary eutectic reaction. At higher Fe contents (0.7 wt.%), a considerable amount of  $\beta$  particles precipitates prior to the eutectic reaction, leading to the formation of coarse  $\beta$  platelets. Over this value, the  $\beta$  phase can also precipitates as primary (*sludge*), which tends to reduce the capacity of furnace and the alloy's fluidity (Fig. 4).

The detrimental effects of Fe can be neutralized by the addition of small amount of Mn, generally not less than half of the Fe content. The right Mn addition for sand and permanent mould castings can be calculated by empirical formula. The total volume fraction of intermetallic phases in the alloys linearly increases with Mn concentration, but the  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi phase is converted into

$\alpha$ -Al<sub>15</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> phase, that is stable at low cooling rates. At high cooling rates, both  $\alpha$  and  $\beta$  phases are present. The  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> particles are more compact than the  $\beta$  ones and they show a *Chinese script*, star-like or polyhedral morphology (Fig. 12). While the YS does not strongly depend by the Mn content, the UTS and the elongation to fracture improve with increasing Mn (Fig. 16). Addition of Mn causes no discernable changes in casting porosity, but porosity is seemingly concentrated in the centre of the castings (Fig. 15). Excessive Mn addition can cause sludge formation with consequent deterioration of castability.

Trace additions of some elements such as Sr, Co, Be, Cr and K transform the  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi phase into a more compact phase, with the result that the average mechanical properties improve (Figs. 17-19).

In non-equilibrium heat treatments, the solution temperature is higher than the final solidification temperature, so that the secondary phases can completely dissolve in the  $\alpha$ -Al matrix (Figs. 20, 21, 23). The mechanical properties of A319 alloy improve by increasing the non-equilibrium solution temperature up to 520-525°C (Fig. 24). Above this temperature, an incipient melting of grain boundaries causes a rapid deterioration of the properties. Contrary, by removing Mn from the Al alloy, higher solution temperatures can be reached, e.g. 535°C, where the fragmentation and dissolution of  $\beta$  platelets take place. Increasing the solution temperature, the average length and volume percent of the  $\beta$  phase decrease (Fig. 22).

The melt superheat treatment consists of heating the melt at a temperature higher than 700°C, and subsequently pouring and solidifying the material under high cooling rates, so that the Fe-rich compounds crystallize as  $\alpha$  phase. Without Mn addition, high solidification rate is necessary as the  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> phase is metastable. Moreover, the average length and volume fraction of the  $\beta$  phase platelets decrease with increasing melt superheat temperature (Fig. 25).

Recently, through numerical process simulations, it is possible to predict the final microstructure and mechanical properties of a real complex-shape casting, taking into account the detrimental effects of Fe precipitates, with a consequent improvement in reliability and time to market (Fig. 26).