



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JUKKA SIMOLA  
ALSI10MG(FE) PAINEVALUALUMIININ LÄMMÖNJOHTAVUUS

Diplomityö

Tarkastajat: professori Juhani Orkas  
ja professori Pasi Peura  
Tarkastaja ja aihe hyväksytyt  
8. kesäkuuta 2016

## TIIVISTELMÄ

**JUKKA SIMOLA:** AlSi10Mg(Fe) painevalualumiinin lämmönjohtavuus

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 91 sivua

Elokuu 2017

Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Metallimateriaalit

Tarkastajat: professori Juhani Orkas, professori Pasi Peura

**Avainsanat:** alumiini, esieutektinen Fe-pitoiset partikkelit, Hot Disk, kierrätysalumiini, lämmönjohtavuus, lämpökäsittely, metallienvälinen yhdiste, painevalu

Painevalettuja alumiinikomponentteja käytetään usein sähköelektroniikkateollisuuden laitteissa. Prosessorien ja tehovahvistimien kehittyessä niiden tuottama lämpökuorma kohdistuu yhä pienemmälle alalle. Jos lämpöä ei voida tehokkaasti johtaa ja levittää tukirakenteisiin, voivat elektroniikkakomponentit rikkoutua. Alumiini on hyvän lämmönjohtavuutensa ja keveytensä vuoksi yleinen materiaali elektroniikan jäähdytysrivoissa. Kohtalaisen jäykkyytensä ansiosta se tarjoaa lisäksi tukevan kiinnitysalustan elektroniikalle. Painevalumenetelmällä kotelointi ja lämpöjohtavat alumiiniset jäähdytysraketit saadaan yhdistettyä kustannustehokkaasti samaan komponenttiin. Hyvin johtavilla materiaaleilla voidaan välttää kalliit ja vikaantumisalttiit aktiiviset jäähdytyskomponentit.

Työn tavoitteena oli selvittää, mitkä kemialliset ja mikrorakenteelliset ominaisuudet vaikuttavat painevalutun alumiinin lämmönjohtavuuteen. Johtavuuden parantamiskeinoja tutkittiin. Diplomityön tuloksia tullaan hyödyntämään asiakasräätelöinnissä ja laadunvalvonnassa. Työ jakaantui kahteen osaan: Kirjallisuustutkimuksessa selvitettiin alumiinin mikrorakenteen ja koostumuksen vaikutusta lämmönjohtavuuteen. Kokeellisessa osassa tutkittiin sulan kemiallisen modifioinnin sekä valukappeleiden lämpökäsittelyn vaikutuksia lämmönjohtavuuteen. Koesuunnittelussa käytettiin Taguchimenetelmää. Lämmönjohtavuutta mitattiin Hot Disk -menetelmällä. Tutkimusaineistona toimi AlSi10Mg(Fe)-painevaluseos, jonka valu ja lämpökäsittelyt tehtiin Alteams Oy:n Laihian painevalimolla. Mikroskooppitarkastelut tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston Materiaalitekniikan laitoksella.

Tuloksista selviää, että lämpökäsittelylämpötilaa ja -aikaa nostamalla saadaan johtavuus nousemaan arvosta 120 W/m·K arvoon 164 W/m·K. Suuret rautapitoiset faasit sitovat johtavuutta haittaavia seosaineita, pienentäen niiden pitoisuutta alumiinimatriisissa. Lämpökäsittelyssä matriisista erkautuu muita seosaineita, jolloin johtavuus paranee. Strontiumseostuksella voidaan muokata johtavuutta muun muassa paikalliseen jähmetymisnopeuteen ja rautapitoisen faasin sekä piifaasin muodostumiskinetiikkaan vaikuttamalla.

## ABSTRACT

**JUKKA SIMOLA:** Thermal Conductivity of Die Cast AlSi10Mg(Fe) Aluminium  
Tampere University of Technology  
Master of Science Thesis, 91 pages  
August 2017  
Master's Degree Programme in Materials Technology  
Major: Metal materials  
Examiners: Professor Juhani Orkas and Professor Pasi Peura

**Keywords:** ageing, aluminium, die casting, electrical conductivity, heat treatment, Fe-containing particles, Hot Disk, thermal conductivity, thermal plane source, hypoeutectic, intermetallic phases, morphology, secondary alloy

As the circuit packing density increases, thermal concentrations of high power, small footprint electronic components get more intense. Failure of the component will follow, unless heat is transferred away. Aluminium, thanks to its good thermal conductivity, is used in heat dissipating components, such as heat sinks. Die casting allows a seamless integration of such components into aluminium chassis in a very cost efficient way. Improving the conductivity of materials reduces the need of using costly active cooling components, which are also more prone to fail during operation.

The scope of the study was to find effects of heat treatment, chemical composition and microstructure on thermal conductivity of die cast aluminium. The thesis consists of a literature study and a practical study. Thermal conductivity values were measured using the Hot Disk method and optical and electron microscope examination were performed. Design of experiment was done using the Taguchi method in order to find the optimal heat treatment scheme and the optimal chemical composition. Samples of hypoeutectic AlSi10Mg(Fe) alloy were die cast and heat treated in Alteams Oy in Laihia. Microscopy studies were performed at Tampere University of Technology.

The results will be used for product customization and quality control in a die cast aluminium foundry. Increasing the heat treatment times and temperatures improved thermal conductivity from 120 W/m·K up to 164 W/m·K. Formation of large iron containing intermetallics were found to improve on conductivity by arresting chromium and manganese. Heat treatment further lowered solute content in the aluminium matrix, hence improving the total conductivity. High levels of strontium inhibited the formation of said intermetallics and transformed the solidification kinetics and the morphology of silicon phases.

## ALKUSANAT

Diplomityö tehtiin ajanjaksolla 2014 - 2015 Laihialla, Loimaalla ja Tampereella.

Haluan kiittää diplomityön ohjauksesta Juhani Orkasta, Pasi Peuraa, Esa Suikkasta, Hannu Kososta, Veijo Rautaa ja Juha Nykästä. Kiitän Alteams Oy:ta rahallisesta tuesta ja sen henkilökuntaa kaikesta avusta työn suorituksessa. Kiitän Mika Rintamäkeä valukoneen operoinnista ja Jarmo Laaksoa ja Merja Ritolaa avusta näytteenvalmistuksessa ja mikroskooppitarkastelussa. Kiitän Daniel Cederkrantzia Hot Disk -mittausmetodin opetuksesta. Kiitän Jussi Luhtalaa ja Jurvan Koneistus Oy:tä diplomityöhön liittyvien näytteiden valmistelusta.

Kiitän perhettäni ja etenkin vanhempiani kärsivällisyydestä ja kaikesta tuesta opintojeni aikana.

Loimaalla, 2.8.2017

Jukka Simola

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	PAINEVALUALUMIINIKOMPONENTIN VALMISTUS .....	4
2.1	Alumiiniraaka-aineen tuotanto .....	4
2.1.1	Primäärialumiinin tuotanto .....	5
2.1.2	Kierrätysalumiinin tuotanto .....	6
2.2	Painevalumenetelmä.....	8
2.2.1	Painevalukone .....	8
2.2.2	Painevalumuotti .....	10
2.2.3	Valutapahtuma .....	10
2.3	Painevaluseokset .....	12
2.3.1	Alumiinin valettavuus .....	12
2.3.2	Muotin ja sulan väliset reaktiot .....	14
2.3.3	Seosstandardit .....	14
2.4	Epäpuhtaudet, sulkeumat ja huokokset .....	16
2.4.1	Kaasuhuokoisuus .....	16
2.4.2	Mekaaniset epäpuhtaudet .....	17
2.4.3	Sludge eli pohjasakka.....	17
2.4.4	Puhdistuskäsittelyt valimolla .....	19
2.4.5	Laadunvalvonta ja sulapuhtauden seuranta.....	20
2.5	Alumiinin mekaaniset ominaisuudet .....	22
2.5.1	Alumiiniseosten lujittaminen .....	23
2.5.2	Erkaumakarkaisu.....	24
2.5.3	Rakkulat .....	26
2.6	Uudet valumenetelmät.....	27
3.	ESIEUTEKTISEN ALUMIININ MIKRORAKENNE .....	31
3.1	Jähmettyminen sulasta.....	32
3.1.1	Dendriittiverkko .....	34
3.1.2	Eutektikumi .....	35
3.1.3	Suotaumafaasit .....	36
3.2	Alumiinisulan kemialliset käsittelyt.....	38
3.2.1	Eutektisen piin modifiointi.....	39
3.2.2	Raekoon ja dendriittirakenteen modifiointi .....	39
4.	JOHTAVUUS ALUMIINISSA .....	41
4.1	Elektroni- ja fononijohtavuus.....	42
4.2	Sähkönjohtavuuden suhde lämmönjohtavuuteen .....	44
4.3	Mikrorakenteen ja koostumuksen vaikutus johtavuuteen .....	45
5.	KOKEELLINEN OSUUS.....	48
5.1	Koesuunnittelu Taguchi-menetelmällä .....	48
5.2	Koemateriaalit ja niiden valmistus .....	50

5.2.1	Sulan valmistelu.....	50
5.2.2	Lämpökäsittelyt.....	51
5.2.3	Koneistus.....	51
5.3	Optinen mikroskopia.....	52
5.4	Elektronimikroskopia ja EDS.....	52
5.5	Lämmönjohtavuuden mittaus.....	53
5.5.1	Mittausjärjestely.....	57
6.	TULOKSET JA KESKUSTELU.....	60
6.1	Lämmönjohtavuus.....	60
6.2	Mikrorakenteen karakterisointi.....	62
6.2.1	Kemiallinen analyysi.....	62
6.2.2	Optinen mikroskopia.....	64
6.2.3	FEGSEM mikrorakennekuvat.....	65
6.3	Lämpökäsittelyn vaikutus lämmönjohtavuuteen.....	67
6.4	Strontiumin vaikutus lämmönjohtavuuteen ja sekundäärifaaseihin.....	68
6.5	Rautafaasit ja sludge.....	69
6.5.1	Muut seosaineet ja epäpuhtaudet.....	72
6.5.2	Hyvin lämpöä johtava mikrorakenne.....	72
6.6	Lämmönjohtavuusominaisuuksien huomioiminen tuotesuunnittelussa.....	74
6.7	Jatkotutkimussuosituksia.....	74
7.	YHTEENVETO.....	76
	LÄHTEET.....	78

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

Al	Alumiini, alkuaine.
AlB <sub>2</sub> , AlB <sub>4</sub> , AlB <sub>12</sub>	Alumiiniboridi-yhdisteitä.
B	Boori, alkuaine
$\vec{b}$	Burgers-vektori
Be	Beryllium, alkuaine.
C	Hiili, alkuaine.
Cl	Kloori, alkuaine.
Cu	Kupari, alkuaine.
Co	Koboltti, alkuaine.
Cr	Kromi, alkuaine.
DAS	Dendrite Arm Spacing, dendriittirunkojen välinen etäisyys [ $\mu\text{m}$ ].
Dendriitti	Havumaisesti kiteytynyt yksittäinen metallikide.
DCP	Dendrite Coherency Point, dendriittikasvun koherenssipiste Jähmettymisen hetki, jolloin dendriittiverkko kasvaa yhteen ja rajoittaa dendriitinkasvua.
Dislokaatio	Metallihilan epäjatkuvuuskohta, pinousvika tai hilavirhe
Dislokaatioliike	Dislokaatioiden liike, jonka välityksellä muodonmuutos tapahtuu
EDS	Energiadisersiivinen spektroskopia.
Eutektinen koostumus	Kts. eut. reaktio
Eutektinen piste	Faasidiagrammin kohta, jossa sula eutektisella koostumuksella jähmettyy suoraan vastaavan koostumuksen omaavaksi faasiksi.
Eutektinen reaktio	Jähmettymisreaktio, jossa sulan ja siitä jähmettyvän kiinteän faasin keskimääräinen koostumus ovat samat

$f_s$	Fraction solid kiinteän faasin määrä kullakin ajanhetkellä
Faasi	Aineen olotila, koostumukseltaan ja rakenteeltaan yhtenäinen alue.
Fe	Rauta, alkuaine.
$Fe_{CR}$	Kriittinen rautapitoisuus
Fluksi	Metallisulan juoksute ja suoja hapettumista vastaan.
G	Leikkausmoduli
H	Vety, alkuaine.
Hellitys, päästö	Muottiseinämän kaltevuus, jonka avulla kappale tai malline voidaan irrottaa muotista
Imuhuokoisuus	Sulakutistuman aiheuttama huokonen, kun uutta sulaa ei pääse virtaamaan kompensoimaan kutistumista.
k	Jakaantumiskerroin (Distribution coefficient, partition coefficient)
Jakotaso	Taso, joka jakaa kahden eri muottipuoliskon muotoamat muodot valukappaleessa.
Juoksevuus $F_s, F_c$	Sulan kyky juosta jähmettymättä pitkiä matkoja, yksikkö [mm]
Jähmettymiskutistuma	Tilavuuden muutos sulan jähmettymisen aikana.
Jähmeä liukoisuus	Alkuaineiden sekoittuminen yhtenä erottamattomana faasina.
Kiteytymislämpö	Lämpömäärä, jonka alumiini luovuttaa muuttaessan olomuotoa sulasta kiinteäksi.
Kontaktiresistanssi	Materiaalien välisen rajapinnan aiheuttama resistanssi johdumiselle.
Kuumahalkeilu/repeily	Valukappaleen repeily kun esimerkiksi jäännösjännitykset tai muotin ja kutistuvan metallin väliset jännitykset ylittävät viimeisenä jähmettyneen osan mekaanisen kestäkyvyn.
$\kappa, \lambda$	Lämmönjohtavuus, W/m·K.

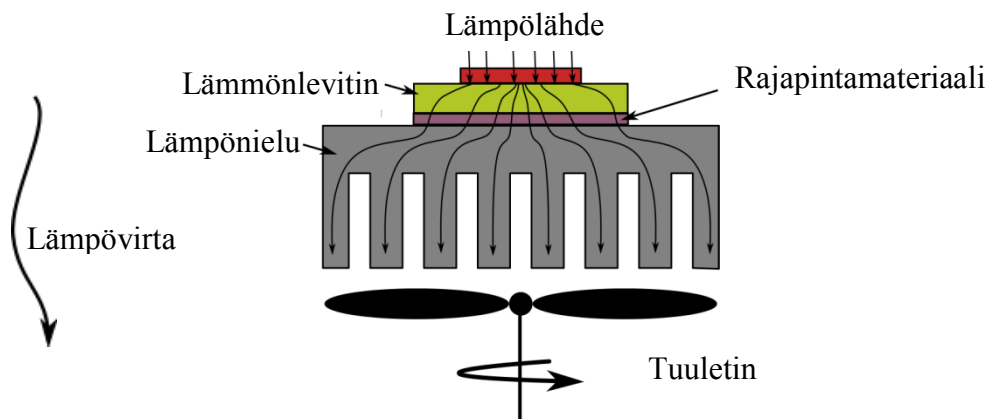


Magnetohydrodynaaminen	Magneettikenttien aikaansaama liike sulassa metallissa
Pseudoplastinen	Ei-newtonilaisen fluidin käyttäytymismuoto, jossa fluidi notkistuu, kun siihen kohdistuu leikkausvoimia
SDAS	Secondary Dendrite Arm Spacing. Sekundääristen dendriittihaarojen välinen etäisyys [ $\mu\text{m}$ ].
Syöttöminen	Sulan metallin jähmettymiskutistumaa ja sulakutistumaa korvaa uuden sulan syöttöminen alueelle.
Z	Massaluku.
Zr	Zirkonium, alkuaine.

# 1. JOHDANTO

Elektroniikan komponenttien tehot nousevat kasvavien tietomäärien ja tiedonvälitysnopeuksien mukana. Tehovahvistimissa ja prosessoreissa syntyvä hukkalämpö kuormittaa elektroniikkaa ja aiheuttaa laiterikkoja ja palvelukatkoja [1]. Tutkimuksissa on havaittu jo 18 celsiusasteen lämpötilan nousun vähentävän elektroniikkakomponentin oletettua elinikää kolmanneksella [2]. Elektroniikan koteloinnissa käytettäviltä materiaaleilta odotetaan yhä tehokkaampaa lämmönlevitys- ja lämmönsiirtokykyä.

Alumiini johtaa jopa kaksi kertaa paremmin lämpöä kuin samanmassainen kuparikappale [3]. Alumiini onkin yleisesti käytetty erilaisten jäähdytysrivastojen eli lämpönielujen materiaalina. Suuren pinta-alansa avulla rivastot siirtävät lämpöä tehokkaasti väliaineena toimivaan kaasuun tai nesteeseen. Passiivisen lämpönielun toiminta perustuu painovoimaisiin konvektiovirtauksiin. Aktiivisessa lämpönielussa konvektiota avustetaan esimerkiksi vesipumpun tai puhaltimen avulla. Kuvassa 1 on esitetty avustetun konvektion sekä lämmönlevittimen ja lämpönielun periaate [2]. Elektroniikkakomponentin ja lämpönielun välissä käytetään usein ohutta, radiaalisuunnassa hyvin johtavaa lämmönlevitintä [4]. Mekaanista kontaktia parannetaan toisinaan ohuella tahnakkerroksella, jonka tarkoitus on täyttää pinnankarheuden aiheuttamat pienet ilmataskut [5].



**Kuva 1.** *Lämmönlevitys ja lämmön johtaminen pois lämpönielun ja avustetun konvektion avulla.*

Painevalun avulla voidaan kustannustehokkaasti yhdistää monimuotoinenkin elektroniikan kotelointi sekä jäähdytysrivastot yhdeksi kappaleeksi. Lämmönlevityskykyä voidaan valukappaleella tehostaa paikallisesti kasvattamalla ainevahvuutta vain kuumimpien elektroniikkakomponenttien kohdalla. Tällä tavoin voidaan madaltaa tuotteiden ko-

konaispainoa ja kuljetuskustannuksia verrattuna pursotettuun tuotteeseen. Seostetulla alumiinilla on kohtalainen lujuus ja jäykkyys, joita voidaan edelleen parantaa lämpökäsittelyllä [6], [7].

Paremmiin lämpöä johtavalla materiaalilla voidaan vähentää aktiivisten jäähdytyskomponenttien ja lämmönlevittimien käyttöä. Tämä lisää huoltovarmuutta ja alentaa valmistuskustannuksia [1]. Puhtaalla alumiinilla on erinomainen lämmönjohtavuus,  $235 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ,  $300 \text{ Kelvinin}$  lämpötilassa mitattuna [8]. Painevaluprosessin ominaispiirteet sekä valuseosten runsas seosainepitoisuus madaltavat kuitenkin johtavuutta [9]. Esimerkiksi alumiinivaluseosten tyypillisesti sisältämällä piillä on voimakas negatiivinen vaikutus lämmönjohtavuuteen piipitoisuuden kasvaessa [9], [10]. Lämpökäsittelyllä ja seostukseen huomiota kiinnittämällä voidaan parantaa painealualumiinin johtavuusominaisuuksia [11].

Korkea jähmettymisnopeus, painealun prosessimuuttajat ja geometrialtaan vaihtelevat valukomponentit aiheuttavat haasteita valettavuudelle [12] ja lämpökäsittelyille [13]. Tuotantoparametrien ja mikrorakenteen yhteys painealualumiinin johtavuusominaisuuksiin on vielä verrattain heikosti tunnettua. Lämpökäsittelyiden avulla on kuitenkin todettu voitavan kohottaa lämmönjohtavuutta myös painealuilla [9], [11].

Diplomityön tavoitteena oli tuottaa tietoa painealualumiinille saavutettavissa olevista johtavuusarvoista. Lisätietoa tarvittiin myös prosessiparametreista ja käsittelyistä, joilla voitaisiin parantaa johtavuutta. Mikrorakenteen yhteys johtavuusominaisuuksiin haluttiin myös selvittää. Tutkimusmateriaali, alumiiniseos  $\text{AlSi10Mg(Fe)}$  (EN AC 43100), on yksi merkittävimmistä ja yleisimmin käytetyistä painealuseoksista [7].  $\text{AlSi10Mg(Fe)}$  muodostaa myös leijonanosan yrityksen painealutuotannosta.

Aiemman tutkimuksen [9] perusteella oli lämpökäsittelylle  $\text{AlSi10Mg(Fe)}$ -valukomponentille asetettu johtavuuden tavoitearvoksi  $150 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . Tuotantokokeissa tavoitteeseen ei kuitenkaan aina päästy. Tarvittiin lisää tietoa lämmönjohtavuusominaisuuksien vaihtelun syistä sekä johtavuuden ja mikrorakenteen välisistä riippuvuuksista. Tutkimuskysymyksiä olivat:

- Miten strontiumseostus (Sr) vaikuttaa lämmönjohtavuuteen?
- Voidaanko painevalettua alumiinia lämpökäsittelemällä saavuttaa johtavuustavoitteet?
- Miten voidaan tuotesuunnittelussa varmistaa tuotteen johtavuusominaisuuksien riittävyys valmistusparametreihin vaikuttamalla?

Kirjallisuusosiossa esitetään alumiinikomponentin valmistusprosessi raaka-aineesta valmiiksi painealutuotteeksi. Lisäksi yhdistetään mikrorakenteen ominaispiirteet johtavuusominaisuuksiin. Metallien lämmönjohtavuusilmiöt esitellään. Kokeellisessa osassa tutkimusmetodina käytettiin suoraa lämmönjohtavuuden mittaustapaa Hot Disk TPS 2200 S laitteella.

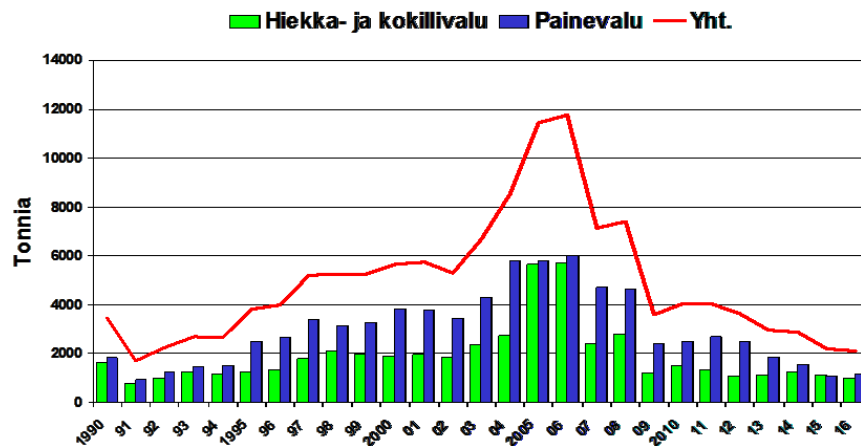
Mikrorakennetarkastelut tehtiin metallografisista hieistä optisella mikroskoopilla ja FEGSEM elektronimikroskoopilla. Alkuaineanalyysit tehtiin optisella emissiospektrometrillä. Mikrorakenteen alkuaineanalyysi tehtiin elektronimikroskooppiin liitettyllä enegiadiispersiivisellä röntgenspektrometrillä (EDS). Tämän lisäksi yleisanalyysi tehtiin yrityksen optisella emissiospektrometrillä. Faasien tunnistukseen käytettiin myös värisyövytettä.

Tutkimusmateriaalit sulatettiin induktiouunissa ja valettiin Bühler H-630-B painevalukoneella Alteams Oy:n tiloissa Laihialla. Myös lämpökäsittelyt ja johtavuusmittaukset suoritettiin Laihialla. Koekappaleet koneistettiin Jurvan Koneistus Oy:llä Kurikassa. Mikroskooppitarkastelut ja kovuusmittaukset tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitoksella.

## 2. PAINEVALUALUMIINIKOMPONENTIN VALMISTUS

Alumiinilla on pieni tiheys,  $2,7\text{kg/dm}^3$  [7], mikä on noin kolmannes teräksen tai kuparin tiheydestä [6], [14]. Alumiini on hyvin reaktiivinen metalli. Ilman ja hapen kanssa kosketuksissa ollessaan alumiinin pinta oksidoiduu välittömästi. Ohut ja tiivis oksidikerros antaa hyvän suojan korroosiota vastaan [15]. Alumiini onkin suosittu konstruktiometalli etenkin sovelluksissa, joissa paino ja kemiallinen stabiilius ovat tärkeässä asemassa.

Kuvassa 2 [16] on esitetty alumiinivalujen tuotantomäärät Suomessa. Kevytmetallivalujen tuotantomäärät olivat hieman yli 2000 tonnia vuodessa vuonna 2016. Raaka-aineena suomalaisilla alumiinivalimoilla käytetään yleisesti esiseostettuja harkkoja, jotka on valmistettu kierrätysalumiinista, primäärialumiinista tai näiden sekoituksesta.



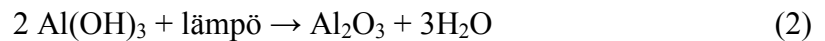
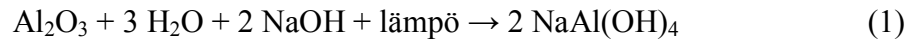
*Kuva 2. Alumiinivalujen tuotanto Suomessa vuosina 1990 - 2016 [16].*

### 2.1 Alumiiniraaka-aineen tuotanto

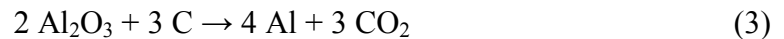
Alumiini esiintyy luontaisesti vain oksidimuodossa. Sitä on maankuoressa runsaasti mm. bauksiittimalmiin sitoutuneena [15], [17]. Primäärialumiinin tuotantoprosessi on erittäin energiaintensiivinen. Sen tehontarve on noin 12 -15 kWh sähköä yhtä tuotettua alumiinikiloa kohti [3], [17], [18]. Korroosionkestonsa ansiosta alumiini on kuitenkin erinomaisesti kierrätettävissä. Alumiinin uudelleen sulattaminen vie vain 5 % primäärialumiinin tuottamiseen tarvittavasta energiasta [15], [19].

### 2.1.1 Primäärialumiinin tuotanto

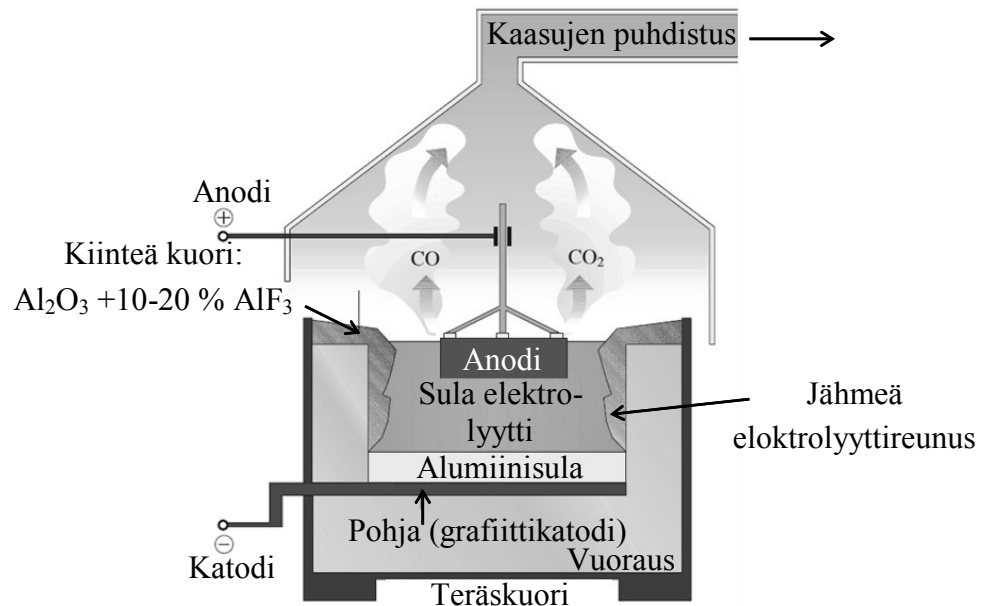
Primäärinen alumiini tuotetaan bauksiittimalmista ensin Bayerin prosessissa puhtaaksi alumiinioksidiksi ja edelleen elektrolyyttisesti alumiiniksi Hall-Héroutl-menetelmällä [15]. Bauksiittimalmin merkittävimmät komponentit ovat epäpuhtaita alumiinin, raudan ja piin oksideja,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ja  $\text{SiO}_2$  [15]. Puhdistusta varten alumiinioksidi liuotetaan Bayerin prosessissa natriumhydroksidilla, jolloin muodostuu sakkana alumiinihydroksidia kaavan 1 [17] mukaisesti. Kalsinoinniksikin kutsutussa prosessissa alumiinihydroksidi muuntuu edelleen puhtaaksi alumiinioksidiksi ja vedeksi kaavan 2 [17] mukaisesti [15].



Puhdistettu ja kuivatettu alumiinioksidi pelkistetään alumiiniksi Hall-Héroutlin elektrolyysiprosessissa. Elektrolyytinä toimiva fluoriyhdiste kryoliitti ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) sijaitsee grafiitilla vuoratussa altaassa, jonka pohja toimii samalla katodina [3], [17]. Sulatilaisen elektrolyytin lämpötila on noin  $960\text{ }^\circ\text{C}$  [14], joten alumiinioksidin pelkistyessä syntyy suoraan sulaa alumiinia kaavan 3 [17] mukaisessa reaktiossa. Yhteen alumiinitonniin käytetään noin 2 tonnia alumiinioksidia, jonka valmistamiseen kuluu 4-6 tonnia bauksiittimalmia [14].



Anodina elektrolyysiprosessissa toimii grafiittikimpale, joka reagoi sähkövirran vaikutuksesta alumiinioksidiin sitoutuneen hapen kanssa ja kuluu vähitellen pois muodostaen hiilidioksidia ja hiilimonoksidia [17]. Sula alumiini laskeutuu altaan pohjalle, josta se voidaan kerätä. Kryoliitti suojaa sulan pintaa hapettumiselta. Prosessista vapautuu kaasuja, joista fluoriyhdisteet puhdistetaan ja kierrätetään takaisin prosessiin [20]. Elektrolyysialtaan kaaviokuva on esitetty kuvassa 3 [21].



**Kuva 3.** Elektrolyysialtaan kaaviokuva. Muokattu lähteestä [21].

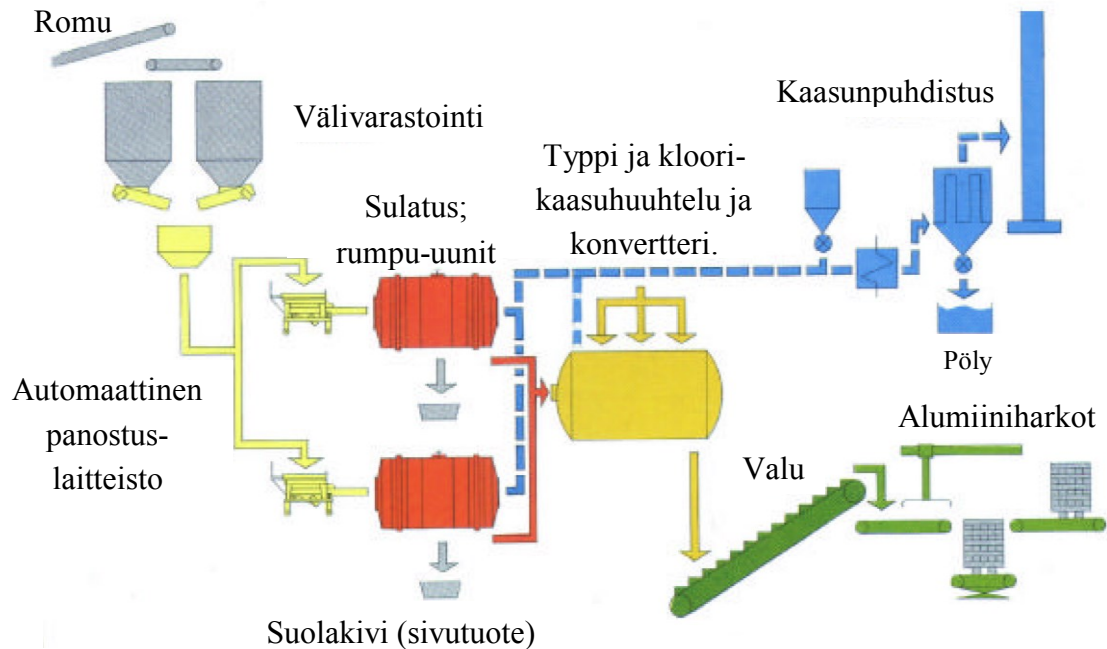
### 2.1.2 Kierrätysalumiinin tuotanto

Kierrätysalumiini valmistetaan lajitellusta alumiiniromusta alumiinisulatoissa. Romu murskataan rengas- ja vasaramurskaimilla helpommin käsiteltävään muotoon. Murske seulotaan ja siitä erotellaan puhaltimien avulla kevyt aines erilleen. Ferromagneettiset metallit kerätään sähkömagneettien avulla. Alumiini erotetaan raskaammista metalleista kellutuskäsittelyllä, jossa hienojakoisella ferropiijauheella muutetaan käytetyn nesteen ominaispaino. Ferropiin määrää säätämällä voidaan ensin kelluttaa esimerkiksi puu ja muut alumiinia kevyemmät materiaalit. Sähkömagneettisten pyörrevirtojen avulla erotellaan kivet ja muut epämetalliset materiaalit. Esikäsitelty alumiiniromu demagnetoidaan, pestään ja kuivataan, jonka jälkeen se panostetaan sulatusuuneihin. Raaka-aineen tarkka koostumus analysoidaan koesuslatuksella. [22], [23], [24]

Sulatus tapahtuu reverb-, eli allasuuneja tai rumpu-uuneja käyttäen [22]. Allasuuni käsittelee ns. likaisen ja puhtaan osan. Raskaimmat epäpuhtaudet saostuvat ensimmäisen uunialtaan pohjalle. Sulaa siirretään altaiden välillä sähkömagneettisten pumppujen avulla. Niiden synnyttämään sulapyörteeseen sekoitetaan valuseosten pii, joka kevyenä sekoittuisi ja liukenisi muuten heikosti. [23]

Sulatus voidaan vaihtoehtoisesti tehdä sulauunissa, joka panostetaan tyypillisesti vain analyysiltään puhtaaksi tunnetulla kierrätysraaka-aineella [23]. Sulatukseen käytetään pyörivää rumpu-uunia. Panostus aloitetaan kalsiumfluoridin, kaliumkloridin ja natriumkloridisuolojen seoksella kuumaan uuniin ja alumiini lisätään sen jälkeen [22]. Pyörivässä uunissa suola pääsee reagoimaan koko sulamäärän kanssa. Suola parantaa alumiinin saantia rikkomalla oksidikalvoja, minkä lisäksi se sitoo sulasta itseensä mm. magne-

siumia [24]. Suolauunilla voidaankin tuottaa seosainepitoisuuksiltaan puhtaimpia kierrätysalumiinilaatujia. Suola antaa myös suojaa, jota ilman alumiini hapettuisi herkästi [22]. Suola ei siirry lopputuotteeseen vaan se on kierrätettävissä sulatuksesta toiseen [24]. Sivutuotteena syntyvä suolakivi erotetaan siihen jääneestä alumiinista erillisessä liuotusprosessissa [23]. Kuvassa 4 [22] on esitetty sekundaarialumiinin valmistusprosessin vaiheet sulatuksesta puhdistukseen ja harkkovaluun.



**Kuva 4.** Kierrätysalumiinin valmistusprosessi loppu- ja sivutuotteineen [22].

Alumiinisulaa käsitellään seuraavaksi konvertterissa, missä lisätään seosaineet tavoiteanalyysin saavuttamiseksi. Noin kaksi tuntia kestävä käsittelyn aikana tehdään esimerkiksi raekokoon vaikuttavat käsittelyt. Konvertterin pohjalla käytetään huokoista kiveä, jonka läpi puhallettu typpikaasu poistaa sulaan liuenneita kaasuja ja epäpuhtauksia. Tarvittaessa puhdistuksessa käytetään apuna fluksia. [23]

Vetykaasu ( $H_2$ ) on merkittävimpiä alumiinin epäpuhtauksia suuren sulaliukoisuutensa johdosta. Kaasupitoisuuden alentamiseksi sula puhdistetaan päästämällä huokoisen pohjakiven läpi typpikaasua konvertteriin [23]. Kaasuhuuhteluvaiheessa vety ja muut sulaan liuenneet kaasut vapautuvat kupliin niissä vallitsevan matalamman höyrynpaineen johdosta. Kuplat nousevat pintaan ja kuljettavat myös hienojakoisia kiinteitä epäpuhtauksia mukanaan. [12]

Jotkin laitokset käyttävät inertin typpikaasun lisäksi reaktiivista kloorikaasua [24]. Kloorihuuhtelun aikana sulaa huuhdellaan 30 minuuttia 0,75 % kloorikaasulla [23]. Virtausnopeutta säättämällä pyritään saavuttamaan stökiometrinen tasapaino jotta välttyttäisiin terveydelle haitallisen alumiinikloridikaasun liialliselta muodostumiselta. Kloorikaasu on vedynpoistajana tehokas, minkä lisäksi se reagoi reaktiivisten metallien, kuten



kalsiumin ja natriumin kanssa. Se on myös tärkeä apuväline etenkin magnesiumipitoisuuden alentamiseksi [25]. Reaktioissa muodostuneet klooriyhdisteet nousevat kuplien mukana pintakuonaan. Konvertterikäsittelyn jälkeen sulan kaasu- ja sulkeumapitoisuus tarkistetaan, alumiini valetaan harkoiksi ja pakataan kuljetusta varten [23].

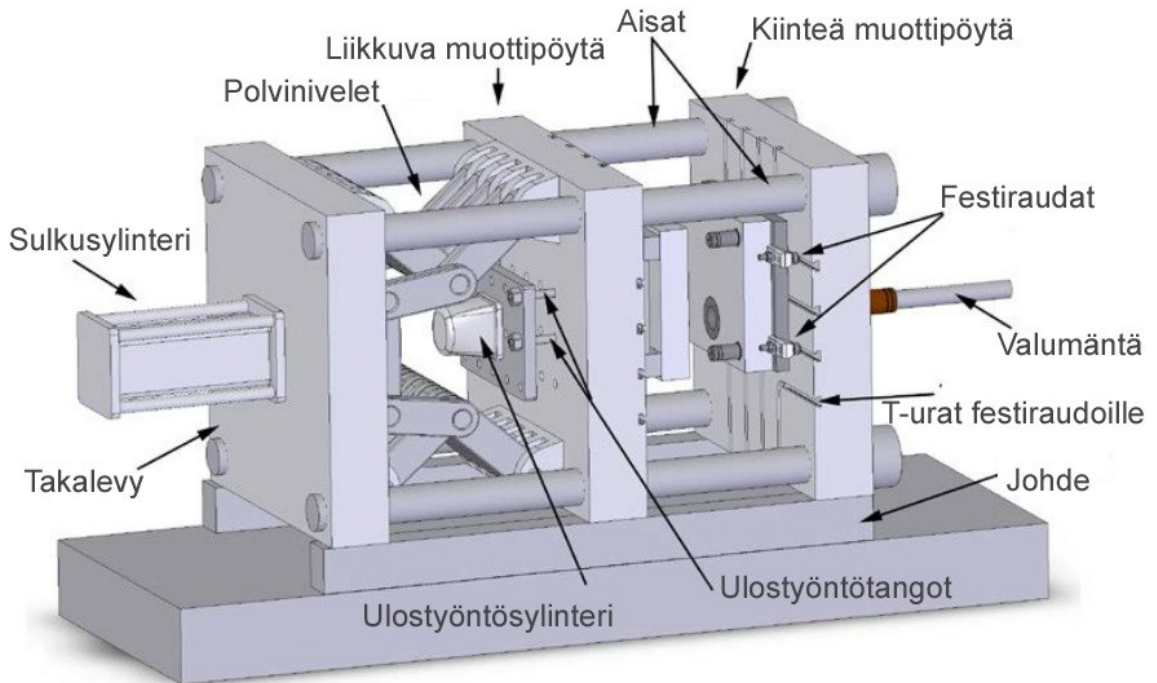
## 2.2 Painevalumenetelmä

Painevalumenetelmällä voidaan valmistaa mittatarkkoja valuja, joilla on erinomainen pinnanlaatu ja vähäinen koneistustarve. Valamiseen käytetään painevalukonetta, jonka tehtävänä on avata ja sulkea muotti ja täyttää se sulalla. Metallin jähmetyttyä muotti myös tyhjenetään koneellisesti uutta valusykliä varten. Painevalukoneen valmistusso-luun on integroitu usein sulan kuumanapituuni, automaattinen annostelija, muotin voi-telu ja temperointilaitteisto, irrotusrobotti, jäähdytysvesiallas sekä valukkeiden koneel-linen poisto. Itse painevalukone koostuu sulkupäästä eli muotin avaus ja sulkumekanis-mista ja iskupäästä eli injektioyksiköstä. [12], [18]

Painevalumenetelmät jaetaan kahteen päätyyppiin: kuumakammion menetelmään sekä kylmäkammion menetelmään [26]. Kuumakammion menetelmässä sulan kuumanapituuni on painetiivis astia. Sula johdetaan siitä valusylinteriin kohottamalla sulan yläpuolisen atmosfäärin painetta. Valun aikana sulakanava pysyy avoinna muottiin, jolloin syöttö-mistä voidaan tehostaa sulakammion paineen avulla. Valun jälkeen ylimääräinen sula palaa takaisin kuumanapituuniin painovoimaisesti. Kylmäkammion menetelmässä taas sula annostellaan napokkaan kanssa jokaiselle valuiskulle erikseen. Mahdollinen yli-määräinen sula jähmettyy valukkeiden kanssa ja poistuu valukappaleen irrotuksen yh-teydessä. [12], [18]

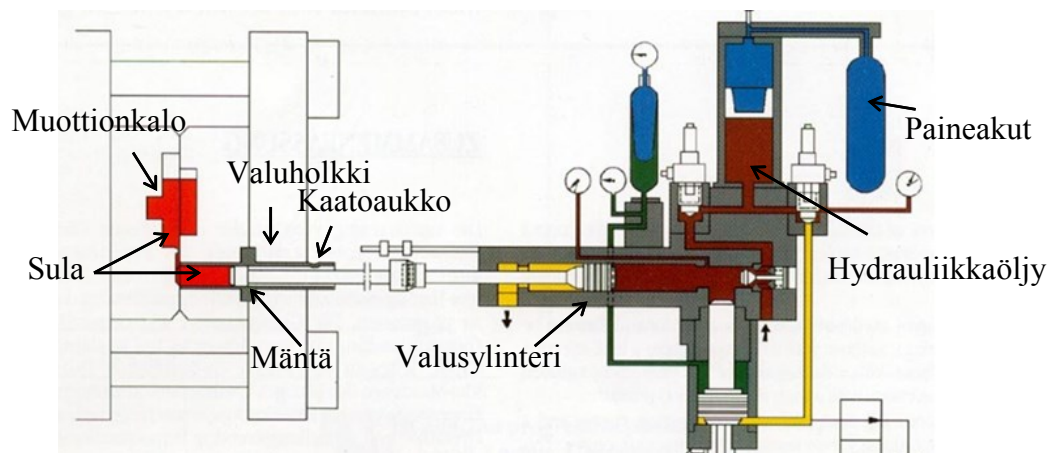
### 2.2.1 Painevalukone

Painevalukone muodostuu perustasta, muotin liikkeitä hallitsevasta sulkupäästä sekä metallisulan injektioista huolehtivasta valupäästä eli iskupäästä. Perusta pitää koneen suorassa ja estää eri osien välisen haitallisen liikkeen syntymisen. Sulkupään takalevyn ja kiinteän muottipöydän välillä olevat aisat tukevat ja ohjaavat liikkuvaa muottipöytää. Muotin puoliskot on kiinnitetty festi- eli kiinnitysraudoilla kiinteään ja liikkuvaan muot-tipöytään. Sulkusylinteri sulkee muotin tiiviisti valuiskun ajaksi. Polviniveliä sul-kusylinteriltä välittämä sulkuvoima määrittää suurimman valupaineen, jolla muotti py-syy tiiviisti suljettuna valuiskun aikana. Tarvittava vastapaine varmistetaan niveliä esi-jännittämällä. Liian pieni esijännitys johtaa perhostamisena tunnettuun muotin vuotami-seen. Liian suuri jännitys taas saattaa vaurioittaa muottia ja taivuttaa muottipöytiä. Muot-in auetessa ulostyöntösylinteri aktivoituu ja ulostyöntötangot irrottavat jähmettyneen kappaleen muottipesästä. Valukoneen sulkupään osat on esitetty kuvassa 5. [18]



**Kuva 5.** Painevalukoneen sulkupään osat. Muokattu lähteestä [18].

Valupää sisältää valuholkin, valusylinterin, injektiomäntää liikuttavan hydraulijärjestelmän ja siihen liittyvän paineakun [12], [21]. Valusylinteri huolehtii sulan annostelusta muottiin, nopean paineiskun tuottamisesta muotin täyttymisvaiheessa sekä tiivistysvaiheen puristusaineesta. Hydraulipumput eivät yksin riitä antamaan hydraulikkaöljylle riittävän suurta nopeutta, vaan lisänä tarvitaan paineakku. Akusta vapautuva typpi-kaasu laajenee erittäin nopeasti ja antaa männän välityksellä hydraulikkaöljylle lisävauhtia. Valupään laitteisto on esitetty kuvassa 6 [27]. Sula kaadetaan valuholkin eli valukammion yläosassa sijaitsevasta aukosta. Holkki ulottuu läpi kiinteän muottipöydän aina muotin jakotasolle asti [18].



**Kuva 6.** Painevalukoneen valupään osat sisältävät sulan kaatoaukon ja valumäntää liikuttelevan hydraulikkajärjestelmän. Muokattu lähteestä [27].

## 2.2.2 Painevalumuotti

Painevalumuotin on kestävä toistuvia lämpösyklejä ja sulan suuren virtausnopeuden aiheuttamaa kulutusta. Muotti valmistetaan useimmiten kuumatyöteräksestä, johon on seostettu mm. kromia, vanadiinia, molybdeeniä ja nikkeliä [26]. Teräkseltä vaaditaan korkeaa myötölujuutta, hyvää kuumalujuutta, korkeaa virumiskestävyyttä, päästönkestävyyttä sekä sitkeyttä [28]. Muotin on johdettava hyvin lämpöä ja sen lämpölaajenemiskertoimen on oltava pieni. Sulan metallin ja muotin välisiä reaktioita voidaan ehkäistä pintakäsittelyn sekä muotin voitelun avulla [12]. Muotin pinnankarheuden tulee olla sopiva, jotta siihen ruiskutettava voiteluaine tarttuu muottiin eikä valumia synny [27]. Pintakarkaisulla voidaan parantaa muotin eroosionkestävyyttä ja sitkeysominaisuuksia [28].

Muotti koostuu teräksisestä muottilevystä ja siihen upotetusta työkaluteräksestä valmistetusta insertistä [26]. Inserttiin on koneistettu kappaleen muodot antava muottionkalo, johon sula valetaan. Muottipakettiin voidaan liittää hydraulisia tai sähköisiä laitteita keernanvetoa varten, jolloin voidaan tuottaa vastapäästöllisiä tuotteita [18]. Muottiin porataan myös jäähdytysaineen virtauskanavistot, joita voidaan käyttää myös muotin esilämmitykseen eli temperointiin [28]. Porttikanaavia vastapäätä käytetään ylijuoksupusseja [29], joiden tehtävä on voiteluaineiden ja muiden epäpuhtauksien likaaman metallin kokoaminen. Lisäksi ne ohjaavat virtausta, toimivat ilmanpoistoina sekä tasaavat lämpötilaeroja. Niitä voidaan käyttää myös ulostyöntimien kohdalla, kun kappaleeseen ei haluta näkyviä ulostyöntöjälkiä.

Muotin pysyessä tasalämpöisenä voidaan valusykliä nopeuttaa ja vähentää veden tiivistymistä muottipinnoille jäähdytysaineen ruiskutuksessa. Lisäksi lämpöshokin aiheuttama eroosio vähenee ja muotin kestoikä kasvaa. Tyypillinen muotin esilämmityslämpötila on 200 - 300 °C, jossa muottimateriaalin murtositkeys on huomattavasti suurempi kuin huoneenlämpötilassa. Muotin pintalämpötila voi olla hieman sitä korkeampikin. Ulostyöntölämpötila rajoittaa muotin pintalämpötilaa ja jäähdytystä on käytettävä, jotta valusyklin kesto ei kasva liiaksi. [28]

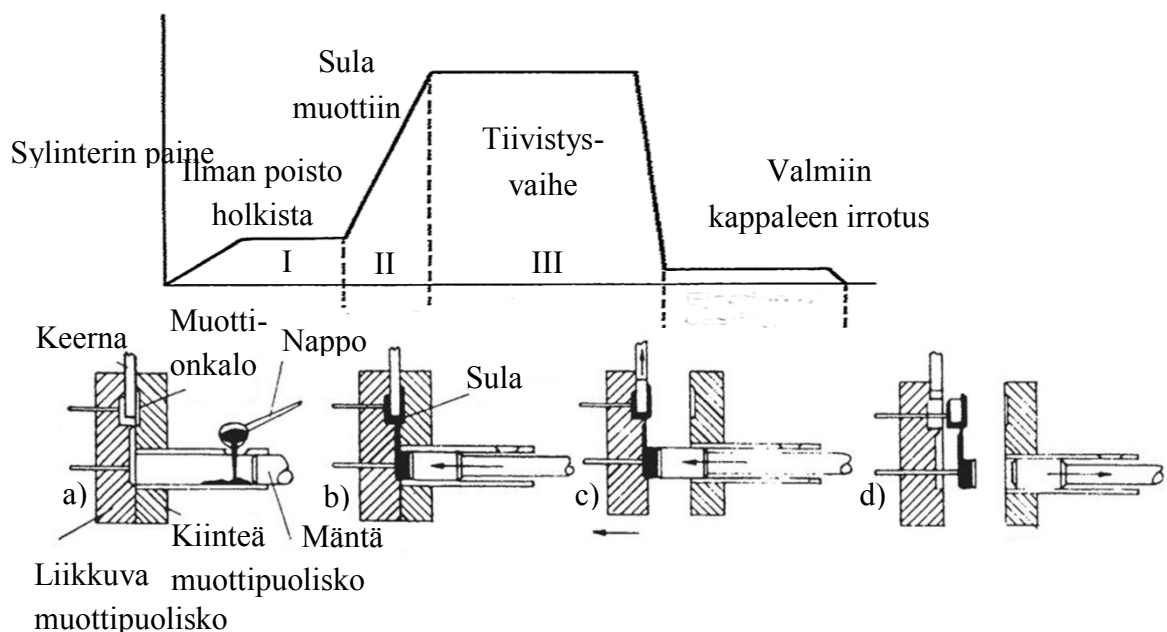
## 2.2.3 Valutapahtuma

Valutapahtuma alkaa muotin voitelulla ja sulkemisella. Sula annostellaan napolla joko koneellisesti tai käsin valuholkissa olevasta reiästä. Valusylinteri täyttää muotin kolmevaiheisella puristuksella, josta voidaan erottaa seuraavat päävaiheet [12], [26]:

- I vaiheessa sulaan synnytetään aaltorintama, joka tyhjentää etenemisellään ilmat valuholkista [30].
- II vaiheessa injektiosylinteri saa paineakuista nopeaan liikkeeseen tarvittavan nopean paineenlisäyksen ja muotti täyttyy nopeasti sulasuihkulla. Suihkun nopeus ja hienojakoisuus on merkittävä pinnanlaatuun vaikuttava tekijä [29].

- III vaiheessa valusylinteri tuottaa tiivistyspaineen, jonka tarkoitus on kompensoida sulakutistumaa ja vähentää kutistumishuokoisuutta. III vaiheen puristus-paineella on suuri merkitys valun painetiiviydelle [29].

Muotin avautuessa mäntä työntää ulos holkkiin jähmettyneen tabletin, jolloin kappale valukkeineen jää kiinni liikkuvaan muottipöytään. Mahdolliset keernat vedetään ulos ja kappale irrotetaan robotin ja ulostyöntimien avulla. Muottiin suihkutetaan voiteluaine ennen sen uudelleensulkeutumista. Kuvassa 7 [12], [31] on esitetty vaiheisiin I – III sekä kappaleen irrotukseen liittyvät valutapahtumat ja valusylinterin kussakin vaiheessa tuottama paine. [12], [18], [31].



**Kuva 7.** Valutapahtuman eteneminen vaiheittain: a) muotin sulkeuduttua sula nostellaan valuholkkiin b) valuisku c) muotin avaaminen ja keernanveto d) ulostyöntimien aktivointi ja kappaleen irrotus. Muokattu lähteistä [12] ja [31].

Valun jälkeen seuraavat vaiheet ovat vesisammutus, valukkeiden poisto taittamalla tai sahaamalla sekä osan mahdollinen oikaisu. Painevalukappaleen mittatarkkuudesta johtuen koneistustarve on pieni, minkä lisäksi pinnanlaatu on riittävä sellaisenaan useimpiin sovelluksiin [18]. Pintakäsittely voidaan tehdä maalaamalla tai anodisoimalla. Joissakin erikoissovelluksissa käytetään kaasufaasista saostettuja metallisia pinnoitteita. Niiden ansiosta painevalettuun alumiiniin voidaan kiinnittää komponentteja esimerkiksi juottamalla. Alumiinin lämmönsäteilokykyä ympäristöönsä voidaan tehostaa emissiivisyyttä lisäävällä pinnoitteella. Esimerkiksi musta-anodisoinnilla voidaan alumiinisen lämmönvaihtimen emissiivisyyttä kohottaa jopa 95 % [3].

Painevalimolla voidaan konekannasta riippuen tehdä pitkälle vietyjä valujen jatkokäsittelyjä, kuten koneistusta sekä pintakäsittelyjä. Hartsitiivistäminen sulkee pinnan avoimet huokokset, joihin jäävät kaasut voisivat pilata maalipinnan [32]. Hartsikäsittely hel-

pottaa myös anodisointia, koska allaskäsittelyjen jälkeen nesteet poistuvat sileältä pinnalta täydellisemmin. Hartsitiivistyksellä varmistetaan huokoisten valujen hyvä vesi- ja painetiiveys. Koneistetuille, pestyille ja maalatuille valuille voidaan lisäksi pursottaa kotelon kannen reunatiivisteet. Näin vältetään tiivistepintojen uudelleenlikaantumiselta kuljetuksen aikana.

## 2.3 Painevaluseokset

Puhtaan alumiinin lujuus ja kovuus ovat matalia, ja voimakkaan hapettumistaipumuksensa vuoksi sitä on vaikea valaa [18]. Seostus parantaa valettavuutta, minkä lisäksi sillä vaikutetaan lujuusominaisuuksiin dispersio-, erkauma- tai liuoslujituksen keinoin [6]. Alumiinin standardiseoksia jaotellaan niiden pääasiallisten seosalkuaineiden mukaisesti. Alkuaineita voidaan ryhmitellä pääseosaineiksi, apuaineiksi, mikrorakenteen modifioijiksi tai epäpuhtauksiksi [12], [33].

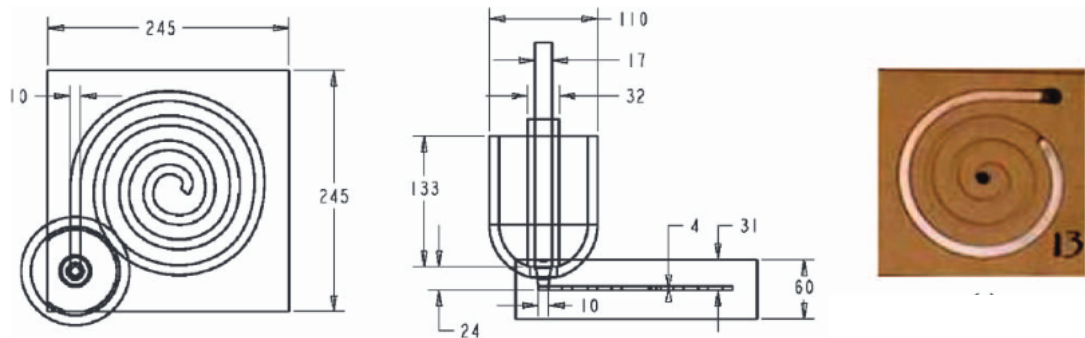
Valuseoksissa pii on merkittävin valamista helpottava seosaine. Piiseostuksella ei kuitenkaan yksinään ole merkittävää kohottavaa vaikutusta alumiinin lujuuteen [33]. Piin lisäksi tyypillisiä seosaineita ovat kupari (Cu), Magnesium (Mg), Nikkeli (Ni) ja sinkki (Zn) [18]. Lisäksi käytetään muita apuaineita, joilla saavutetaan teknisiä erityisominaisuuksia. Painevaluun näistä soveltuvat hyvin AlSi-, AlSiMg-, AlSiCu- ja AlMg-ryhmien seokset [12], [18].

Lisäämällä AlSi-seoksiin magnesiumia tai kuparia saadaan aikaan karkenevia valuseoksia [15]. Seosaineiden hallittu erkautuminen hienojakoisiin faaseihin esimerkiksi keino- vanhennuskäsittelyssä on edellytys lujuusominaisuuksien paranemiselle. Kuparin tapauksessa erkautuu  $Al_2Cu$ -partikkeleita, joilla on voimakas lujittava vaikutus, mutta samalla seoksen korroosionkesto heikkenee [12], [34]. Magnesium muodostaa AlSi-seoksissa erkautuessaan  $Mg_2Si$ -faasia. Magnesiumseosteisten alumiinien korroosionkestävyys on hyvä [18].

### 2.3.1 Alumiinin valettavuus

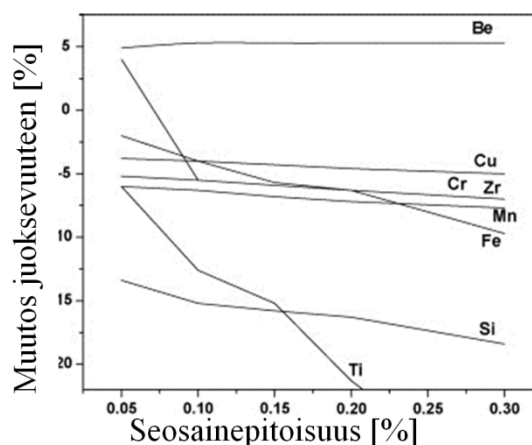
Alumiinivaluseosten keskeiset valuominaisuudet liittyvät juoksevuuteen, kuumarepeilyn kestoon sekä sulan kiinnitarttumistaipumukseen teräsmuottiin, etenkin painevalussa [35]. Seostamattoman alumiinin jähmettymiskutistuma on noin 7 %, kun taas puhdas pii (Si) laajenee jähmettyessään jopa 18 % [6]. Seostamalla alumiinin piitä sopivalla seosuhteella voidaan alumiinin jähmettymiskutistumaa pienentää. Jo 5 prosentin piipitoisuus riittää ehkäisemään kutistuman aiheuttamaa kuumarepeilyä [33]. Binäärisen alumiini-pii -systemin sulamispiste on alhaisin 12,6 prosentin piipitoisuutta vastaavalla eutektisellä koostumuksella [36]. Juoksevuus kuvaa etenevän alumiinisularintaman kykyä säilyttää liikkeensä sen jäähtyessä ja sulan jähmettyessä [37]. Juoksevuuden mittaussikkönä käytetään matkaa millimetreinä, jonka sula kulkee teräskokillin urassa [7], [38]. Kuvassa 8 [38] on esitetty juoksevuuden mittaamismenetelmässä käytettävä spi-

raalinmallinen testikokilli. Etenkin ohutseinämäisissä valuissa kuten painevaluissa hyvä juoksevuus on edellytys valun onnistumiselle [39].



**Kuva 8.** *Spiraalikokilli on yksi esimerkki sulan juoksumatkan mittausvälineestä. Kuvan mitat ovat millimetreinä. [38]*

Puhtailla metalleilla on pääasiassa hyvät juoksevuusominaisuudet, sillä niillä on usein kapea jähmettymisalue [6]. Jähmettyminen tapahtuu silloin pienen lämpötilamuutoksen aikana lähinnä sularintaman kärjessä sekä kuorimaisesti muottia vasten [39]. Runsaasti seostetuilla metalleilla jähmettymisalue on laaja ja juoksevuus saattaa jäädä murtoosaan puhtaan metallin juoksevuudesta [39]. Sulamislämpötilalla on suuri vaikutus juoksevuuteen, ja eutektisilla seoksilla onkin myös hyvät juoksevuusominaisuudet. Mekaaniset epäpuhtaudet, kuten oksidit sekä sulasta aikaisessa vaiheessa kiteytyvät alumiinidendriitit heikentävät nopeasti virtausnopeutta. Myös sulasta erottuvat suurikokoiset metallienväliset yhdisteet, kuten rautapartikkelit voivat estää sulan virtauksia. Kuvassa 9 [44] havaitaan, miten eri metallit heikentävät sulan virtausta niiden pitoisuuksien kasvaessa. Poikkeuksena on beryllium, joka modifioi rautapartikkeleja ja neutralisoi niiden vaikutuksen juoksevuuteen [40].



**Kuva 9.** *Eräiden alkuaineiden vaikutuksia alumiiniseosten juoksevuuteen [44].*

Sulan yllämmöllä ja valuaihion seinämänpaksuuksia kasvattamalla voidaan jonkin verran parantaa juoksevuutta [39], [41]. Näillä toimilla voi kuitenkin olla negatiivisia vaikutuksia valusyklin kestoon ja työkalujen kestävyuteen [41]. Lisäksi yllämpö rikkoo

etenevän sularintaman yhtenäisyyttä, mikä lisää sulan hapettumista ja kaasujen sekoittumista sulaan [42]. Myös turbulenttinen virtaus valussa sekä sulan huolimaton käsittely lisäävät oksidikontaminaatiota [12].

Koneistettavuus on myös valettavuusominaisuus. Etenkin korkeissa lämpötiloissa muodostuneiden kovien metalliyhdisteiden sekä primäärisen piin läsnäolo vaikeuttavat koneistusta ja heikentävät terien kestoa. Seoksen kumimaisuus koneistettaessa etenkin niukkaseosteisilla laaduilla aiheuttaa ongelmia terään tarttuvan ”rään” muodossa. Vaikeudet koneistuksessa näkyvät muun muassa pinnanlaadun heikkenemisenä, terien rikkoutumisena tai tärinänä. Seostus on merkittävimpiä koneistukseen vaikuttavia tekijöitä ja etenkin Si, Cu ja Mg vaikuttavat lujitusvaikutustensa takia. Koneistusparametrien valinnalla useimmat alumiiniseokset ovat kuitenkin hyvin koneistettavissa. [43]

### 2.3.2 Muotin ja sulan väliset reaktiot

Painevalumuottiteräs reagoi herkästi sulan alumiinin kanssa aiheuttaen alumiinin tarttumista muottiin [45]. Tämä kiinnipalaminen tai hitsautuminen johtuu raudan diffuusiosta teräsmuotista alumiiniin päin [46]. Tarttuminen johtaa sulan heikentyneeseen virtaukseen, muotin ennenaikaiseen eroosioon ja lisääntyneisiin valuvirheisiin [12], [47]. Sulan korkea lämpö sekä suuret virtausnopeudet esimerkiksi sisäänmenoissa sekä liian pitkä täytöstymisaika lisäävät kiinnipalamisen riskiä [12]. Myös muottimateriaalin paikalliset paksuusvaihtelut aiheuttavat kiinnipalamista paksuimmissa kohdissa [43].

Kiinnitarttumista pyritään ehkäisemään muotin voitelulla sekä seostamalla alumiiniin vähintään 0,5 % rautaa [43]. Kuuma alumiinisula liuottaa rautaa myös muotista ja sulan käsittelyyn käytetyistä työkaluista. Rautaa kerääntyy valimon kiertoromuun sekä kierrätysalumiiniin, josta suurin osa kaupallisista painealuseoksista on valmistettu [48]. Kierrätysalumiininkin rautapitoisuus voi kohota 1,5 prosentin luokkaan [49]. Raudan poistamiseksi ei ole olemassa taloudellista keinoa [50].

### 2.3.3 Seosstandardit

Yhteiseurooppalaiset EN-standardit koskevat alumiiniseosten nimikejärjestelmää, joka voi olla numeerinen tai kemialliseen koostumukseen perustuva [51], [52]. Seosten nimeämisjärjestelmä perustuu kansainvälisen ISO-standardisointijärjestelmän sekä amerikkalaisen Aluminium Associationin (AA) numerojärjestelmään [53]. Suomessa käytettävät SFS-standardit SFS-EN 1706 ja SFS ISO 3522 määrittelevät alumiinista valettujen kappaleiden kemiallisen koostumuksen rajat sekä erillään valettujen koesauvojen mekaaniset ominaisuudet [54]. Uudelleensulatettavien raaka-aineharkkojen koostumuksen ja spesifikaation määräävät taas standardit EN 1780-1, EN 1780-2 ja EN 1780-3 sekä EN 1676 [54].

EN-standardin numeeriset pääryhmät alumiiniseoksilla ovat uudelleensulatettavat harakat (AB), valuseokset (AC), muokattavat seokset (AW) sekä esiseokset (AM). Valuseoksia on 36 tyyppiä, joista 29 kuuluu alumiini-pii ryhmään. Taulukossa 1 [26], [53] on yhdistetty numeerisen ja kemialliseen koostumukseen perustuvat seostunnukset, joista taulukoituna on 11 pääseosryhmää. X-kirjaimet edustavat numerosarjoja, joilla merkitään yksittäisiä teknisesti merkittäviä seoksia kunkin ryhmän sisällä. Taulukossa 2 on lueteltu alumiinivalujen toimitustilamerkinnot ja merkinnot valumenetelmien mukaan [26], [53]. Taulukko 3 listaa lisämerkinnät eri valutavoille [54].

**Taulukko 1.** Valuseosryhmät pääseosaineiden mukaan ryhmiteltynä. [26], [53]

Numero	Tyyppi
AC 2 1 XXX -	Al Cu
AC 4 1 XXX -	Al SiMgTi
AC 4 2 XXX -	Al Si7Mg
AC 4 3 XXX -	Al Si10Mg
AC 4 4 XXX -	Al Si
AC 4 5 XXX -	Al Si5Cu
AC 4 6 XXX -	Al Si9Cu
AC 4 7 XXX -	Al Si(Cu)
AC 4 8 XXX -	Al SiCuNiMg
AC 5 1 XXX -	Al Mg
AC 7 1 XXX -	Al ZnMg

Lisäksi standardit SFS-EN 1706 ja ISO 3522 kuvaavat toimitustilaa ja valumenetelmää taulukoiden 2 ja 3 mukaisilla merkinnöillä [54]:

**Taulukko 2.** Alumiinivalujen toimitustilamerkinnot [26], [53].

Merkintä	Selite
F	Valutila
O	Hehkutettu
T1	Kontrolloidusti jäädytetty valu ja luonnollisesti vanhennettu
T4	Liuoshehkutettu ja luonnollisesti vanhennettu, mikäli mahdollista
T5	Kontrolloidusti jäädytetty valu ja keinovanhennettu tai ylivanhennettu
T6	Liuoshehkutettu ja täysin keinovanhennettu
T64	Liuoshehkutettu ja keinovanhennuksella alivanhennettu
T7	Liuoshehkutettu ja keinovanhennuksella ylivanhennettu (stabiloitu)



**Taulukko 3.** Valumenetelmälle on em. standardeissa annettu seuraavat merkinnät [54]:

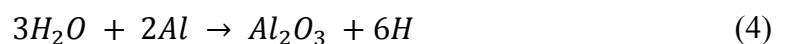
Merkintä	Selite
S	Hiekkavalu
K	Kokillivalu
D	Painevalu
L	Tarkkuusvalu

## 2.4 Epäpuhtaudet, sulkeumat ja huokokset

Alumiinikomponentin mekaaniset ominaisuudet ja jatkokäsiteltävyys riippuvat valuun käytetyn sulan laadusta. Mekaaniset epäpuhtaudet, kuten oksidit toimivat haurasmurtumia ydintävinä kohtina. Raaka-aineen laatu vaihtelee sen tuotantotavan (primääri- / sekundääri-) ja tuotantolaitosten kyvykkyyden mukaan. Raaka-aineharkon materiaalivirheet periytyvät herkästi myös valukappaleeseen [55]. Huokoisuus valussa johdetaan usein huolimattomasta sulankäsittelystä tai riittämättömästä puhdistuskäsittelystä. Valimoympäristössä sulkeumat ja huokokset liittyvät usein myös uunien kunnossapitoasioihin ja muotin voiteluaineisiin. [12]

### 2.4.1 Kaasuhuokoisuus

Ilman sekoittuminen sekä orgaanisten voiteluaineiden kaasuuntuminen muotissa lisäävät huokoisuutta painevalutuotteissa [56]. Nopean männänliikkeen aiheuttama turbulenssi ja huolimaton sulankäsittely lisäävät oksidikontaminaatiota. Uusi paljastuva sula hapettuu ja oksidoituneet kerrokset sekoittuvat sulaan [12]. Sulaan sekoittuneet kaasukuplat reagoivat sulan kanssa jättäen jälkeensä pitkiä hapettuneita oksidivanoja kohotesaan pintaa kohti [12]. Oksidien reagoidessa sulan kanssa syntyy aikaa myöten raskeampia oksideita [34], kuten korundia ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ja spinelliä ( $\text{MgOAl}_2\text{O}_3$ ). Kaikenlainen kosteus tuotantoprosessissa aiheuttaa voimakasta vetykaasun muodostumista. Erittäin reaktiivinen alumiinisula kaappaa vesimolekyyliltä happiatomin kaavan 4 mukaisesti [24].



Myös kierrätysalumiinissa esiintyvä magnesiummetalli muodostaa vetykaasua reagoidessaan vesihöyryn kanssa kaavan 5 mukaisesti. Muita vedyn lähteitä ovat muun muassa fossiiliset polttoaineet, joita käytetään uunien ja siirtosenkkojen lämmittämiseen. [24]



## 2.4.2 Mekaaniset epäpuhtaudet

Sulan alumiinin kiinteät epäpuhtaudet voivat olla ulkosyntyisiä eli vierasperäisiä tai sisäsyntyisiä eli sulareaktioissa syntyneitä. Tyypillistä sisäsyntyisille sulkeumille on niiden pieni koko, mikä vaikeuttaa niiden poistoa kaasuhuuhtelulla. Taulukossa 4 [12] on lueteltu tyypillisimpiä kiinteitä epäpuhtauksia ja niiden synty lähteitä. [25]

**Taulukko 4.** Alumiinisulan epäpuhtaudet ja niiden lähteet [12].

Sulkeuman tyyppi		Mahdollisia lähteitä
Karbidit	$Al_4C_3$	Primäärialumiinin valmistus
Borokarbidit	$Al_4B_4C$	Booraus käsittely
Boridit	$TiB_2, AlB_2$	Raekoon hienontamiskäsittely
Grafiitti	C	Fluksausvälineet, roottorit ja sulaan sekoittuneet kalvot
Suolat, Kloridit, Fluoridit	NaCl, KCl, $MgCl_2$ , jne.	Kloorihuuhtelusta tai fluksauksesta
$\alpha$ -alumiinioksidi	$\alpha-Al_2O_3$	Kova korundi joutuu sulaan pinnasta ja uunin seinämistä korkeassa lämpötilassa (sulatus)
$\gamma$ -alumiinioksidi	$\gamma-Al_2O_3$	Kaadossa sulaan sekoittuvat pehmeät ja taipuisat oksidikalvot
Magnesiumoksidi	MgO	Mg-pitoisten seosten hapettumistuote, syntyy myös kosteuden vaikutuksesta
Spinelli	$MgOAl_2O_3$	Mg-seosteisessä sulassa ajan kanssa syntyvä yhdiste

Sulassa olevat mekaaniset epäpuhtaudet kuten oksidit ja muut partikkelit madaltavat murtositkeyttä. Kriittisen partikkelikoon ylitettyään niiden jännityksiä ydintävä vaikutus kasvaa. Epäpuhtaudet haittaavat valuseosten juoksevuutta ja voivat heikentää hitsattavuutta, koneistettavuutta ja korroosio-ominaisuuksia. Esimerkiksi fluksijäämät voivat vesiympäristöissä liueta muodostaen kappaleiden pinnoille suolakiteitä ja värjäytymiä. [34], [57]

## 2.4.3 Sludge eli pohjasakka

Ylimääräistä rautaseostusta alumiinissa tulisi välttää, koska se muodostaa matalan tasapainoliukoisuuden takia sekundääri faaseja [49]. Korkeissa lämpötiloissa syntyvät rautapitoiset faasit voivat lisätä esimerkiksi imuhuokoisuutta [50], [57], [48], Ne heikentävät myös mekaanisia ominaisuuksia muodostamalla haurasmurtumia ydintäviä teräväsärmäisiä liuskamaisia  $\beta-Al_5FeSi$  -partikkeleita [57] (myöhemmin  $\beta-Fe$ ). Poikkileikkaushi-

eessä ne erottuvat neulamaisina juovina, joiden pituus kasvaa nopeasti rautapitoisuuden kohotessa [58].

Mekaaniset ominaisuudet paranevat modifioimalla  $\beta$ -Fe -partikkeleita, jolloin niiden morfologia muuttuu tähtimäiseksi tai monitahokkaaksi [43]. Etenkin mangaaniseostuksen modifiointivaikutus tunnetaan, mutta myös beryllium, kromi, nikkeli ja koboltti muokkaavat morfologiaa tehokkaasti [43], [48], [59]. Mangaani myös säilyttää suuremman määrän rautaa alumiinimatriisissa estämällä raudan erkautumista. Alumiinimatriisissa pysyessään raudan vaikutus tarttumisominaisuuksiin paranee [48]. Mangaanin avulla voidaankin madaltaa keskimääräistä rautapitoisuutta minkä lisäksi alumiinimatriisissa sillä on lujittava vaikutus [60]. Sopivaksi raudan ja mangaanin suhteeksi on kirjallisuudessa [61], [60] esitetty Mn:Fe  $\sim$  1:2. Mn-seostuksen oikeasta tasosta on edelleen montaa mielipidettä, eikä sen ole yksinään havaittu modifioivan täydellisesti  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi faasia [60].

Modifioidut rautapartikkelit muodostavat morfologialtaan tiiviimpiä ja moniulotteisia rakenteita, kuten "chinese script" nimellä kutsuttua  $\alpha$ -(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Al<sub>15</sub> -faasia (*myöhemmin  $\alpha$ -Fe*) [58]. Ne ovat kovia metallienvälisiä yhdisteitä, jotka voivat vaikeuttaa koneistusta ja johtaa muottien ennenaikaiseen kulumiseen [50], [48]. Makhlof & Apehianin mukaan [43] tähtimäisen  $\alpha$ -Fe -partikkelin kovuus voi nousta jopa 780 - 900 Vickersiin.

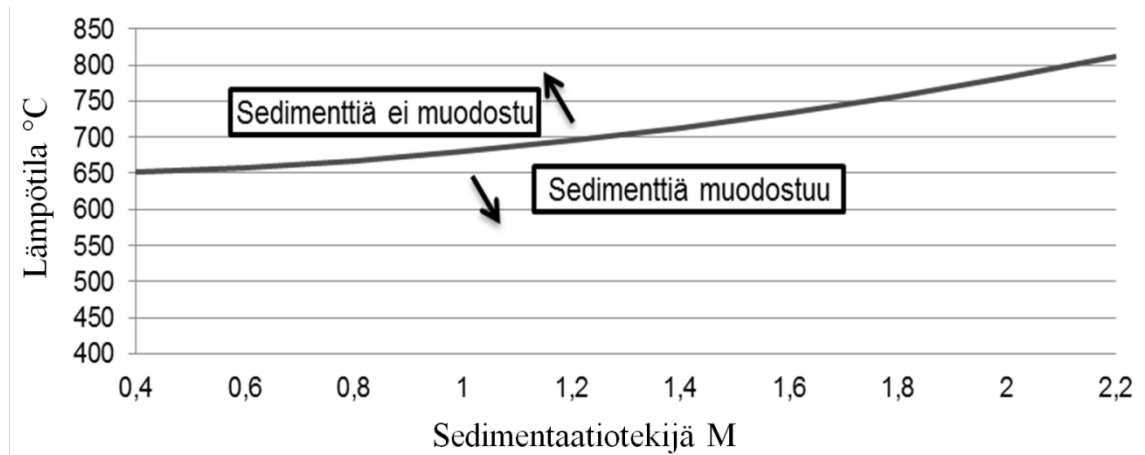
Suuriksi kasvaessaan raskaita alkuaineita sisältävät rautapartikkelit saostuvat kuumenapitouunin pohjalle ja vähentävät uunin kapasiteettia [60]. Pohjasakasta käsin rauta ei enää voi vaikuttaa myöskään tarttumisominaisuuksiin [43]. Uunin pohjasakka koostuu pääasiassa raskaiden alumiini- ja magnesiumoksidien ja sekoituksesta [43]. Joukossa on primäärisesti kiteytyneitä metallien välisiä yhdisteitä jotka sisältävät esimerkiksi alkuaineita Fe, Si, Cr, Mn ja Mg [48]. Valimokielessä puhutaan sakasta tai englannin kielen termistä *Sludge* [59], joka saostuu hopeanvärisenä hiekkana [34]. Sludgella viitataan kirjallisuudessa vaihtelevasti pohjasakkaan, suuriin sakkapartikkeleihin tai rautapitoisiin partikkeleihin yleensä. Pienimpien partikkelien laskeutuminen sulan pohjalle on niin hidasta, ettei niitä yleensä pidetä haitallisina Sludge-komponentteina [43]. Sakan muodostuminen on riippuvainen lämpötilasta ja sulan koostumuksesta. Kaavalla 6 voidaan arvioida alumiinisulan sedimentin muodostumisen aloituslämpötila, kun tunnetaan seoksen analyysi [59].

$$T_{Sed} = 645,7 + 34,2 \cdot M^2 \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (6)$$

, missä Sedimentaatiotekijä M (*kirjallisuudessa myös: sakkatekijä, sakkakeroin, rautaekvivalentti, Sludge Factor, Segregation Factor, Sedimentation Factor tai SF*) on riippuvainen seoksen kemiallisesta koostumuksesta. Kaava 7 [48], [62] esittää sedimentaatiotekijän laskutavan raudan, mangaanin ja kromin pitoisuuksista.

$$M = (1 \times p\%Fe) + (2 \times p\%Mn) + (3 \times p\%Cr) \quad (7)$$

Kuvassa 10 nähdään kaavan (6) mukainen ennuste sedimentin muodostumislämpötilalle koostumuksesta riippuvan sedimentaatiotekijän M funktiona [59].



**Kuva 10.** Sedimentin muodostuminen pitouunissa, koostumuksesta riippuvan sakkatekijän M suhteen. Piirretty hyödyntäen lähdettä [59].

Piiseostus vaikuttaa raudan liukoisuuteen valulämpötilassa. Niin kutsutun kriittisen rautapitoisuuden,  $Fe_{crit}$  [63] ylittyessä sakan muodostuminen voimistuu. Sen riippuvuutta piipitoisuudesta voidaan arvioida kaavan 8 mukaisesti [64]. Painevalussa kriittinen rautapitoisuus voi olla hieman korkeampi, koska suuri jäähtymisnopeus pitää rautayhdisteiden partikkelikoon pienenä. [57], [58]

$$Fe_{crit} \approx 0,075 \times (p\% Si) - 0,05 \quad (8)$$

Kriittisen rautapitoisuuden yläpuolella muodostuvien sedimenttipartikkelin koko kasvaa nopeasti raudan ja muiden seosaineiden pitoisuuksien kasvaessa. Partikkelien faasisuutta voidaan arvioida koostumuksen perusteella seuraavalla kaavan 9 [58] mukaisesti.

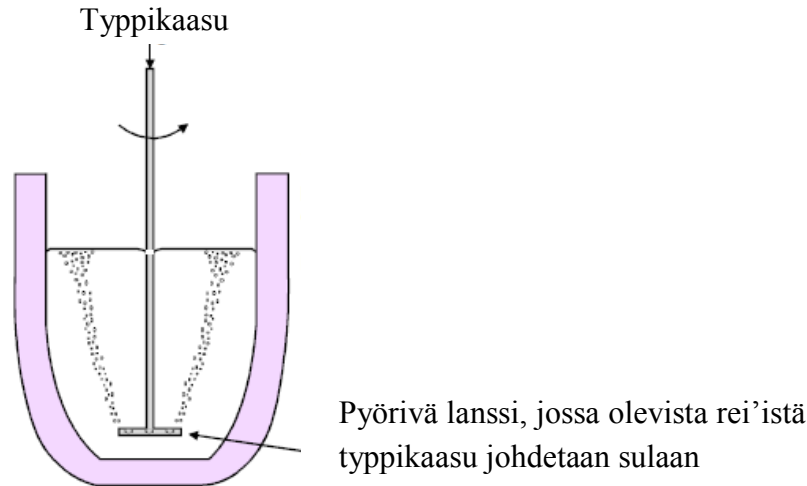
$$Tilavuusosuus (\%) = 1.33 \times M - 1.53 \quad (9)$$

, missä M on sedimentaatiotekijä.

#### 2.4.4 Puhdistuskäsittelyt valimolla

Painevalimoilla harkot sulatetaan induktio- tai kaasuuuneissa. Tässä yhteydessä sula puhdistetaan uudelleen kaasuista ja mekaanisista epäpuhtauksista kaasuhuuhtelun ja fluksiaineiden avulla [24], [41]. Sula alumiini kaadetaan siirtosenkkaan, jossa sula huuhdellaan puhaltamalla siihen upotetulla lanssilla typpi- tai argonkaasukuplia. Kuplien noustessa pohjalta pintaan ne kuljettavat epäpuhtaudet ja liuenneet kaasut pintaan. Kaasuhuuhtelun yhteydessä sulaan sekoitetaan myös muita fluksiaineita. Sulan lämpöti-

la tässä vaiheessa on noin 740 °C [65]. Kuvassa 11 [41] esitetään lanssin pyörivän liikkeen tuottama tasainen ja hienojakoinen kuplarparvi. Tasainen ja hienojakoinen sekoittuminen nopeuttaa huuhteluprosessia. Myös fluksi sekoittuu paremmin, epäpuhtausoksidit pilkkoutuvat pienemmiksi ja vetyhuokoisuus jää hienojakoisemmaksi. [18], [26], [41], [66].



**Kuva 11.** Alumiinisulan kaasuhuuhtelu typpikaasulla pyörivän lanssin avulla. Muokattu lähteestä [41].

Fluksiaineet ovat epäorgaanisia yhdisteitä, jotka voivat olla sulaa puhdistavia tai sula pintaa peittäviä ja hapettumiselta suojaavia [66]. Tyypillisimmin ne ovat metallisuoloja, kuten NaCl-KCl -sekoituksia [65], [66]. Sulaan sekoitettuna fluksi kykenee kostuttamaan epäpuhtauksia ja sitomaan niitä pinnalle kohoavaan fluksikuonaan [65]. Fluksi parantaa saantoa alentamalla kuonan alumiinipitoisuutta ja vähentämällä kuonan tarttumista uunin seinämiin [12], [66]. Suojaava fluksi sisältää suolayhdisteitä, jotka muodostavat sulan ylle sitkeän hapettumiselta suojaavan yhtenäisen pintakerroksen [26].

Fluksin sijaan pintaa suojaamaan voidaan käyttää myös ilmaa raskaampia kaasuja, kuten rikkiheksafluoridia, SF<sub>6</sub>. Kaasu reagoi sulassa olevan magnesiumin kanssa ja luo pintaan hapettumiselta suojaavan magnesiumfluoridikerroksen (MgF). Suojakaasun käytöllä voidaan välttää fluksiperäisten sulkeumien joutumista sulaan. [7]

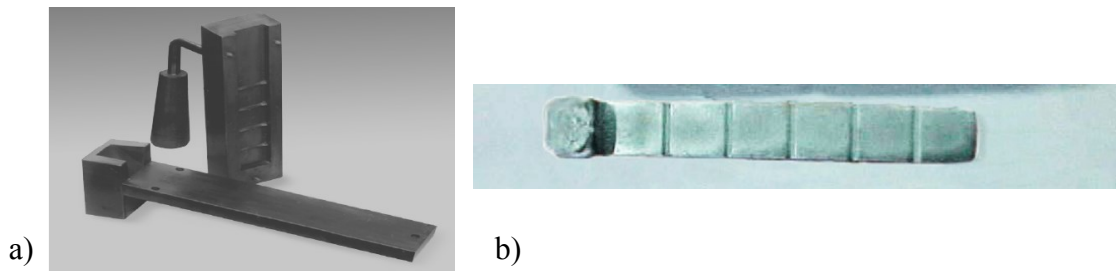
### 2.4.5 Laadunvalvonta ja sulapuhtauden seuranta

Alumiinisulan mekaanista puhtautta ja kaasupitoisuutta valvotaan useissa valmistusvaiheissa harkkovalimolla ja painevalimolla. Sulan siirtoastioiden, uunien ja muottien kunnossapito ja oikeaoppinen valmistelu auttavat vähentämään raaka-aineperäisiä valuvirheitä. Valimoissa sulan kemiallista analyysiä seurataan optista emissiospektrometriä käyttämällä.

K-mould on sulkeumapitoisuuden laadunvalvontatesti alumiinivalmistuksessa, jossa teräskokillisin valettu ”alumiinisuksi” murretaan ennalta määrätystä kohdista. Murtopintoja tarkastellaan silmämääräisesti epäpuhtauksien löytämiseksi. Jos raekoko on pieni, käytetään suurennuslasia tai stereomikroskooppia apuna. Tulokseksi saadaan K-arvo, joka kertoo havaittujen epäpuhtauksien esiintymistiheyden avattujen murtopintojen lukumäärään suhteutettuna [23]. Puhtaus ilmoitetaan K-lukuna, joka määritellään kaavan 10 mukaisesti [65]:

$$K = \frac{S}{N}, \quad (10)$$

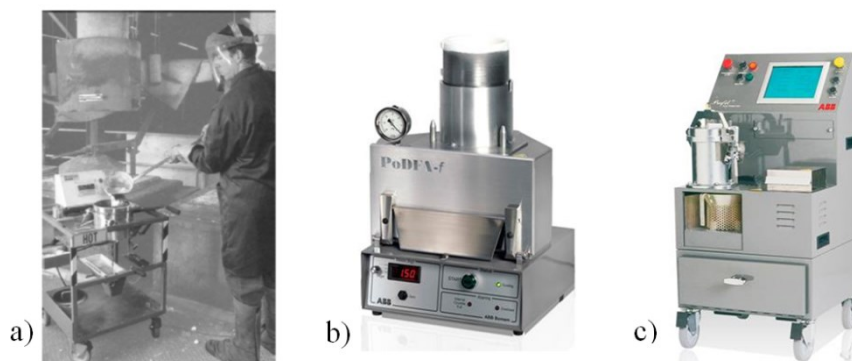
missä S on sulkeumien kokonaismäärä ja N on murtopintojen lukumäärä. K-luku < 0,1 tarkoittaa hyvin puhdasta alumiinia. K-mould -menetelmän etu on sen nopeus ja näytteistykseen käytetty yksinkertainen välineistö. Kuvassa 12 a) [67] on esitetty K-Mould menetelmässä käytetty teräskokilli ja kuvassa b) [65] sillä valettu koekappale.



**Kuva 12.** Kuvassa a) on K-Mould kokilli murtopintojen tutkimiseen ja kuvassa b) menetelmällä valettu koekappale [65], [67].

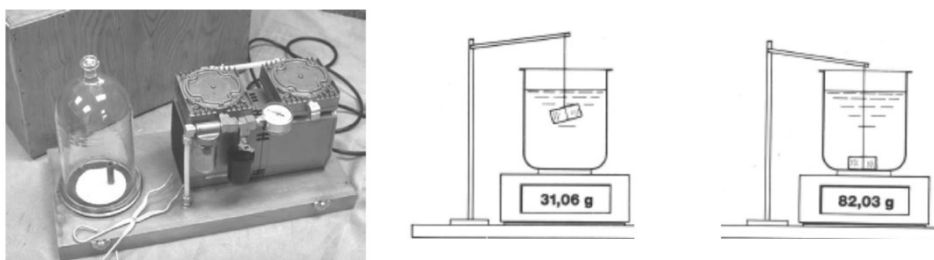
Sulan sulkeumapitoisuuden selvittämiseksi kehitettyjä menetelmiä ovat myös Quali-flash, Limca, PoDFA ja Prefill Online. Limca on lähinnä jatkuvan valun ja suurten sulamäärien seuraamiseen kehitetty sähköinen menetelmä. Sulkeumat heikentävät virtausnopeutta ja pienentävät sulan juoksumatkaa. Quali-flash perustuu sulan juoksevuuteen suodattimen läpi, minkä jälkeen alumiini päättyy porraskokilliin. Mitä enemmän porraskokillisiä peittyy, sen juoksevampaa sula on. Menetelmä on kuitenkin herkkä esim. ympäristön lämpötilalle. [7], [67]

ABB:n lisensoimat PoDFA™ ja Prefill™ ovat menetelmiä, joissa sulkeumia voidaan tutkia myös kvalitatiivisesti metallografisin keinoin. Molemmilla menetelmillä saadaan tieto kokonaissulkeumapitoisuudesta, mutta vain Prefill footprinter -kone antaa lukeman heti näytteenottohetkellä. Sulkeumatyyppien selvittämiseksi lähetetään sertifioituun laboratorioon mikroskooppitarkasteluun. PoDFA-analyysi voidaan toteuttaa myös ilman näytteenottolaitetta ns. Prefill off-site analyysinä, jossa näyte uudelleensulatetaan tutkimuslaboratoriossa. Kuvassa 13 on esitelty sulalaadun tutkimuslaitteet Quali-flash, PoDFA-f ja Prefill footprinter. [68]



**Kuva 13.** Testauslaitteet: a) Qualiflash, b) PoDFA-f ja c) Prefill footprinster [68]

Sulan kaasupitoisuuden seuraamiseen käytetään alennetun paineen koetta. Sula alumiini-näyte asetetaan lasikuvun alle, jossa tyhjiöpumpun tuottaman vakuumin annetaan vaikuttaa jähmettymisen ajan [69]. Vakuumin ansiosta sulaan liuenneet kaasukuplat laajenevat ja muodostavat paljain silmin havaittavia huokosia ja näyte jähmettyy sienimäiseksi. Menetelmä antaa keinon arvoida myös alumiinin vetypitoisuutta, vaikka se onkin kehitetty sulan mekaanisen puhtauden arviointiin. Lopuksi näytteen tiheys voidaan määrittää Arkhimedeen periaatteella vaa'an ja sille asetetun vesiastian avulla. Vakuumikupu ja Arkhimedeen vaa'an toimintaperiaate on esitetty kuvassa 14 [7], [25].



**Kuva 14.** Alennetun paineen alaisen jähmettymisen testi huokoisuuden mittaamiseksi. [7], [25], [67]

Huokoisuutta voidaan useissa valimoissa tarkastella myös radiografisin menetelmin. Röntgensäteily läpäisee huokoset ehjää metallia helpommin saaden ne erottumaan röntgenkuvassa vaaleina kohtina.

## 2.5 Alumiinin mekaaniset ominaisuudet

Puhdas alumiini (>99 % Al) on pehmeää ja sitkeää. Pehmeäksi hehkutettuna sen myötölujuus  $R_{p0,2}$  on alle 20 MPa ja murtolujuus  $R_m$  alle 50 MPa, murtovenymän ollessa 50 - 70 % [7]. Valutilaisen AlSi10Mg(Fe):n myötölujuus  $R_{p0,2}$  on SFS EN 1607 tuotestandardissa vähintään 140 MPa ja murtolujuus vähintään 240 Mpa [54]. Painevalujen tapauksessa lujuusarvot ovat lähinnä ohjeellisia.

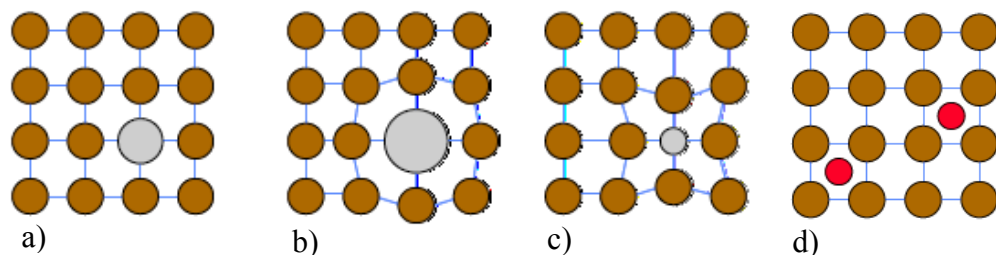
Alumiinin mekaanisia ominaisuuksia voidaan parantaa seuraavin keinoin [36]:

- Muuntamalla pehmeän perusaineen lujuutta
- Pienentämällä haurasmurtumariskiä monifaasisilla alueilla
- Vaikuttamalla dendriittirakenteen hienojakoisuuteen

Valujen tapauksessa lujuusominaisuuksia voidaan parhaiten parantaa liuoslujituksen, erkaumakarkenemisen ja hauraiden sekundäärifaasien modifioinnin keinoin [6]. Valun dendriittirakenne muotoutuu kappalegeometrian ja valumenetelmän määräämän jähmettymisnopeuden mukaisesti [12]. Sen modifiointi kemiallisesti tai mekaanisesti on kuitenkin mahdollista [7]. valmistusparametrit vaikuttavat voimakkaasti mekaanisiin ominaisuuksiin, minkä vuoksi seosstandardissa mainitut lujuusarvot ovat lähinnä ohjeellisia.

### 2.5.1 Alumiiniseosten lujittaminen

Alumiiniin liuenneiden alkuaineiden liuoslujitusvaikutus perustuu korvaussija-atomien ja alumiiniatomien koko-eroon [36]. Alumiiniin liuenneet vieraat atomit muokkaavat hilarakennetta, jolloin alumiini kykenee vastustamaan paremmin muodonmuutokseen liittyvää dislokaatioliikettä [70]. Kuvassa 15 [71] on havainnollistettu seostamisen vaikutuksia alumiinihilan, kun seosatomien halkaisija poikkeaa alumiiniatomien halkaisijasta. Etenkin atomisäteeltään alumiinia pienempien alkuaineiden kuten piin, mangaanin, raudan ja kuparin vaikutus matriisiin vääristymiseen ja myötölujuuden nousuun on voimakasta [36].



**Kuva 15.** a) Korvaussija-atomi jonka kokoluokka sama kuin hilan atomeilla b) Suuren korvaussija-atomin vääristämä hila b) Pienen korvaussija-atomin vääristämä hila d) Välisija-atomeita.[71]

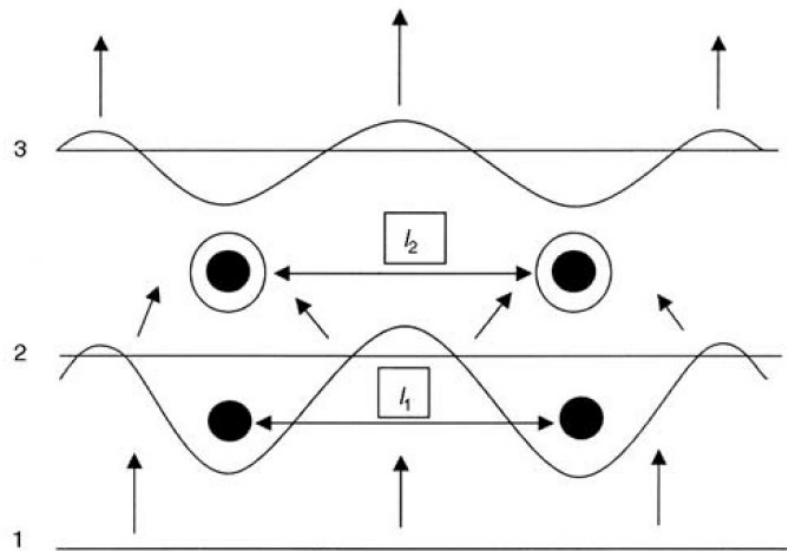
Atomimittakaavaa suuremmilla erkaumilla voidaan myös merkittävästi parantaa alumiinin lujuusominaisuuksia, etenkin muokattavilla seoksilla. Yliseosteisesta matriisista erkautuneet partikkelit toimivat yhtäläillä dislokaatioliikettä häiritsevinä epäjatkuvuuskohtina jopa liuoslujitusta tehokkaammin [72]. Valuseosten korkeampi seosainepitoisuus kuitenkin vähentää erkaumakarkaisun vaikutusta, koska muovattavuutta ja lujuutta rajoittavat erilaiset haurasilmiöt [6]. Lujittavia erkaumia muodostavat mm. seuraavat binääriset ja ternääriset ja kvaternääriset systeemit [7]:

- Alumiini-kupari, jossa lujittavana partikkelina on  $\text{CuAl}_2$
- Alumiini-kupari-magnesium, (magnesium voimistaa erkautumista)
- Alumiini-magnesium-pii, jossa lujittavana partikkelina on  $\text{Mg}_2\text{Si}$



- Alumiini-sinkki-magnesium, jossa lujittavana partikkelina on  $MgZn_2$
- Alumiini-sinkki-magnesium-kupari

Erkaumien koko ja koherenssi alumiinimatriisiin kanssa määräävät niiden dislokaatioliikettä hidastavan vaikutuksen l. lujittumisen voimakkuuden [6]. Erkaumien vuorovaikutus dislokaatioliikkeeseen on esitetty kuvassa Kuva 16 [36]. Erkaumat saavat dislokaation taipumaan ja kiertymään erkaumapartikkelin ympäri, jolloin partikkelin ympärille syntyy uusi dislokaatiorengas. Tämä dislokaation nk. Orowan-taipuminen [70] lisää jokaisen seuraavan dislokaation kokemaa vastusta vähentämällä tehollista partikkelien välistä etäisyyttä, sillä  $l_2 < l_1$ .



**Kuva 16.** Dislokaatioiden kiertyminen erkaumien ympärille kohottaa seuraavien dislokaatioiden kohtaamaa vastusta. Jokainen uusi dislokaatiosilmukka pienentää vapaata välimatkaa  $l$  erkaumien välillä [36].

Dislokaatioiden etäisyyden ja leikkausjännityksen välinen yhteys on esitetty kaavassa 11 [36]].

$$\tau = Gb/l \quad (11)$$

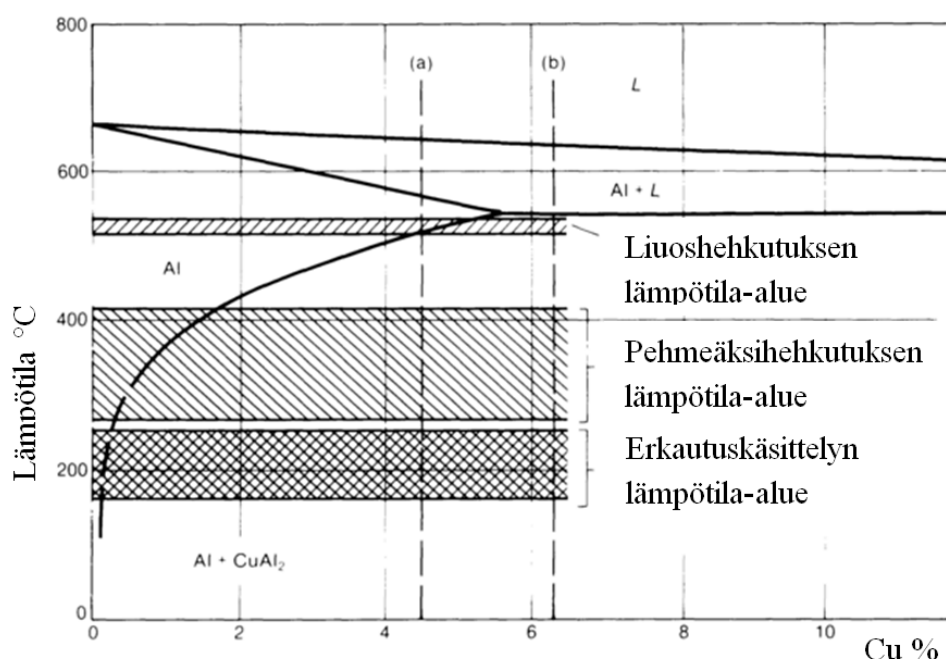
, missä  $\tau$  on leikkausjännitys,  $G$  on leikkausmoduli,  $b$  on burgers-vektori ja  $l$  on erkaumien välinen etäisyys [36]. Kaavasta havaitaan, että etäisyyden  $l$  pieneneminen kasvattaa leikkausjännitystä.

## 2.5.2 Erkaumakarkaisu

Jotta erkaumalujitusvaikutus saadaan maksimoitua, tulisi seosaineiden olla tasaisesti jakautuneina matriisiin. Tämä tila saavutetaan liuoshelkityksellä korkeassa lämpötilassa, noin 540 - 550 celsiusasteessa. Seosaineet jakautuvat homogeenisesti ja jähmettymissä erkautuneet faasit liukenevat uudelleen matriisiin. Hehkityksen tulisi jatkua riittävän

kauan täydellisen liukenemisen saavuttamiseksi ja maksimaalisen lujuuden saavuttamiseksi [73]. Hehkutuksen jälkeisessä nopeassa sammutuksessa seosaineet saadaan jäämään alumiinimatriisiin pakkotilaan. Liian hitaassa sammutuksessa tapahtuu ennenaikaista erkautumista joka johtaa paikalliseen ylikarkenemiseen [31], [72], [73].

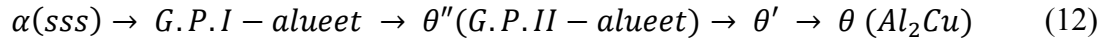
Kuvan 17 binäärisestä Al-Cu faasidiagrammista nähdään, että kuparin liukoisuus alumiiniin kasvaa lähestyttäessä solidus-lämpötilaa. Liukoisuus saavuttaa maksimiarvonsa 5,6 p - % lämpötilassa 548 °C. Tämän alapuolella mahdollisia esiintymismuotoja on joko jähmeä liuos (Al) tai metallienvälinen yhdiste  $\text{CuAl}_2$ . Liuoshehkutus pyritään tekemään lähellä eutektista lämpötilaa, sitä kuitenkin ylittämättä. Erkautusvanhennus ylisaturoituneelle alumiinille tehdään lämpötilavälillä 160 - 250 °C. Tätä korkeampia lämpötiloja (260 - 440 °C) käytetään pehmeäksihehkutukseen ja muokattavilla seoksilla jännitystenpoistohehkutuksiin. Liuoshehkutuksen lämmitysvaihe on joskus tarpeellista tehdä portaittain, jos seos muodostaa matalalla sulavia yhdisteitä. [7]



**Kuva 17.** Lämpökäsittelylämpötilat eri tarkoituksiin Al-Cu faasidiagrammissa. Muokattu lähteestä [7].

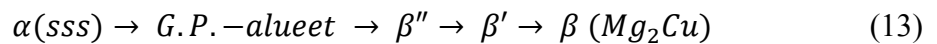
Koska painevalussa jähmettymisnopeus ja alijäähtyminen ovat suuret, tulee alumiinimatriisi yliseosteiseksi, mikä vastaa osittain liuoshehkutettua tilaa. Yliseosteisuus kasvaa valun keskialueilta pintaa kohti mentäessä, paikallisen jähmettymisnopeuden ollen pinnassa suuremman. Valualumiinin mekaanisia ominaisuuksia voidaan parantaa esimerkiksi T4-, T5-, T6- tai T7 -lämpökäsittelyjen avulla. [31]

Tilaa, jossa erkauman kasvu johtaa sen leikkautumiseen matriisista kutsutaan ylivanhemiseksi [31]. Se tunnetaan myös stabiloituna tilana [6]. Vanhennuskäsittelyssä erkaumat syntyvät seosainekeskittymien kasvaessa ja leikkautuessa alumiinimatriisista. Tyypillinen erkaumasekvenssi voi olla esimerkiksi kaavan 12 mukainen [74]:



, missä  $\alpha(sss)$  on ylisaturoitunut jähmeä liuos. G.P. eli Guinier-Preston alueet ovat seosainerikkaita alueita. G.P. I -alue ei eroa matriisista kuin ainoastaan paikallisen koostumuksensa perusteella. G.P. I on yhden atomikerroksen paksuinen seosainetihentymä.  $\theta''$  eli G.P.II -alue on kolmiulotteinen oman kiderakenteen alue joka on kuitenkin koherentti matriisin kiderakenteen kanssa.  $\theta'$  ja  $\theta$  ovat epäkoherentteja tai irtileikkautuneita erillisen faasin alueita. [7]

Seoksissa, joissa on useampaa alkuainetta, erkaumasekvenssi on kompleksisempi [75]. Esimerkiksi kuparia ja magnesiumia sisältävissä seoksissa sekvenssi on kaavan 13 mukainen [74]:



missä  $\beta''$  on neulasmaisen hienojakoinen monokliininen faasi, jota esiintyy maksimaaliseen lujuteensa karkaistuissa seoksissa.  $\beta'$  on tankomainen erkaumatyyppi, jota esiintyy etenkin ylivanhenneissa rakenteissa.  $\beta$  on metallienvälinen stökiometrinen yhdiste, jonka erkaumalujitusvaikutus on edellämämainituista merkittävin [74].

Erkautumislämpötilan  $T_p$  tulee olla riittävän korkea nopean erkautumisen aikaansamiaksi. Jos lämpötila on kuitenkin liian korkea, seosaineklusterit muuttuvat epästabiiliksi, eikä G.P. -alueita muodostu lainkaan. Karkenemisen voimakkuus heikkenee käytetyn lämpötilan myötä ja ylivanhenemisen aiheuttama pehmeneminen alkaa aikaisemmin. Lämpökäsittelyprosessiin edelleen tästä jatkuessa, alkavat partikkelit sulautua yhteen suuremmiksi ja karkeammiksi. Tämä nk. Ostwald-kypsyminen on seurausta siitä, että pienikokoiset alkuaineklusterit ovat metastabiileita. Seosaineet diffundoituvat niistä herkästi suurempiin partikkeleihin ruokkien niiden kasvua. [73]

### 2.5.3 Rakkulat

Lämpökäsittelyssä kaasujen laajeneminen muodostaa rakkuloita, mikä voi pilata pinnanlaadun ja aiheuttaa mittamuutoksia [11], [76]. Karkenevien valualumiiniseoksien lujuusominaisuuksia onkin voitu parantaa lämpökäsittelyillä lähinnä vain hiekkavalukappaleilla. Niillä jähmettymisnopeus on hidas ja sulaan liuenneet kaasut ehtivät poistua jähmettymisen aikana [76]. Painevalussa kaasupitoisuus vaihtelee tyypillisesti välillä 1-12 cm<sup>3</sup>/100g [11]. Lämpötilan noustessa valuprosessissa kappaleeseen jääneet kaasut laajenevat aiheuttaen pinnan deformaatiota, mittamuutoksia ja murtumia. Painevaluseosten potentiaalisia lujuusominaisuuksia ei ole siksi voitu saavuttaa, [56], [63].

Huokosten kaasu saattaa puristua jopa tuhatkertaisesti pienempään tilavuuteen puristus-paineen vaikutuksesta kappaleen jähmettyessä [56]. Kuvassa 18 on alumiinikappaleen

pintaan lämpökäsittelyssä kohonneita rakkuloita, läpimitaltaan n. 5 mm. Rakkuloiden muodostuminen voimistuu, kun lämpökäsittelylämpötilaa nostetaan.



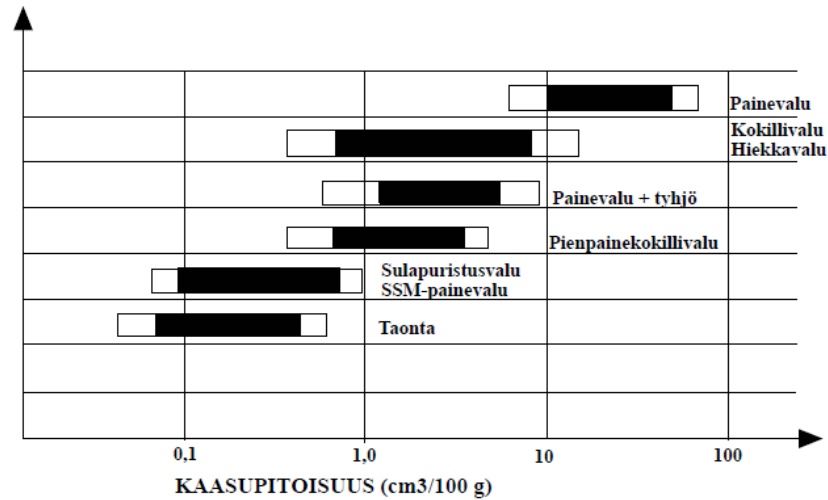
**Kuva 18.** *Lämpökäsittelyn aikana painevalukappaleen pinnan läheisyydessä olevien huokosten sisältämät kaasut laajenevat ja muodostavat rakkuloita. Huokosten kaasunpaine riittää deformaamaan niitä ympäröivää metallia.*

Rakkuloiden lisäksi kappaleen mittamuutokset voivat olla merkittäviä. Ulostyöntölämpötilasta ja muotin jäykkyydestä riippuen rakkuloiden muodostuminen voi alkaa jo muotin jälkilämmössä. Sulan laatu onkin merkittävänä tekijänä rakkuloiden ehkäisemisessä. Liuoshehkuksen korkea lämpötila merkitsee voimakasta rakkulanmuodostumista perinteisillä pitoajoilla, eli 30 - 60 minuuttia tavoitelämpötilan saavuttamisen jälkeen. Painevaluille on ehdotettu ei-isotermistä liuoshehkutusta, jossa alumiinia lämmitetään vain 15 minuutin ajan ja sammutetaan nopeasti. Näin rakkulanmuodostus ei pääse vielä alkuun, mutta liuoshehkuus toteutuu ainakin osittain. [12], [72]

## 2.6 Uudet valumenetelmät

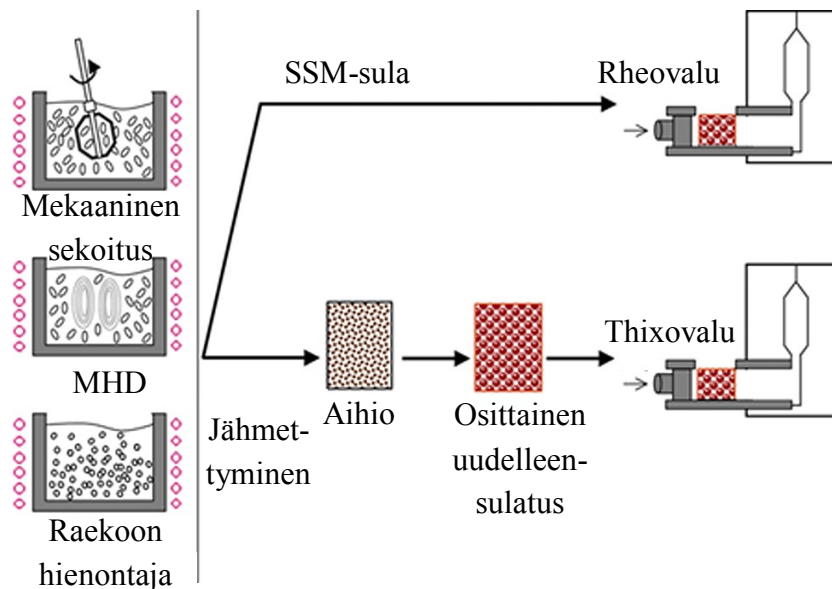
Verrattain uudet puolijähmeän tilan (SSM, seimi solid metal) muodonantomenetelmät ovat ominaisuuksiltaan lupaavia lämpökäsiteltävien valujen valmistamiseksi. Lämpökäsittelyillä on merkitystä myös johtavuusominaisuuksien parantamisessa [11]. SSM-komponenttien tuotannossa voidaan hyödyntää painevalukonetta, mutta sulan alumiinin sijaan menetelmässä käytetään pastamaista, alijäähtynyttä metallia. SSM-metalli valmistetaan luomalla sulaan runsaasti kiteytymisytimiä ja voimakas alijäähtymistila. Puolijähmeällä metallilla on laaja puuroalue ja se jähmettyy muotissa tasa-akσιαalisesti sekä kauttaaltaan hienojakoisena. Tästä on etua etenkin sitkeysominaisuuksien kannalta. [7]

SSM-valumenetelmät ovat energiatehokkaita matalasta valulämpötilasta johtuen. Suuren kiteytymisasteen ansiosta kaasujen sekoittuminen on puolijähmeillä menetelmillä vähäistä. Valmiit tuotteet voidaan siksi lämpökäsitellä korkeassa lämpötilassa. Kuvassa 19 on esitetty eri menetelmillä valmistettujen alumiinikappaleiden kaasupitoisuuksia. Muottiin on kuitenkin usein tehtävä muutoksia, koska ilmanpoistokanavat, ylijuo pussit sekä porttikanavat on mitoitettava tavanomaista painevalua suuremmiksi. Muotimateriaalin vaatimukset ovat vaatimattomammat, mikä tuo kustannussäästöjä. [77]



**Kuva 19.** Eri menetelmillä tehtyjen alumiinikappaleiden kaasupitoisuuksia [77].

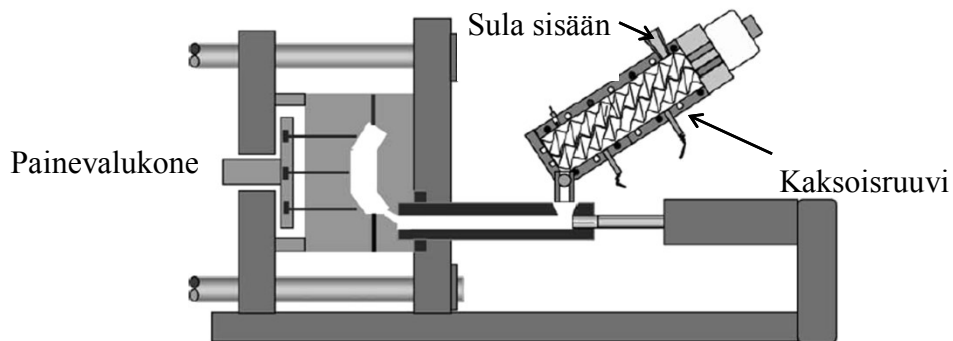
Thixocasting ja Rheocasting ovat SSM-menetelmiä, joissa voidaan hyödyntää tavanomaista painevalukonetta [78]. Puolijähmeällä ahiolla on pseudoplastisia ominaisuuksia, eli se notkistuu juoksevaksi leikkausvoimien vaikutuksesta [79]. Erona rheovaluun on, että thixovalussa aihio sulatetaan osittain uudelleen ja siirretään koneeseen robotilla [7], [77], [78]. Rheovalussa raaka-aine valmistetaan vasta juuri tarpeeseen. Erikoisvalmisteinen aihio kohottaakin thixovalumenetelmän kustannuksia [77]. Kuvassa 20 [7] on esitetty rheo- ja thixovalumenetelmien prosessin kulku.



**Kuva 20.** SSM-metallin valmistusreitit käyttäen mekaanista sekoitusta, magneto-hydrodynaamista sekoitusta (MHD) tai kemiallista käsittelyä. lähteestä [7].

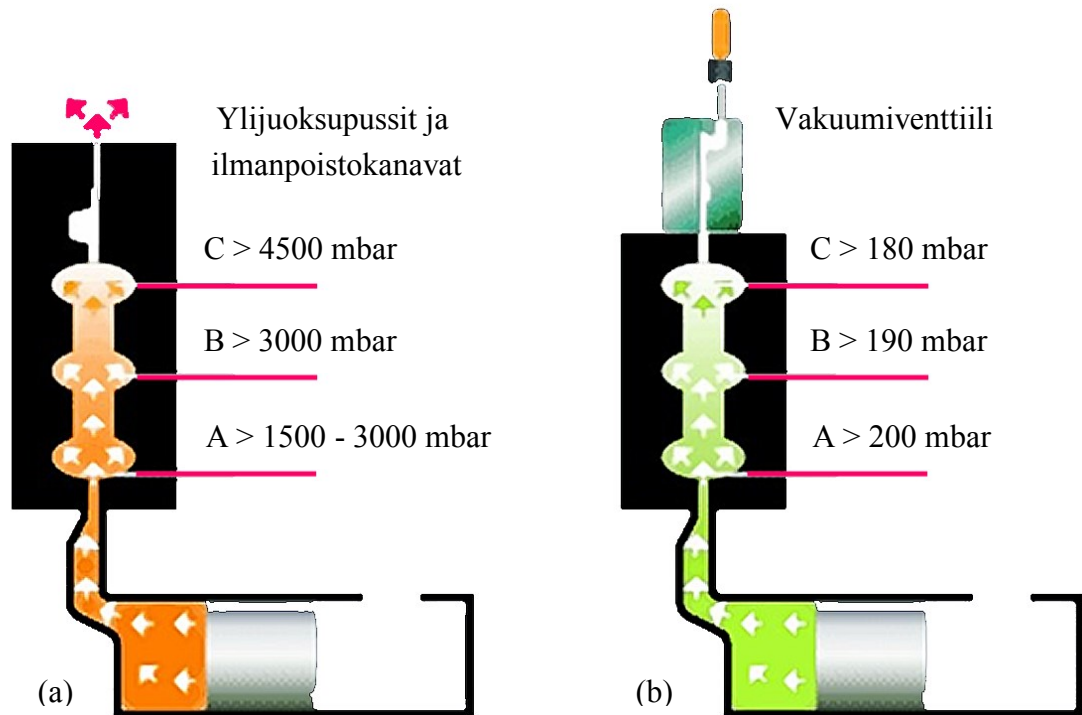
Puolijähmeä metallipasta voidaan valmistaa useilla eri menetelmillä; mekaanisella sekoituksella, ultraäänivärähtelyillä, kaasuinjektiolla, pyörteisillä elektromagneettisilla kentillä tai kemiallisella modifioinnilla raekoon hienontajien avulla [78].

Kuvassa 21 on esitetty periaatekuva rheovalulaitteistosta, jolla luodaan alumiinisulasta alijäähtynyt puolijähmeä aihio. Menetelmästä käytetään myös nimitystä Rapid Slurry Forming (RSF) [80]. Ruuviakselien liike luo sulalle jatkuvasti uutta rajapintaa, mikä poistaa tehokkaasti lämpöä sulasta ja tehostaa alijäähtymistä. Näin syntyy runsaasti uusia jähmettymisytimiä, jotka jakaantuvat tasaisesti aihioon. Sulaa suojataan rheovalun aikana hapettumiselta esimerkiksi typpikaasun avulla. Muita modifikaatioita valukoneeseen ei siis tarvita. [81]



**Kuva 21.** Kaaviokuva painevalukoneeseen liitetystä rheovalulaitteistosta. Sula kaudetaan kahden ruuviakselin läpi valuholkkiin. [81]

Vakuumlaitteisto on jo laajaalti käytössä tavanomaisessakin painevalussa, kun halutaan helpommin lämpökäsiteltäviä valuja [82]. Sen avulla voidaan vähentää kaasujen sekoittumista sulaan luomalla muottiin alipaine. Sularintaman kohtaama vastapaine pienenee, jolloin voidaan käyttää pienempää iskuvoimaa mikä parantaa sulan laminaarista virtausta. Harvinaisemmassa korkeavakuuminen menetelmässä käytetään erittäin matalaa painetta, luokkaa 10 kPa (100mbar) tai vähemmän [82]. Näin korkean vakuumin avulla voidaan tuottaa lämpökäsiteltäviä ja vain vähän kaasuhoukosia sisältäviä valuja [7], [83]. Vakuumlaitteisto on esitetty kuvassa 22 [84]. Huomattavaa on vastapaineen pieneminen muotissa vakuumlaitteistoa kohti mentäessä.



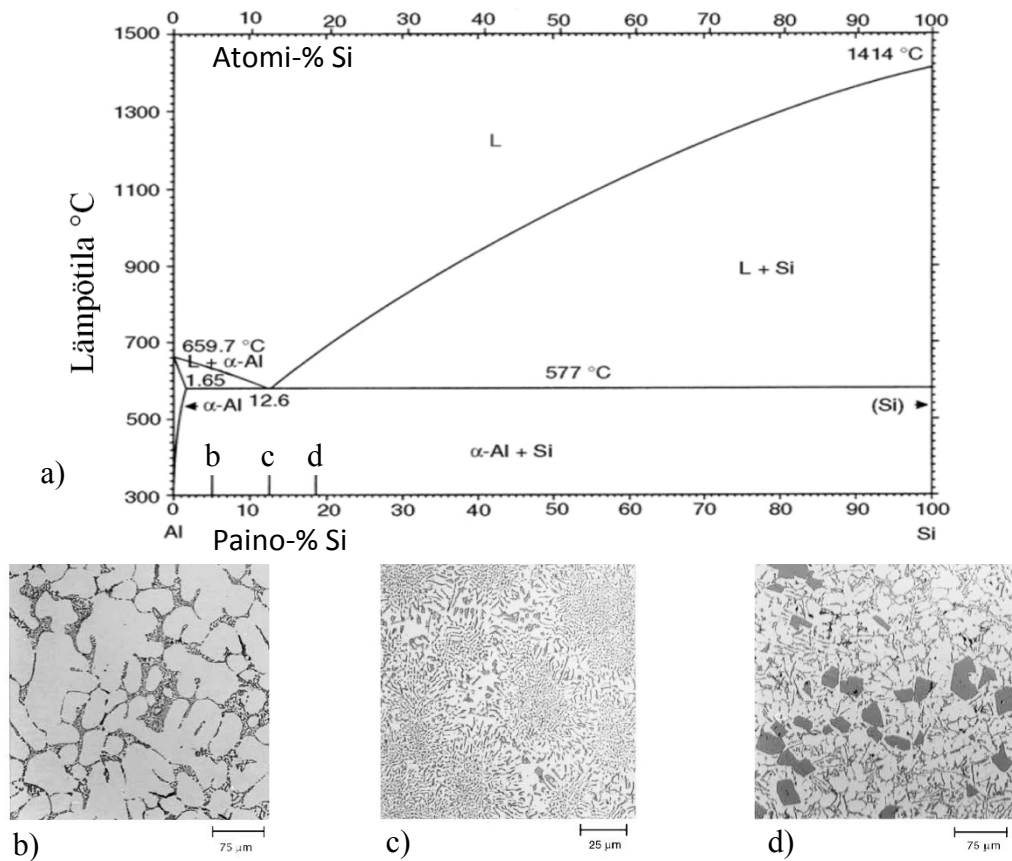
**Kuva 22.** Tavanomainen valukone (a) ylijuoksukanavilla ja (b) vakuumiavusteinen valukone. Sulan kohtaaman vastapaineen suuruus on merkitty muotin eri osissa. Muokattu lähteestä [84],

Vakuumlaitteiston käyttö nostaa muotin valmistuskustannuksia. Sen käyttö tulee kysymykseen etenkin, kun halutaan purseeton tai paineenkestävä valu. [29]

Nykyaikaiset simulointiohjelmistot kattavat koko valuprosessin muotin temperoinnista ja valun jähmettymisestä aina valukkeiden irrottamiseen asti [85]. Myös puolijähmeitä menetelmiä voidaan simuloida, mistä esimerkkinä toimii Magmasoftin MAGMATHIX-moduuli [86]. Simuloinnilla voidaan vähentää valukonstruktiosta johtuvia valuvikoja ja suunnitella eheitä ja paremmin johtavia kappaleita.

### 3. ESIEUTEKTISEN ALUMIININ MIKRORAKENNE

Jähmettymisolosuhteet sekä kemiallinen koostumus määräävät alumiinin mikrorakenteen sen jäähmettyessä [6], [87]. Mikrorakenne on yhteydessä aineen ulkoisiin ominaisuuksiin, kuten lujuuteen, sitkeyteen ja johtavuuteen [88]. Alumiinilla on pintakeskinen kuutiollinen (pkk) kidemuoto [6] ja sen hilavakio on 0,4049 nm 20 °C:n lämpötilassa [3]. Olotilapiirroksessa kuvassa 23 [36] nähdään, että binäärisen Al-Si -systeemin eutektinen koostumus vastaa 12,6 prosentin piipitoisuutta. Kuvaan 23 on merkitty esieutektista piipitoisuutta (b), eutektista pitoisuutta (c) ja ylieutektista piipitoisuutta (d) vastaavat mikrorakenteet sekä kutakin rakennetta vastaava koostumus faasidiagrammissa a) [6].



**Kuva 23.** Kuvassa a) on alumiinin ja piin binäärinen olotilapiirros johon on merkitty mikrorakennekuvia b), c) ja d) vastaavat piipitoisuudet pisteinä a, b ja c. b) Vaaleat alueet ovat  $\alpha$ -Al -dendriittejä joiden välissä on tummaa eutektikumia. c) Eutektisessa pisteessä rakenne on hienojakoista ja lamsellimaista. d) Ylieutektinen rakenne sisältää suuria primäärisen piin partikkeleita. [36]



### 3.1 Jähmettyminen sulasta

Esieutektisilla Al-Si -seoksilla syntyvät yleisimmät faasit ja niiden muodostumisreaktiot on lueteltu taulukossa 5 [87]. Reaktiot tapahtuvat järjestyksessä, jossa ensin muodostuu  $\alpha$ -alumiinin dendriittiverkko. Toisena tapahtuu korkeassa lämpötilassa muodostuvien yhdisteiden primääristä kiteytymistä. Kolmantena alumiinin ja piin eutektinen reaktio alkaa, kun piipitoisuus jäljellä olevassa sulassa tulee eutektista koostumusta vastaavaksi. Lisäksi tapahtuu rinnakkaisia reaktioita, joissa syntyy erilaisia suuruustekijäyhdisteitä. Viimeisenä muodostuvat matalalla sulavat sekundääriset jälkieutektiset faasit, kuten kuparipitoisten seosten  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . [87], [89]

**Taulukko 5.** AlSi-seoksen faasimuutokset jähmettymisen yhteydessä [87].

T [°C]	Muodostuva faasi	Reaktio
650	Primäärinen $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$	Esidendriittinen ydintyminen
600	Alumiinidendriitit, $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ ja/tai $\text{Al}_5\text{FeSi}$	$\text{Sula} \rightarrow \text{Al} + \text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$
550	$\text{Sula} \rightarrow \text{Al} + \text{Si}$ ja $\text{Al}_5\text{FeSi}$ sekä $\text{Mg}_2\text{Si}$	Eutektinen reaktio ja sen rinnakkaisreaktiot
500	$\text{Al}_2\text{Cu}$ ja matalalla sulavat kompleksiset faasit	Jälkieutektiset reaktiot

Seosainepitoisuuden vaihtelu ja jähmettymisolosuhteet voivat muuttaa faasien kiteytymisjärjestystä. Esimerkiksi rauta muodostaa metallienvälisiä yhdisteitä jo korkeissa lämpötiloissa. Kohonnut rautapitoisuus voikin johtaa rautapitoisten partikkelien primääriseen ydintymiseen yhdessä alumiinin dendriittisen kasvun kanssa tai aikaisemmin. Kasvukinetiikka vaihtelee lämpötilan mukana ja samoja alkuaineita sisältävät faasit vaikuttavat toistensa kasvumahdollisuuksiin [90]. Nopeassa jähmettymisessä, kuten painevalun tapauksessa ensimmäisenä muodostuva faasi dominoi faasimuutosta ja kasvaa nopeimmin. [87]

Seosaineiden, kuten Si ja Fe jähmeä liukoisuus alumiiniin on merkittävästi sulaliukoisuutta pienempi. Ne pyrkivät rikastumaan  $\alpha$ -Al -dendriittien väliin jäljellä olevan sulan alumiinipitoisuuden laskiessa ja lämpötilan madaltuessa. Vaihetta kutsutaan mikrosuotautumiseksi. Tasapainotilanteen mukaisessa jähmettymisessä diffuusion oletetaan

olevan mahdollista niin sulassa, kuin jähmeässä tilassakin. Jäljellä olevan sulan konsentraatio muuttuu silloin kaavassa 14 esitetyn vipusäännön mukaisesti. [87]

$$f_s = f_L(C_L - C_0), \quad (14)$$

missä  $f_s$  on kiinteän faasin osuus ja  $f_L$  nestemäisen faasin osuus

$C_L$  = keskimääräinen seosainekonsentraatio sulassa

$C_0$  = alkuperäinen seosainekonsentraatio

Suotautuminen jatkuu, kunnes seosaineen konsentraatio ylittää sen sulaliukoisuusrajan ja alkaa muodostaa oman faasiaan. Suotautumista voidaan kuvailla Scheilin yhtälöllä tapauksessa, jossa lämpötila laskee hitaasti eikä kemiallista vuorovaikutusta esimerkiksi raudan ja piin välillä oteta huomioon. Scheilin yhtälö kuvaa jähmettyneen ja jäljellä olevan sulan keskimääräistä seosainekonsentraatiota kaavan 15 mukaisesti. [87]

$$C_L = C_0(1 - f_s)^{(k-1)}, \quad (15)$$

missä  $C_L$  = keskimääräinen seosainekonsentraatio sulassa

$C_0$  = alkuperäinen seosainekonsentraatio

$f_s$  = kiinteän faasin määrä kullakin ajanhetkellä

$k$  = jakaantumisvakio

Yhtälö pätee vain, jos oletetaan, että kiinteästä tilasta ei tapahdu diffuusiota takaisin sulaan eikä kiinteän faasin sisällä tapahdu diffuusiota. Lisäksi Scheilin yhtälö olettaa, että alkuaineet ovat sekoittuneet nestemäisessä tilassa täydellisesti. Scheilin yhtälön mukaisessa tilanteessa vain sula ja primäärinen p.k.k.-alumiinifaasi ovat keskenään tasapainossa. [87]

Metallit luovuttavat jähmettyessään lämpöä, joka on peräisin metalliatomien lämpöliikkeeltä vapautuvasta liike-energiasta. Tällä *kiteytymislämmöllä* on suuri merkitys siihen, miten jähmettymisrintama etenee. Metalliatomien järjestyessä kiderakenteeseen vapautunut kiteytymislämpö johtuu kiinteän faasin välityksellä muottiseinämiin. Suuren kiteytymislämmön tapauksessa lämpöä siirtyy myös takaisin sulaan päin. Tämä vähentää sulassa ydintyvien faasien kasvumahdollisuuksia, mikä johtaa kuorimaiseen jähmettymisrintamaan. [87], [91]

Alhaisen kiteytymislämmön tapauksessa jähmettymisytimiä muodostuu joka puolella sulaa minkä seurauksena alijäähtyminen voimistuu. Kiteytymislämpöä voidaan alentaa seosaineilla, mikä kasvattaa alijäähtymistäipumusta ja johtaa hienojakoisempaan mikro- rakenteeseen [6], [87]. Yksi esimerkki tällaisesta aineesta on strontium [40]. Jäähtymi-

sen jatkuessa ennen tasapainotilan saavuttamista jähmettyvä sula jää yliseosteiseksi, koska tasapainoreaktioille ei jää aikaa [87]. Suuresta jäähtymisnopeudesta seuraa suurempi seosainekonsentraatio alumiinimatriisissa [7]. Tämä näkyy usein esimerkiksi muotin pintaa vasten nopeasti jähmettyneessä alumiinin pintakerroksessa.

Alijäähtymisessä ydintymisprosessien alku siirtyy matalampiin lämpötiloihin [92] jolloin ydintymiskinetiikkaa ajavan voiman kasvu kiihdyttää ydintymisvauhtia [90]. Siitä seuraa hienompisyinen mikrorakenne [6], [87]. Ydintymiselle suotuisien partikkelien kuten oksidisulkeumien läsnäolo on edellytys ytimien muodostumiselle. Esimerkiksi sulan yllilämmittäminen 850 celsiusasteeseen muuntaa  $\gamma$ -alumiinioksidin  $\alpha$ -alumiinioksidiksi, mikä vähentää  $\beta$ -Fe -faasille suotuisia ydintymispaikkoja [90].

### 3.1.1 Dendriittiverkko

Alumiinin jähmettyminen sulasta tapahtuu dendriittisen, eli puumaisen kasvun avulla [87]. Dendriittirakenteesta voidaan erottaa primääriset dendriittirungot ja niiden sekundääriset haarat. Haarojen välimatka tunnetaan lyhenteellä DAS (dendrite arm spacing) ja sekundääristen haarojen välimatka lyhenteellä SDAS (secondary dendrite arm spacing) [92]. Sekundääristen haarojen välinen matka korreloi jähmettymisnopeuden kanssa [93]. Yleisesti SDAS  $\lambda_f$  kuvataan paikallisen jähmettymisajan funktiona kaavan 16, eli ns. Feurerin mallin mukaan [94].

$$\lambda_f = 4,36(Mt_f)^{1/3}, \quad (16)$$

missä  $\lambda_f$  on SDAS etäisyys mikrometreinä, M on karkeustekijä, joka alumiiniseoksilla vaihtelee välillä 1-10 ja  $t_f$  on jähmettymisaika [94].

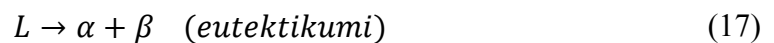
Etenkin autoteollisuus kiinnittää tuotesuunnittelussa huomiota SDAS-arvon määrittelyyn [94], [95]. Kun alumiinissa dendriittikoko sekä sekundääristen dendriittirunkojen välimatkat ovat pieniä, jää eutektikumille tiheän dendriittiverkon väliin vähemmän tilaa [94]. Samalla eutektikumiin suotautuvien epäpuhtauksien ja huokosten koko jää usein pienemmäksi dendriittien rajoittaessa niiden kasvusuuntaa [96]. Epäpuhtauksien ja huokosten pienellä koolla on tunnetusti positiivinen vaikutus sitkeysominaisuuksiin [57], [63].

Primääriset dendriittirungot kasvavat pituutta, kunnes ne osuvat toisiin dendriittirunkoihin. Muodostuu dendriittiverkko, joka jatkaa kasvuaan sekundääristen dendriittirunkojen suunnissa. Primääristen runkojen yhteenkasvamishetki tunnetaan nimellä dendriittien koherenssipiste, DCP [92], [97]. Jähmettymisnopeuteen ja SDAS-arvoon voidaan käytännössä vaikuttaa joko muotin lämpötilaa laskemalla tai sulan kaatolämpötilaa laskemalla. Kohonnut jähmettymisnopeus siirtää koherenssipistettä hetkeen, jolloin suurempi osuus sulasta on jo jähmettynyt. Kaatolämpötilan vaikutus on voimakkaampi: 20

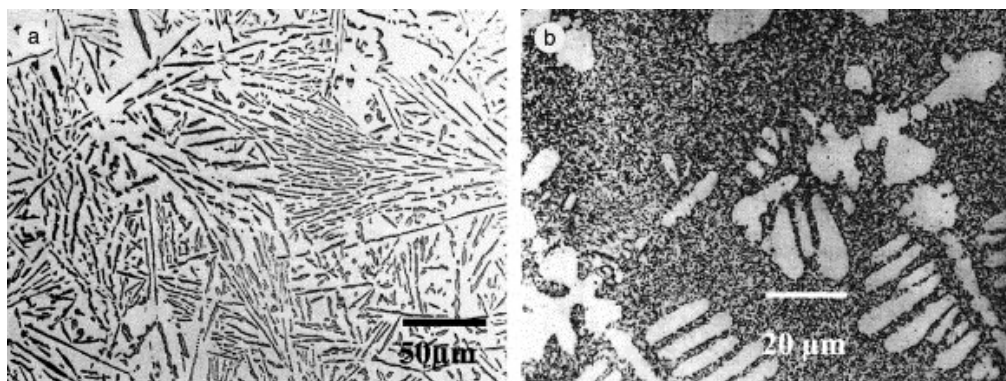
asteen lasku kaatolämpötilassa vastaa 200 celsiusasteen laskua muotin lämpötilassa [95].

### 3.1.2 Eutektikumi

Alumiinisen dendriitirakenteen muodostuttua, dendriittirintaman edellään ajama sula on köyhtynyt samalla alumiinista. Sulan piipitoisuus on vastaavasti kohonnut vastaamaan eutektista koostumusta, jolloin eutektinen jähmettyminen saa alkunsa. Eutektisessa pisteessä jähmettyvillä faaseilla on sama keskimääräinen koostumus kuin sitä edeltäneellä sulalla. Sulasta  $L$  muodostuu samanaikaisesti kahta kiinteää faasia  $\alpha$  ja  $\beta$  kaavan 17 eutektisella reaktiolla [6].



Dendriittien välinen eutektikumi on binäärisillä seoksilla tyypillisesti lamellimainen sekoitus kahta faasia. Al-Si -seoksilla toinen faaseista on pääosallisesti piitä  $Si_{eut}$  ja toinen pääosallisesti alumiinia  $Al_{eut}$  [99]. Korkea jähmettymisnopeus tai hyvin pieni eutektisen piin tilavuusosuus johtaa kiharaisempaan morfologiaan. Kuvassa 24 a) on lamellimaista eutektikumia joka syntyi eutektisen 12,5 % Si seoksen jähmettyessä hitaasti. Kuvassa 24 b) on sama seos jäädytyskokillia vasten jähmettyneenä. Nopean jähmettymisen seurauksena sen eutektinen pii on korallimaista ja erittäin hienojakoista. [100]



**Kuva 24.** Eutektikumin rakenne on lamellimainen a) hitaasti jähmettyneessä ja hienojakoinen b) nopeasti jähmettyneessä alumiinissa [100].

Eutektinen koostumus on nykyisen kirjallisuuden mukaan 12,6 % Si lämpötilassa 577 °C [36]. Koska primäärinen piin alijäähtyminen on alumiinia voimakkaampaa, eutektinen piste voi liikkua jäähtymisnopeudesta riippuen. Alijäähtyminen laskee sulamislämpötilaa siirtäen eutektista pistettä korkeamman piipitoisuuden suuntaan. Primäärinen piin suurempi määrä ylieutektisissa seoksissa siirtää eutektisen piipitoisuuden yli 12,6 %:n. Alieutektisissa seoksissa sen puuttuminen johtaa tilanteeseen, jossa eutektinen koostumus on alle 12,6 % Si. [100]

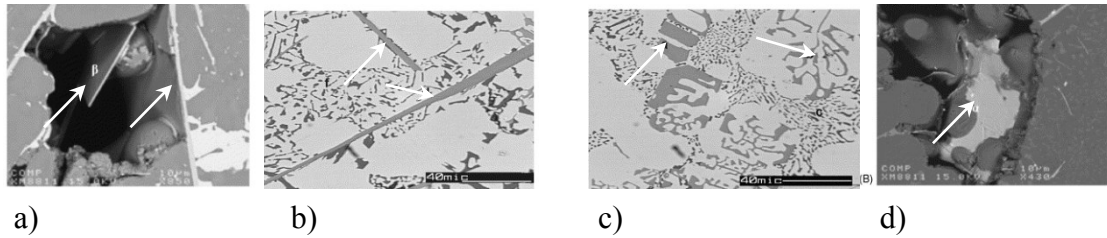
Eutektikumi täyttää jähmettyessään alumiinidendriittien väliset alueet. Mitä lähemmäksi eutektista koostumusta tullaan, sen vähemmän mikrorakenteessa havaitaan dendriittejä. Ylieutektisilla seoksilla taas primäärisen piifaasin esiintyminen tulee mahdolliseksi. Piifaasin kovuus tekee ylieutektisista seoksista soveltuvia kovan kulutuksen kohteisiin, kuten moottorin mäntiin. Eutektikumin seassa on myös muita dendriittiverkon muodostumisen jälkeen syntyneitä faaseja, kuten matalammassa lämpötilassa muodostuvia suotaumafaaseja. [87]

### 3.1.3 Suotaumafaasit

Sulan jähmettyessä ja alumiinipitoisuuden laskiessa dendriittien kiteytymisen myötä, mikrosuotautuminen rikastaa muita alkuaineita loppusulaan. Niiden alumiiniyhdisteet tulevat vuorollaan tasapainotilaan sulan kanssa ja alkavat muodostaa uusia kiinteitä faaseja [87]. Painevaluseoksissa tärkein sekundäärifaasiryhmä on rautayhdisteet. Korkeassa lämpötilassa muodostuvat yhdisteet sisältävät muun muassa kromia, mangaania ja piitä. Raudan ja mangaanin vaikutus alumiinin sitkeysominaisuuksiin käsiteltiin luvun 2 yhteydessä. Useimmilla metalleilla on matala liukoisuus alumiiniin [101], joten ne muodostavat metallienvälisiä yhdisteitä pienilläkin pitoisuuksilla. Ne erottuvat jähmettyemisessä omiksi faaseikseen. Poikkeuksen muodostavat kupari ja magnesium, joiden suurta sulaliukoisuutta voidaan hyödyntää erkaumakarkaisussa. Valutilaisesta rakenteesta voidaan AlSi10Mg(Fe) seoksista erottaa välifaaseja, joiden pääseosaineina on seuraavia aineita:

#### Rauta

Raudan sulaliukoisuus alumiiniin on noin 1,8 % [43], mutta sillä on erittäin pieni jähmeä liukoisuus (enintään 0,05 %) [49]. Lähes kaikki sulaan liuennut rauta muodostaa siksi faasiyhdistepartikkeleita mikrorakenteeseen. Partikkelien kemiallinen koostumus vaihtelee ja ne voivat lisäksi sisältää vaihtelevia määriä mm. alumiinia, piitä, mangaania ja kromia. Raudalle tunnetaan useita metastabiileja yhdisteitä, jotka voivat muodostua etenkin nopeassa jähmettyemisessä [102]. Merkittävimmät päätyypit ovat kuitenkin  $\alpha$ -Al15(Fe,Mn)3Si2,  $\beta$ -Al5FeSi [101]. Kuvassa 25 [103] on näitä kahta tyypillisintä morfologiaa: lyhyemmin  $\alpha$ -Fe ja  $\beta$ -Fe.



**Kuva 25.** SEM-kuvassa a) havaitaan  $\beta$ -Fe faasin levymäinen suorasärmäinen rakenne. Sama faasi esiintyy optisessa poikkileikkauksessa neulasmaisena kuvassa b).  $\alpha$ -Fe voi esiintyä monitahokkaana tai ”chinese script” muodossa, joista molemmat on osoitettu nuolilla kuvassa c). SEM-kuvassa d) on kuvattu  $\alpha$ -Fe faasin kompakti 3D-morfologia. [103]

### Kromi ja mangaani

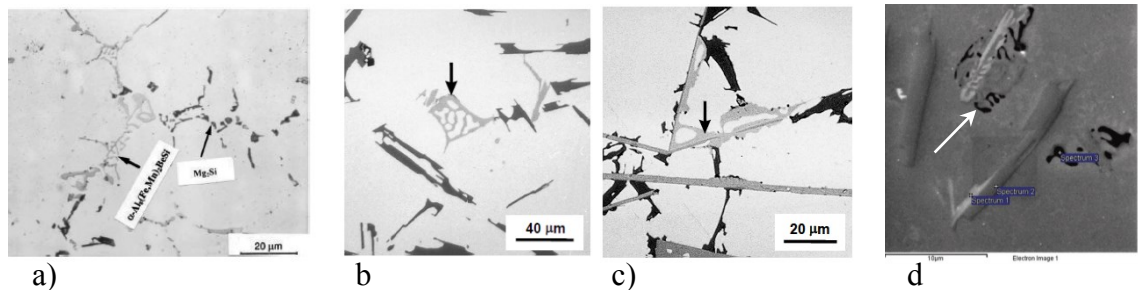
Kromipitoisuus kohoaa alumiinivalimoilla kiertoromun käytön myötä ja sitä pidetään useimmissa tapauksissa epäpuhtautena [43]. Mangaanin tavoin myös kromi muodostaa raudan kanssa yhdisteitä. Sedimentin muodostumiseen sillä on kaikista voimakkain vaikutus edellisessä luvussa esitetyn sakkatekijän kaavan (7) mukaan. Kuvassa 26 on kromi ja mangaanipitoinen  $\alpha$ -Fe partikkeli, joka em. seosaineiden vaikutuksesta on muodostanut monimutkaisen morfologian [104].



**Kuva 26.** Nuolella merkitty Cr-pitoinen kärki  $\alpha$ -Fe -partikkelissa. [104]

### Magnesium

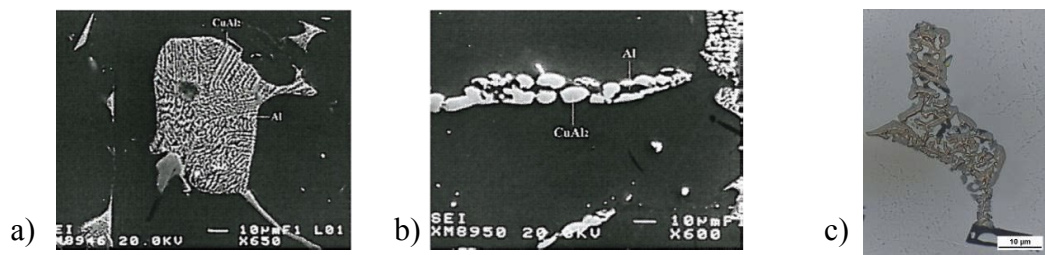
Magnesiumin liukoisuus alumiiniin on sulatilassa suurta ja nopeassa jäähdytyksessä sitä jää alumiinimatriisiin runsain mitoin pakkotilaan. Magnesium erkautuu tyypillisimmin  $Mg_2Si$ -yhdisteenä, joka erottuu mikrorakenteesta pieninä pyöreinä partikkeleina. Toisinaan se voi esiintyä myös monimutkaisen luurankomaisessa muodossa eutektisen piin tai rautafaasien välittömässä läheisyydessä [104]. Jos seoksessa on sekä rautaa että magnesiumia voi siinä esiintyä myös ns. rautapitoista  $\pi$ -faasia [63],  $\pi-Al_8Fe$  sekä kompleksisia faaseja kuten  $FeMg_3Si_6Al_8$  [104]. Sitä tavataan morfologiltaan monihäiraisena ”chinese script” -rakenteena tai lohkomaisena ja rosoreunaisena muiden rautafaasien yhteydessä [105]. Kuvassa 27 a)-d) on esitetty Mg-faasien tunnusomaisia morfologioita.



**Kuva 27.**  $Mg_2Si$  erottuu tummana kuvassa a). Magnesiumipitoinen  $\pi$ -Fe -faasin tiivis ”chinese script”-morfologia.  $\pi$ -Fe esiintyy usein yhdessä  $\beta$ - $AlFe_5Si$  -neulasten kanssa c) [63]. SEM-kuvassa d) on  $Mg_2Si$ -faasin hienojakoista luurankomaista morfologiaa [104].

### Kupari

Kiderakenteeltaan tetragonaalinen  $Al_2Cu$  (myös:  $CuAl_2$ ) voi muodostaa kahta erityyppistä morfologiaa: lohkomaisesta  $Al_2Cu$ -faasia tai lamellimaista ja hienorakenteista  $Al$ - $Al_2Cu$ -Si-faasia, joka on ternäärinen eutektinen faasi [106]. Kuvassa [105] on esitetty molempien faasien ulkonäkö elektronimikroskooppikuvassa 650x ja 600x suurennoksella. Optisella mikroskoopilla tarkasteltuna  $Al_2Cu$ -faasi näyttäytyy useimmiten vaaleanharmaana yhtenäisenä faasina. Se sijaitsee huokosten ja Fe-partikkelien yhteydessä eutektikumissa, Cu-yhdisteiden matalasta jähmettymislämpötilasta [87] johtuen. Magnesium ja muut metallit yhdessä kuparin kanssa voivat muodostaa myös kvaternäärisiä sekä kompleksisia yhdisteitä, kuten kuvan 28 c) monihaaraista  $\pi$ -faasia,  $\pi$ - $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  [105]. Faharani et al mukaan myös lohkomainen  $Al_2Cu$ -faasi sisältää pieniä pitoisuuksia magnesiumia ja piitä [107].



**Kuva 28.** SEM kuva  $Al_2Cu$ -faasin a) hienojakoisesta ja b) lohkomaisesta morfologiasta. Optinen mikroskooppikuva  $\pi$ - $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ -faasista [105]

## 3.2 Alumiinisulan kemialliset käsittelyt

Raekoolla on tunnetusti voimakas yhteys metallien ulkoisiin ominaisuuksiin [7]. Pienellä raekoolla saavutetaan usein sitkeämpiä ja lujempia rakenteita. Valuissa rakeiden sijaan puhutaan dendriittirakenteesta ja dendriittikoon modifioinnista [12]. Runsasseostetun valualumiinin tapauksessa mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttaa voimakkaasti myös piifaasin läsnäolo. Piifaasilla on merkittävä jännityksiä ydintävä ja murtovenymää pienentävä vaikutus [6], [36]. Sekä piifaasin, että dendriittien kokoa ja morfologiaa voidaan modifioida kemiallisesti samalla mekaanisia ominaisuuksia parantaen [12].

### 3.2.1 Eutektisen piin modifiointi

Eutektinen pii jähmettyy hitaassa ja keskinopeassa jäähtymisessä terävsärmäiseksi faasiksi [100]. Eutektisessa reaktiossa piifaasi on johtava faasi, joka ydintyy eutektisista faaseista ensimmäisenä [104]. Alumiinilla monet haurasilmiot johtuvat terävsärmäisten faasien vaikutuksesta [108]. Modifiointikäsitelyn avulla piipitoinen faasi saadaan muunnettua hienojakoiseksi ja epäjatkuvaksi rakenteeksi [6], [14], [36]. Tavoitteena on muun muassa vähentää sen sitkeysominaisuuksia alentavaa lovivaikutusta. Modifioinnissa sulaan seostetaan tyypillisesti natriumia tai strontiumia [6], mutta muillakin aineilla tunnetaan modifioivia vaikutuksia. Modifioinnin on todettu johtavan eutektisen lämpötilan laskuun, sekä estävän piifaasin kasvua luonnollisiin kasvusuuntiin [109].

Strontiumin etuna on sen tuoman modifiointivaikutuksen pitempi vaikutusaika natriumiin verrattuna [6]. Natrium on kuitenkin edelleen käytössä joissain tapauksissa, joissa laajalle levinnyt mikrohuokoisuus aiheuttaa koneistettaessa pinnanlaatuongelmia: Natriumin vaikutuksesta eutektinen jähmettyminen alkaa kuorimaisesti muottia vasten, jolloin mahdollinen huokoisuus siirtyy kohti keskilinjaa [110]. Natrium kuitenkin heikentää juoksevuuksia strontiumia enemmän.

Modifiointiaineet lisätään sulaan ennen valua esiseospuikkoina tai -lankana [111]. Joissain tapauksissa suurin osa strontiumia on seostettuna jo valmiiksi alumiiniharkossa [23]. Strontiumin yliseostamisen tiedetään lisäävän imuhuokoisuutta tapauksissa, joissa primääriset dendriitit kasvavat yhteen (= koherenssi) aikaisessa vaiheessa [92]. Modifiointiin tarvittava pitoisuus on riippuvainen myös seinämänpaksuudesta ja piipitoisuudesta. Nopeassa jäähtymisessä piifaasi kiteytyy jo luontaisesti hienojakoisena [6].

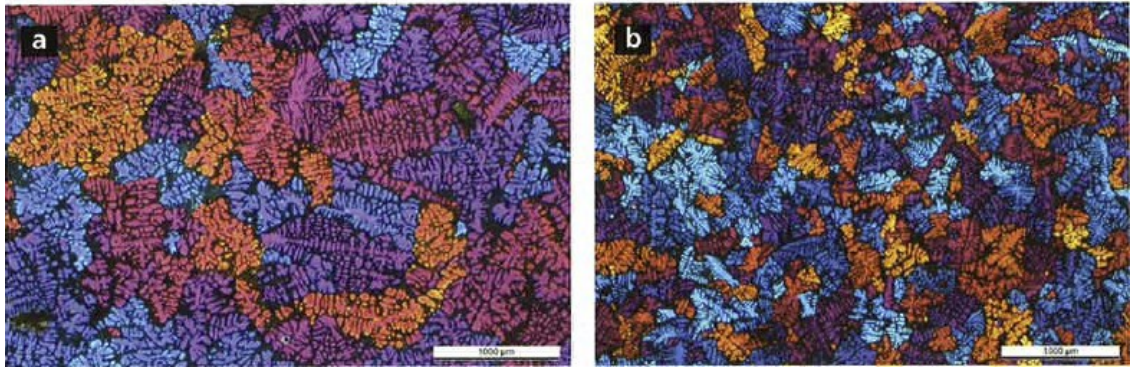
### 3.2.2 Raekoon ja dendriittirakenteen modifiointi

Dendriittinen kasvu sulasta riippuu ydintäjien läsnäolosta ja sulan jäähtymisnopeudesta. Suuri alijäähtyminen lisää jähmettymisytimien määrää, mikä pienentää dendriittikokoja. Dendriittien välinen alue koostuu piipitoisesta ja hauraasta eutektista. Alumiinin sitkeysominaisuudet alkavat merkittävästi heiketä, kun dendriittikoko ylittää 3  $\mu\text{m}$  [96]. Samalla huokoskoon kasvu dendriittien välissä voimistuu [112]. Hieno raekoko parantaa myös pinnanlaatua, painetiiveyttä sekä koneistettavuutta [97]. Dendriittirakenteen hienontuminen vaikuttaa positiivisesti sekundääristen faasien jakaumaan ja näkyy imuhuokoisuuden vähentymisenä. Usein laajan puuroalueen seoksia onkin välttämätön käsitellä raekoon suhteen, jotta imuhuokoisuus ei nouse liian korkeaksi [96].

Raekoon modifiointiin käytetään esiseoksia, joilla liukenemista saadaan nopeutettua [97]. Dendriittikasvua ydintäviä aineita ovat esimerkiksi alumiiniboridi ( $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlB}_4$ ) sekä titaaniseokset ( $\text{Al10\%Ti}$ ,  $\text{Al5\%TiB}$ ) [97]. Myös kompaktoituja suolaseostabletteja voidaan käyttää modifiointitarkoitukseen [113]. Tablettien käyttö on edullista, mutta tuloksien vaihtelevuuden takia menetelmä on harvinaistunut. Ylieutektisilla seoksilla hie-



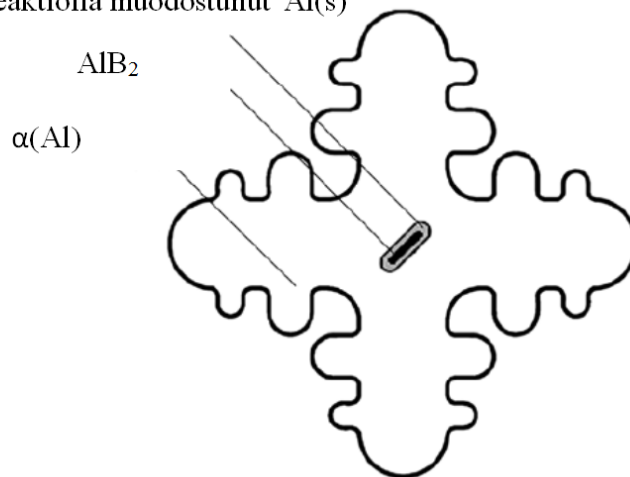
nontamiskäsittelyyn voidaan käyttää myös fosforia [25]. Kuvassa 29 vasemmalla näkyy AlTiB-esiseoksella hienonnettu raerakenne ja oikealla AlB<sub>4</sub>-esiseoksella hienonnettu raerakenne [114].



**Kuva 29.** Raekoon hienontaminen booriseostuksella. Vasemmalla (a) Ti+B, oikealla (b) alumiiniboridilla modifioitu rakenne. Värikontrasti on saatu aikaan Barker's syövytteen, polarisoidun valon sekä punaisen täysaallonpituussuotimen avulla [114].

Kuvassa 30 on esitetty alumiiniboridin toimiminen dendriittien ydintäjänä. Alumiiniboridin (AlB<sub>2</sub>) alhaisen tiheyden (3,1g/cm<sup>3</sup>) ansiosta se säilyy sulassa pitkään saostumatta. Boridipartikkelin ympärille alkaa silloin muodostua eutektisen reaktion välityksellä kerros puhdasta alumiinia, joka toimii kasvualustana alumiinidendriiteille. [115]

Eutektisellä reaktiolla muodostunut Al(s)



**Kuva 30.** Alumiinidendriitin ydintyminen AlB<sub>2</sub>-partikkelin ympärille eutektisen Al-faasin muodostaman rajapinnan ansiosta. Muokattu lähteestä [115].

## 4. JOHTAVUUS ALUMIINISSA

Monet käytännön materiaalit ovat anisotrooppisia, jolloin niin sähkön- kuin lämmönjohtavuusominaisuudet voivat olla suuntautuneita [88]. Lisäksi materiaalivirheet, huokoisuus ja ulkoiset tekijät kuten lämpötila ja paine vaikuttavat johtavuuteen [116]. Lämpöenergian siirtyminen voi tapahtua kolmella eri tavalla [116], [117].

1. **Johtumalla eli lämpödiffuusiolla.** Lämpöenergia siirtyy vapaiden elektronien migraatiolla sekä hilavärähtelyn eli fononien välityksellä [118]. Fotoninjohtuminen voi olla ainoa johtumismuoto esimerkiksi eristeissä, joissa vapaita elektroneja ei ole [88]. Johtumisessa ei tapahdu materiaalin liikettä tai siirtymistä [119].
2. **Konvektion välityksellä.** Konvektiota esiintyy vain fluideissa ja sen avulla lämmönsiirto tapahtuu kahdella mekanismilla: painovoimaeroihin perustuvalla luonnollisella konvektiolla tai pakotetulla konvektiolla, jossa fluidin liikettä ohjataan ulkoisella voimalla [4], [116].
3. **Säteilemällä,** jolloin välitysainetta ei tarvita vaan lämpöenergia välittyy elektromagneettisten aaltojen eli fotonien välityksellä [118].

Lämmön siirtymistä johtumalla tapahtuu solideissa, kun materiaalin eri osien yli vaikuttaa lämpötilagradientti [119]. Fourierin ensimmäisen lain mukaisesti lämmönjohtavuus  $\lambda$  on suhdeluku lämpötilagradientin ja lämpövuon välillä kaavan 18 mukaisesti [120]:

$$\vec{\Phi}_q \rightarrow -\lambda \Delta T, \quad (18)$$

Yhtälö 19 kuvaa lämmönsiirron vauhtia, eli siirtyneen energian määrää aikayksikköä kohden. Kuvattaessa yksisuuntaista lämpövuota yhdessä (x-akselin) suunnassa, voidaan kirjoittaa [120]:

$$q''_x = -k \frac{dT}{dx} \quad (19)$$

Lämpövuon suuruus on riippuvainen lämpötilagradientista sekä lämmönjohtavuudesta. Vuon  $q''_x$  yksikkö on  $W/m^2$ . Miinusmerkillä osoitetaan suunta, joka on laskevan lämpötilan suuntaan. Suhdevakiota  $k$  nimitetään lämmönjohtavuudeksi, ja sen yksikkönä on  $W/m \cdot K$ . [120]

Johtavuutta isotrooppisissa materiaalissa voidaan kuvata lämmönjohtavuuden yleisen osittaisdifferentiaaliyhtälön eli ns. lämpöyhtälön avulla [120].

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} \rightarrow \kappa \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (20)$$

missä  $T(x, y, z, t)$  on lämpötila pisteessä  $(x, y, z)$  ajan hetkellä  $t$  ja jossa  $\kappa$ :

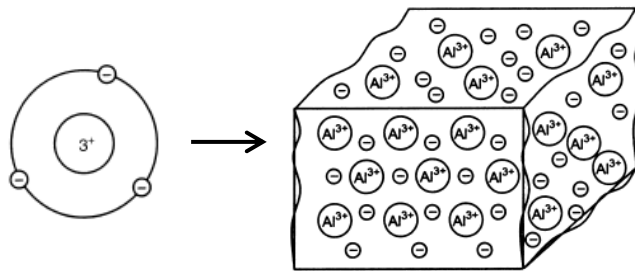
$$\kappa = \frac{\lambda}{\rho c} \quad (21)$$

on terminen diffusiviteetti. Pienellä lämpötilan muutosalueella tiheys  $\rho$  ja ominaislämmön  $c$  ovat lämpötilasta riippumattomia. Terminen diffusiviteetti on lämmönjohtavuuden ja tilavuusyksikköä kohti määritetyn ominaislämpökapasiteetin suhde. Se kuvaa materiaalin kykyä sopeutua ympäristössä tapahtuviin lämpötilanmuutoksiin. [120]

Lämmönjohtavuuden mittaamiseen on kehitetty useita menetelmiä, joilla voidaan havaita hetkellisiä lämpövasteita (transient) tai jatkuvia johtumisilmiöitä (steady state). Termografisilla menetelmillä esimerkiksi lämpökameran avulla voidaan tutkia lämpötilan jakautumista kappaleiden pinnoilla. Termometrisillä menetelmillä taas voidaan mitata näytteen lämpötiloja. Kontaktimittauksen lisäksi käytössä ovat etäältä lämpösäteilyä havainnoivat radiometrit tai infrapunasäteilyä havainnoivat pyrometrit. Niiden avulla voidaan tutkia korkeassakin lämpötilassa olevia näytteitä, koska kosketusta itse näytteeseen ei tarvita. [121]

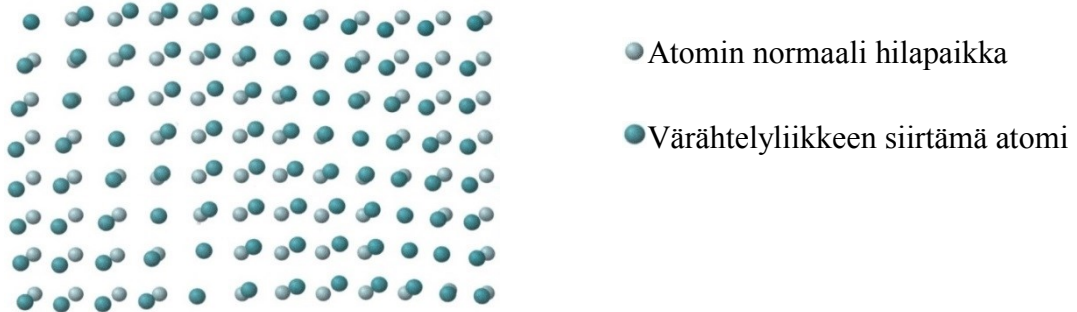
#### 4.1 Elektroni- ja fononijohtavuus

Eräs metallien huomattavimmista ominaispiirteistä on niiden hyvä sähkönjohtavuus. Se perustuu suurelta osin sähkövarausta kuljettavien elektronien vapaaseen liikkumiskykyyn metallisidoksessa [118]. Koska alumiiniatomin valenssikuori on vajaa elektroneista, on sen elektronit helppo irrottaa. Elektronit liikkuvat vapaasti irrallaan atomiytimistään. Metallisidosta voidaan bulkkikappaleessa kuvata positiivisten metalliytimien verkostona, joka sijaitsee elektronikaasussa tai elektronimeressä [117]. Havainnekuva metallisidoksesta on esitetty kuvassa 31 [36]. [91], [118].



**Kuva 31.** Alumiiniatomi (vasemmalla) luovuttaa kolme valenssielektroniaan metallisidokseen. Oikealla ionisia alumiinimetalliytimiä ( $Al^{3+}$ ) elektronimeren (-) ympäröimänä. Muokattu lähteestä [36].

Elektronien lisäksi hila-aallot eli fononit välittävät lämpöä hilavärähtelyliikkeen välityksellä. Fononi- eli hilajohtavuus liittyy metallisidoksen lämpövärähtelyliikkeen kykyyn välittää lämpöenergiaa metalliatomilta toiselle. Lämpöliike vaikuttaa myös elektroneihin niiden törmätessä hilassa toisiinsa hiukkasiin ja ionisiin atomiytimiin. Kuva 32 kuvaa hila-aallon etenemistä atomien värähdellessä hilapaikkansa ympärillä [88]. Hilan aaltoliike on havainnollistettu kuvassa 32 [88].



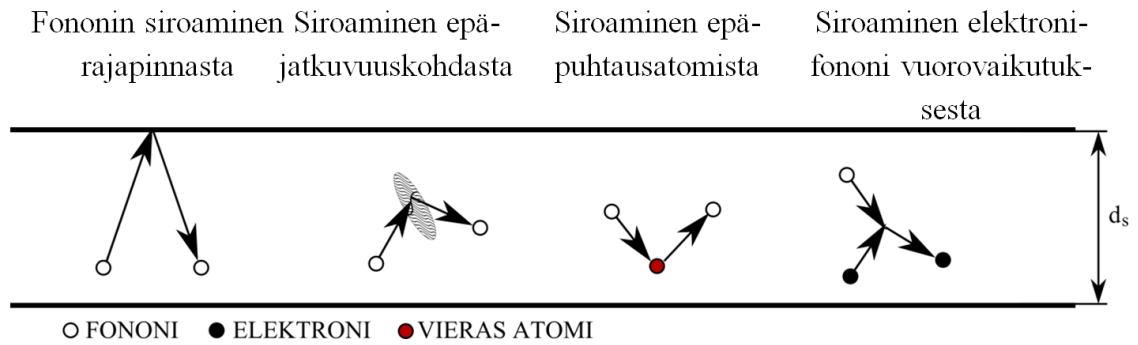
**Kuva 32.** *Lämpöenergia kuvattuna metallihilan värähtelyliikkeenä. Vaaleat pallot ovat alkuperäisiä hilapisteitä.. Muokattu lähteestä [88]*

Värähtelykenttää voidaan kuvata sen normaalimoodien eli superpositioperiaatteella muodostuvien seisovien aaltojen avulla. Kvanttimekaanisen tulkinnan avulla hila-aaltojen värähtelytilat ovat silloin kvantittuneita. Energiatilojen miehitystä kuvataan fononien, eli hilajohtavuuden välittäjähiukkasten avulla. Johtumista voidaan kuvata elektroni- ja hilajohtumisen yhteisvaikutuksena kaavan 22 mukaan. [118].

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g, \quad (22)$$

, missä  $\lambda_e$  on elektronijohtavuutta kuvaava komponentti ja  $\lambda_g$  hilajohtavuutta kuvaava komponentti.

Johtavuus on suoraan verrannollinen välittäjähiukkasten esiintymistiheyteen sekä niiden liikkuvuuteen. Epäjatkuvuudet muuttavat välittäjähiukkasten reittiä ja heikentävät näin johtavuutta. Epäjärjestyneisyyden vaikutusta voidaan kuvata termillä *keskimääräinen vapaa matka*, joka kuvaa etäisyyttä jonka välittäjähiukkaset etenevät vapaasti törmäämättä [122]. Metallia on siis paremmin johtavaa, mitä esteettömämmin elektroneja ja fononeja pääsevät siinä liikkumaan. Metallihilan järjestyneisyyttä vääristävät muun muassa vakanssit, väli- ja korvaussija-atomit, epäpuhtaudet sekä raerajat [6]. Hilavirheiden lisäksi fononien ja elektronien väliset törmäykset toistensa kanssa aiheuttavat välittäjähiukkasten siroamista [123]. Kuvassa 33 on esitetty fononin hiukkasluonteista etenemistä haittaavat esteet.



**Kuva 33.** Fononien sirontatapahtumat rajapinnoissa, epäjatkuvuuksissa sekä muiden hiukkasten kohtaamisissa alentavat johtavuutta.  $d_s$  on materiaalivahvuus.

## 4.2 Sähkönjohtavuuden suhde lämmönjohtavuuteen

Metallien sähkön- ja lämmönjohtavuuden välillä tunnetaan korrelaatio. Wiedemann-Franzin lakina tunnettu yhteys on esitetty kaavassa 23 [7].

$$\lambda = LT\sigma, \quad (23)$$

missä  $\lambda$  on lämmönjohtavuus,  $T$  on lämpötila Kelvineinä,  $\sigma$  on sähkönjohtavuus ja  $L$  on Lorentzin luku. Lorentzin luku on suhdeluku sähkönjohtavuuden ja elektronijohtumisella tapahtuvan lämmönjohtumisen välillä. Lämpötila vaikuttaa myös korrelaatioon. Lisäksi Lorentzin luku on riippuvainen metalliseoksen tyypistä ja koostumuksesta [124]. Alumiiniseoksilla  $L$ :n arvo muuttuu piipitoisuuden mukana kaavan 24 mukaisesti [7].

$$L = 2,1 \times 10^{-8} + 0,021 \times 10^{-8} \times p\text{-\% Si} \quad (24)$$

Alumiiniseosten tapauksessa Wiedemann-Franzin laki saa lisätermin  $c$ , jolloin sähkön- ja lämmönjohtavuuden yhteys kirjoitetaan kaavan 25 mukaisesti [7]:

$$\lambda = LT\sigma + c, \quad (25)$$

missä  $c$  voi vaihdella välillä 10,5 – 12,6 W/m·K [7].

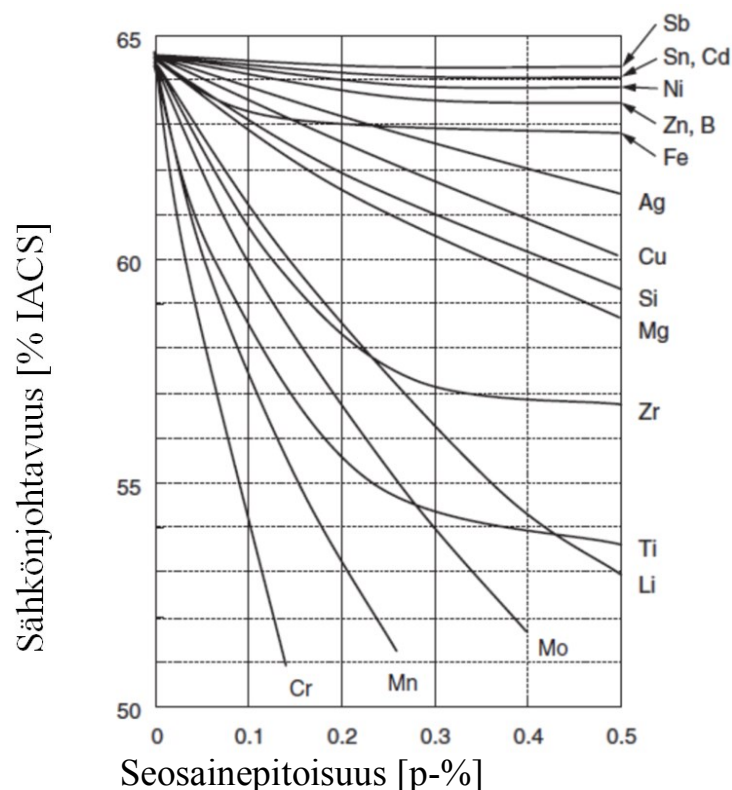
Sähkönjohtavuuden SI-mittayksikkönä käytetään Siemens/metri (S/m). Johtavuus ilmoitetaan usein myös prosentuaalisena vertailulukuna 99,99 % puhtaan pehmeäsihehkutetun kuparin johtavuudesta. Yksikkönä merkitään silloin % IACS (International Annealed Copper Standard). 100 % IACS vastaa puhtaan kuparin johtavuutta 5,8001 S/m 20 celsiusasteen lämpötilassa. Sähkönjohtavuus on myös resistiivisyyden käänteissuure. Resistisiivisyyden yksikkö on Ohm/m. Muunnoskaavalla (26) voidaan resistisiivisyydestä  $\rho$  laskea suoraan johtavuus % IACS asteikolla. [125].

$$1.7241 \cdot 10^{-6} \cdot 1/\rho = \% \text{ IACS} \quad (26)$$

### 4.3 Mikrorakenteen ja koostumuksen vaikutus johtavuuteen

Puhtaan alumiinin sähkönjohtavuus on noin 65 % IACS ja seostaminen pääsääntöisesti heikentää sen lämmön- ja sähkönjohtavuutta [4]. Madelung & Whiten [126] mukaan seosainepitoisuuden kasvattaminen yhdellä prosenttiyksiköllä voi puolittaa lämmönjohtavuuden arvon. Eri alkuaineilla vaikutus vaihtelee, koska niiden atomisäde sekä liukoisuus vaihtelevat suuresti. Nopea sammutus valun jälkeen heikentää johtavuutta, koska liuenneet seosaineet jäävät tasapainokonsentraatiosta poiketen yliseosteisiksi alumiinimatriisiin [7].

Seosaineet vaikuttavat johtavuuteen eri tavoin ja haittaavat johtavuutta häiritsemällä matriisin jatkuvuutta [127]. Haitallisia alkuaineita ovat etenkin useimmat siirtymämetallit, kuten kromi, titaani, rauta, zirkonium, ja vanadiini [128]. Kuvassa 34 on esitetty alumiinin sähkönjohtavuus, kun siihen lisätään eri seosaineita [129]. Useimpien alkuaineiden kohdalla johtavuuden lasku taittuu, kun seosaineen maksimiliukoisuus on saavutettu. On havaittavissa, että kromi, litium, mangaani, molybdeeni, titaani ja zirkonium alentavat sähkönjohtavuutta voimakkaasti jo hyvin pieninä pitoisuuksina.



**Kuva 34.** Alumiinin seosaineiden vaikutus sähkönjohtavuuteen. Muokattu lähteestä [129].

On osoitettu, että lämpökäsittelmällä painevalukappaleita voidaan niiden lämmönjohtavuutta kasvattaa jopa 60 % valutilaiseen verraten [11], [127]. Taulukossa 6 on esitetty,

miten seoksen resistiivisyys kasvaa jokaista painoprosenttia kohden kun alkuaine on jähmeässä liuoksessa tai erkautuneena. Jähmeässä liuoksessa seosaineen vaikutus matriisiin vääristymiseen on voimakkainta. Taulukkoon on myös merkitty kunkin alkuaineen maksimiliukoisuus alumiiniin [130], [133].

**Taulukko 6.** Eräiden alkuaineiden maksimiliukoisuudet alumiiniin ja niiden vaikutus resistiivisyyteen jähmeässä liuoksessa sekä erkautuneena. Muokattu lähteistä [130] ja [131].

Alkuaine	Maksimiliukoisuus alumiiniin (p-%)	Keskim. Resistisiivisyyden kasvu painoprosenttia kohden $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ (/p-%)	
		Jähmeässä liuoksessa	Erkautuneena
Titaani	1	2,88	0,12
Zirkonium	0,28	1,74	0,044
Vanadiini	0,5	3,58	0,28
Kromi	0,77	4,00	0,18
Rauta	0,05	2,26	0,058
Litium	4,00	3,31	0,680
Magnesium	14,90	0,54	0,220
Mangaani	1,82	2,94	0,340
Nikkeli	0,05	0,81	0,061
Pii	1,65	1,02	0,088
Sinkki	82,80	0,09	0,023
Kupari	5,65	0,34	0,058

Johtavuutta on pyritty ennustamaan kemiallisesta koostumuksesta yhtälöiden ja mallien avulla. V. Raudan tuoreen väitöstutkimuksen [127] tuloksena saatiin ennuste johtavuudelle alumiinin kemiallisen koostumuksen perusteella. V. Raudan esittämä kaava (27) toimii ennusteena kestomuottiin valetun alumiinin lämmönjohtavuudelle:

$$TC_{Al\ mould} = 207,44 - 1,371 \text{ Si} + 36,3 \text{ Cu} - 65,4 \text{ Mn} - 739 \text{ Cr} + 891 \text{ Ni} - 327 \text{ Zn} + 687 \text{ Ti} - 735 \text{ V} - 6313 \text{ Zr} - 1585 \text{ Pb} - 943 \text{ Ca} , \quad (27)$$

missä alkuaineiden pitoisuudet ovat painoprosentteina.

Epäjatkavuudet ja rajapinnat heikentävät johtavuutta, kun niiden koko ja esiintymistiheys kasvavat riittävän suureksi. Eutektikumien johtavuus on sen suuremman piipitoisuuden johdosta pienempi, kuin alumiinidendriittien. Suuret eutektikumialueet pienentävät näin ollen johtavuutta. Pieni dendriittikoko pienentää niiden välisen eutektikumiosuutta, mistä Koch ym. mukaan seuraa parempi johtavuus [114]. Koch ym. jalostivat sulaa yliseostamalla booria tehokkaaksi raekoon hienontajaksi tunnetulla  $AlB_4$  -esiseoksella.  $AlB_2$ -partikkelit toimivat ytiminä  $\alpha$ -Al dendriiteille ja rakenne tulee niiden ansiosta hyvin hienojakoiseksi. Mikrorakenteen hienontuessa murtovenymän arvot paranevat ja dendriittien väleihin ei muodostu suuria imuhuokosia. Myös eutektikumiin suotautuvien sekundäärifaasien partikkelikoko jää pieneksi.

Piifaasin modifiointi parantaa johtavuutta Closset ym. mukaan [132]. Heikosti johtavat liuskamaiset piipartikkelit modifioidaan hienojakoiseksi ja sykeröiseksi, jolloin elektronien kulku niiden ohi helpottuu. Sekundäärifaasien, kaasuhuokosten tai mekaanisten epäpuhtauksien vaikutusta voidaan yleisesti kuvata faasien ja epäjatkavuuksien tilavuusosuuksien avulla ns. Maxwellin mallilla [69]. Toisessa, ns. Blochin mallissa raerajat toimivat johtavuuden esteinä [133]. Pienestä raekoosta seuraava suuri raerajojen määrä vaikuttaisi siten johtavuutta alentavasti. Koch ym. [114] tulokset viittaavat kuitenkin päinvastaiseen suuntaan eikä myöskään V. Rauta väitöstutkimuksessaan [127] havainut yhteyttä raekoon pienenemisen ja johtavuuden heikkenemisen välille.

Narayan Prabhu ym. [134] mukaan suuri SDAS-arvo (hidas jähmettymisnopeus) näkyy heikentyneinä johtavuusominaisuuksina. Pieni SDAS ja nopea jähmettyminen taas parantaisivat johtavuutta. Kääntöpuolena on kuitenkin seosaineiden jääminen yliseosteisena matriisiin. Jähmettymisen jälkeen tapahtuva jäähtymisvaiheen kesto voi myös vaikuttaa etenkin lämpökäsittämättömän alumiinin johtavuuteen. Mikäli alumiini sammutetaan veteen, alumiini jää yliseosteiseksi. Mikäli jäähtyminen tapahtuu ilmassa, parantaa se Argo ym. [135] mukaan johtavuutta jopa 10 %. Koch ym. [114] mittasivat korkeimmat lämmönjohtavuudet niistä T6 lämpökäsitellyn AlSi7Mg-alumiinin näytteistä, joiden jähmettymisnopeus oli ollut suurin. Yliseosteisuus nopeuttaa heidän mukaansa vastetta lämpökäsittelyssä tapahtuvalle erkautumiselle.



## 5. KOKEELLINEN OSUUS

Kokeellisessa osuudessa mitattiin painevalumenetelmällä valmistetun alumiinikappaleen lämmönjohtavuutta. Alumiinin mikrorakennetta tutkittiin lämmönjohtavuusominaisuuksien selittämiseksi ja lisäksi mekaanisten ominaisuuksien muutosta mitattiin kovuusmittauksilla. Valut ja lämpökäsittelytyöt sekä lämmönjohtavuuden mittaus tehtiin Alteams Oy:n tiloissa Laihialla. Mikrorakenteen tarkastelu ja näytteenvalmistus tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitoksella. Koneistukset teetettiin Kurikassa Jurvan koneistus Oy:llä.

### 5.1 Koesuunnittelu Taguchi-menetelmällä

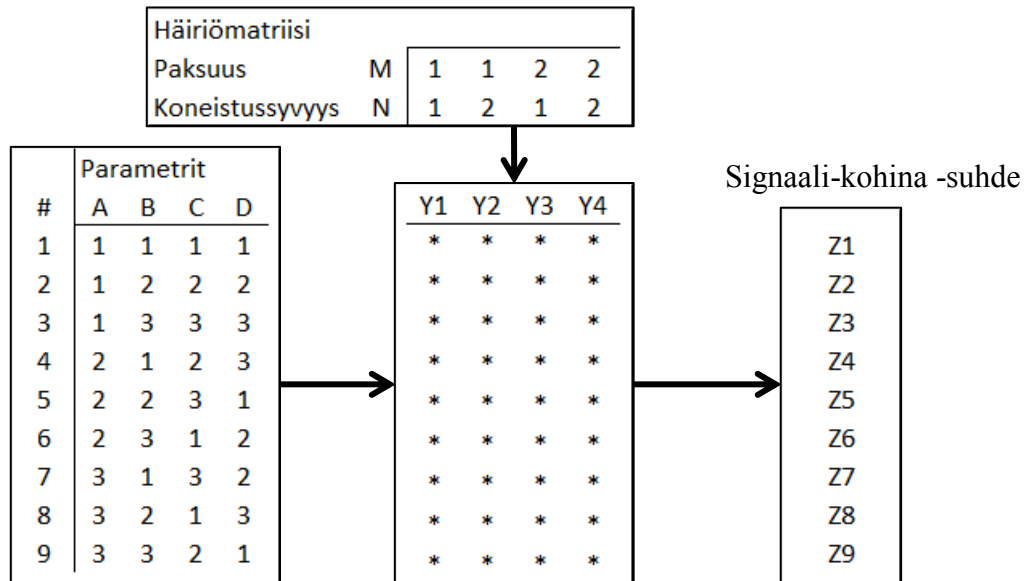
Taguchi-koesuunnittelumenetelmän avulla voidaan tutkia monimutkaisia parametri-kombinaatioita ja vähentää tehtävien kokeiden määrää. Parametrit sijoitetaan ortogonaalimatriisiin, jonka jokainen rivi vastaa yhden kokeen parametrikombinaatiota. Käyttämällä parametreittain vain muutamaa tasoa, voidaan poikkeamia vaimentaa. Taguchi suosittelee käyttämään kuitenkin vähintään kolmea tasoa, jotta mahdolliset epälineaarisuudet parametrien vasteissa tulevat esiin. Taguchi-menetelmällä saatu optimaalinen parametriyhdistelmä ei välttämättä sisälly koematriisiin. Tulos tulisikin siinä tapauksessa todentaa tuotantokokeella. [136]

Koesuunnittelun kohteeseen vaikuttaa usein satunnaisia häiriötekijöitä, joihin ei kyetä käytännön toimilla helposti vaikuttamaan. Taguchi-menetelmällä tällaiset häiriötekijät voidaan ottaa huomioon sijoittamalla ne ns. ulkomatriisiin. Koe toistetaan jokaisen häiriömatriisin sarakkeen kohdalla. Häiriötekijöille voidaan koetilanteessa usein asettaa keinotekoisesti tarkat tasot, toisin kuin käytännön sovelluksessa. [136]

Koetta eri häiriötekijäkombinaatioilla toistamalla voidaan tuloksista laskea signaali-kohinasuhde. Suurin signaali-kohinasuhde on tuotantoparametreilla, joita säätämällä lopputulokseen voidaan vaikuttaa varmimmin satunnaisista muuttujista huolimatta. Taguchikokeen tulosta voidaan käyttää siis robustin eli häiriöitä kestävä tuotesuunnittelun lähtökohtana. Tyypillisesti Taguchi-koesuunnitelman parametrit ja häiriötekijät valitaan asiantuntijoista koostuvissa aivoriihissä. [136]

Diplomityön muuttujiksi valittiin strontiumpitoisuus, lämpökäsittelylämpötila ja lämpökäsittelyaika. Seinämänpaksuus päätettiin säilyttää häiriötekijäksi sillä perusteella, että seinämänpaksuus määräytyy usein asiakkaan suunnitelman mukaan, eikä sitä voida muuttaa. Toiseksi häiriötekijäksi valittiin koneistussyvyys, joka saattaa muuttua jonkin verran kappaleesta toiseen. Valitut parametrit toteutettiin kolmella eri vaikutustasolla ja

häiriömatriisin tasoja oli kaksi kutakin muuttujaa kohti. Koesuunnittelussa käytettiin L9 ( $3^3$ ) Taguchi-ortogonaalimatriisia, joka on esitetty kuvassa 35. Ohjaustekijöinä käytettiin lämpökäsittelylämpötilaa A, lämpökäsittelyaikaa B sekä strontiumseostuksen pitoisuutta D. Sarake C jätettiin tyhjäksi.



**Kuva 35.** L9 Taguchi-matriisi ja sen häiriömatriisi. Ohjausparametreista A-D muodostetaan 9 kombinaatiota, joita toistetaan häiriömatriisin neljällä parametrien M ja N kombinaatiolla. Tulomatriisista (Y1-Y4) voidaan riveittäin muodostaa laskelma signaali-kohinasuhteesta.

Häiriömatriisin tekijöinä oli kappalepaksuus ja koneistussyvyys. Häiriötekijäksi nämä valittiin siksi, ettei niihin voida täysin vaikuttaa käytännön komponenttien kohdalla. Seinämänpaksuus vaihtelee komponentin muotoilusta riippuen. Koneistussyvyys taas on alisteinen valutoleranssiasteesta sekä kappaleen päämitoista määräytyville koneistusvaroille [137].

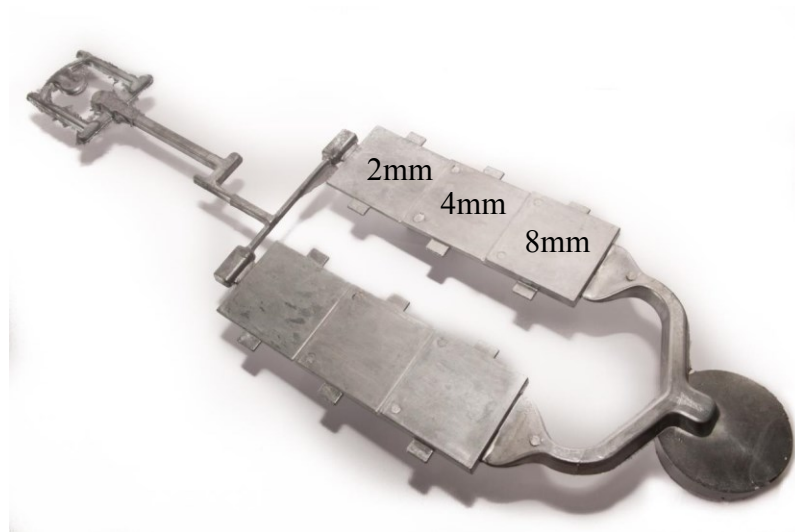
Taulukossa 7 on esitetty parametrien tasot. Lämpötiloissa  $T1 < T2 < T3$  ja lämpökäsittelyn pitoajoissa  $t1 < t2 < t3$ . Häiriömatriisin parametreina M ja N käytettiin painevalukomponentteja hyvin edustavat seinämänpaksuudet 2 mm ja 4 mm ja koneistussyvyytinä 2 samoin edustava 0,50 mm koneistussyvyys. Tason 1 koneistussyvyuden 0,150 mm tarkoituksena oli vain pinnan silotus samaan karheuteen.

**Taulukko 7.** Koematriisin ja häiriömatriisin parametrien vaihtelutasot.

Selite		Taso 1	Taso 2	Taso 3
Lämpötila [°C]	A	T1	T2	T3
Pitoaika [s]	B	t1	t2	t3
-	C	-	-	-
Sr-seostus [p-%]	D	Sr0	Sr1	Sr2
Paksuus [mm]	M	2 mm	4 mm	-
Koneistussyvyys [mm]	N	0,150 mm	0,50 mm	-

## 5.2 Koemateriaalit ja niiden valmistus

Valumuottina käytettiin kaksipesäistä muottia, jolla voitiin yhdellä iskulla tehdä portaittaiset 2, 4 ja 8 millimetriä paksut levyparit lämmönjohtavuusmittauksia varten. Yksittäisen näytelevyn koko oli 70 mm x 70 mm. Koevalut tehtiin temperoituun muottiin Bühler H-630-B painevalukoneella, jonka maksimisulkuvoima on noin 7250 kN [138]. Kappaleet poistettiin robotin avulla muotista ja sammutettiin välittömästi kastamalla niitä vesialtaassa noin 15 sekunnin ajan. Valmis valukappale valukkeineen on esitetty kuvassa 36.



**Kuva 36.** Valukappale valukkeineen. Porrastetusti muuttuva seinämänpaksuus on merkitty kuvaan.

### 5.2.1 Sulan valmistelu

Alumiiniharkot sulatettiin induktiouunissa. Siirtosenkkaan kaadettuun sulaan lisättiin fluksi ja sitä huuhdeltiin typpikaasulla pyörivän lanssin avulla. Pintaan noussut kuona kaavittiin ja sula kaadettiin kuumanapitouuniin, missä siihen seostettiin strontium AlSr10 -esiseospuikosta. Kuumanapitouunista mitattu valulämpötila oli noin 640 °C. AlSi10Mg seoksen jäähmetymsalve on välillä 530 – 600 °C [25].

Alkuaineanalyysit tehtiin Alteams Oy:n Bruker Tasman Q4 -mallisella optisella emissiospektrometrillä. Tätä varten analyysinäyte valettiin teräskokilliin. Jähmettyneen näytteenapin pinta sorvattiin sileäksi ja kemiallinen koostumus mitattiin optisella emissiospektrometrillä kolmen polton keskiarvona. Ennen valua alkuaineanalyysiä toistettiin kunnes tavoiteltu strontiumpitoisuus sulassa saavutettiin. Valun jälkeen vielä tarkistettiin, oliko strontiumtaso sama kuin aloitettaessa. Valmiit jäähtyneet näytekappaleet sahattiin, merkittiin ja lajiteltiin lämpökäsittelyjä varten.

## 5.2.2 Lämpökäsittelyt

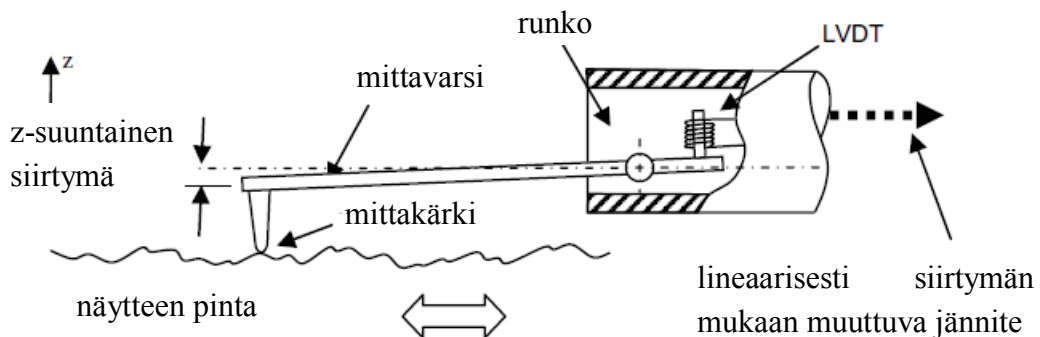
Kappaleet lämpökäsiteltiin Sarlin-sähköuunilla. Uunin lämpöä mitannut termoelementti kiinnitettiin panoskoriin näytekappaleiden kanssa kosketuksiin. Lämpökäsittelyajan pituudessa huomioitiin tavoitelämmön saavuttamiseen mennyt noin 15 minuutin mittainen aika. Pitoajoiltaan erilaiset sarjat panostettiin uuniin erillisinä satseina, jotta uuninluukun avaamista ei tarvittaisi.

Pinoaminen koriin pyrittiin tekemään mahdollisimman ilmastavasti, mutta näytteitä ei ladottu systemaattisesti erilleen tasaisen ilmankierron varmistamiseksi. Tämä seikka on saattanut aiheuttaa jonkin verran vaihtelua etenkin lyhyimmällä yhden tunnin pitoajalla. Jäähtyminen tapahtui ilmassa huoneenlämpötilassa.

## 5.2.3 Koneistus

Koneistukset teetettiin Jurvan Koneistus Oy:llä. Kappaleet kiinnitettiin alipainejigiin kumirenkaiden varaan, jolloin ne voitiin koneistaa 80 mm timanttiterällä yhdellä pyyhkäisyllä. Taguchi-koesuunnitelmassa häiriömatriisin tasoina oli kahdelta eri syvyydeltä koneistetut pinnat. Häriötason 1 koneistussyvyys oli 0,150 mm pinnasta ja tasolla 2 kappale koneistettiin 0,5 mm syvyydeltä.

Pinta haluttiin poistaa, jotta valupinnan karheus ei vaikuttaisi mittauksissa. Koneistamalla saavutettu pinnankarheus mitattiin Mitutoyo Surftest SJ 201 P -laitteella ja arvoiksi saatiin Ra 0,150 ... Ra 0,20  $\mu\text{m}$ . Pinnankarheuden mittausmenetelmä on esitetty kuvassa 37 [139].



**Kuva 37.** Pinnankarheusmittarin toimintaperiaate [139]. Mittakärkeen yhdistetty lineaarinen siirtymäanturi (LVDT) muuttaa pinnankarheuden jännitelukemaksi. Runkoon yhdistetty sähköinen aktuaattori siirtää kärkeä.

### 5.3 Optinen mikroskopia

Valukappaleista leikattiin näytteitä vesijähdytteisellä ohuella laikalla mikroskooppitarkasteluja varten. Näytenapissa käytettiin sähköä johtavaa Struers PolyFast-hartsia, joka kovetettiin Struers Citopress napituskoneella. Näytteistä valmistettiin hieitä Buehler Phoenix 4000D -kiillotuspöydällä. Hionta tehtiin piikarbidipaperilla karkeuteen P4000 saakka. Loppukiillotus tehtiin Struers MD dac kankaalla  $3\mu\text{m}$ :n timanttisuspensiolla 3 minuutin ajan välillä timanttia lisäten sekä viimeisenä Buehler MicroFloc kankaalla  $1\mu\text{m}$ :n timanttisuspensiolla 4 minuuttia kiillottaen.

Syövytteessä käytettiin reseptiä ASM handbook 15m (a) [7]. Molybdeenioksidin käyttö värjäsi rautapitoiset faasit kiderakenteen mukaan joko siniseksi tai ruskeaksi ja paransi lisäksi piifaasin kontrastia tehden siitä tummanharmaata. Resepti sisälsi [7]:

5 ml fluorivetyhappoa (HF)

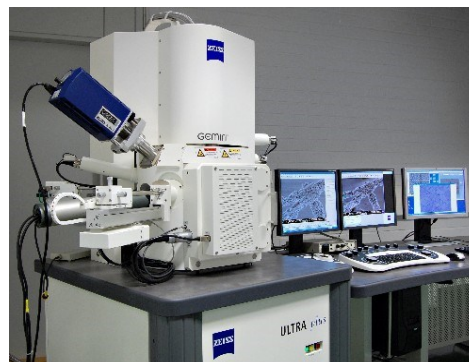
95 ml tislattua vettä

$\text{MoO}_3$ , kunnes liuos on saturoitunut

Kiteinen molybdeenioksidi ( $\text{MoO}_3$ ) sekoitettiin kiehuvaan HF-liuoksen kunnes saturatiopiste saavutettiin (pysyvä sakka muodostui). Syövytys tehtiin alkoholiin kastetulle näytteelle 10 sekunnin ajan, minkä jälkeen näyte huuhdeltiin ja kuivattiin.

### 5.4 Elektronimikroskopia ja EDS

Elektronimikroskooppitarkastelut tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laitoksella. Työssä käytettiin Zeiss ULTRApplus UHR FEG-SEM pyyhkäiselektronimikroskooppia, johon oli liitetty Evenhart-Thornley (ET) -detektori, EsB-detektori STEM, AsB-detektorit, linssinsisäinen SE-detektori sekä tavanomainen SE-detektori. Laitteisto on esitetty kuvassa 38 [140].



**Kuva 38.** Zeiss ULTRApplus UHR FEG-SEM -elektronimikroskooppi [140].

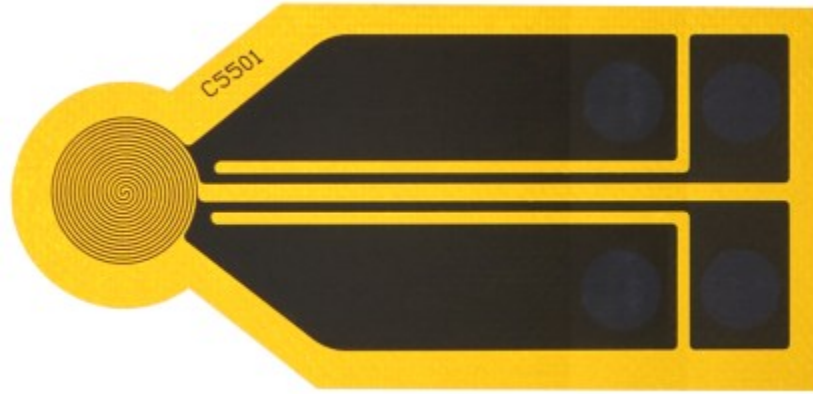
Linssinsisäisellä sekundäärielektronidetektorilla (in-lens SE) voitiin havaita myös heikot pinnan välittömästä läheisyydestä emittoituneet primäärielektronien virittämät sekundäärielektronit. Tavanomaisella SE-detektorilla saatiin informaatiota vain pintakerroksesta. AsB ja EsB -detektoreilla voidaan havaita takaisinsironneiden elektronien muodostama alkuainekontrasti tai vaihtoehtoisesti näytteen topografia [141]. FEG-SEM kenttäemissiolähteen kiihdytysjännitteenä käytettiin 15 kV, millä saavutettiin 1 nanometrin resoluutio.

Näytteet kiillotettiin mekaanisesti, pestiin etanolissa ultraäänipesurilla ja kuivattiin eksikaattorissa. Syövytettä ei käytetty. Sähköisen varautumisen estämiseksi näytteisiin kiinnitettiin sähköä johtavaa kupariteippiä. Laitteistoon oli liitetty INCA Energy 350 energiadiispersiivinen alkuaineanalyysointilaite (EDS), joka oli varustettu INCAx-detektorilla. Sillä voitiin analysoida alkuaineita, joiden massaluku Z oli suurempi kuin 5. Alkuaineanalyysillä voitiin mitata vain pitoisuuksia, jotka erottuivat pohjakohinasta. Esimerkiksi strontiumia ei voitu tästä syystä havainnoida. EDS-mittauksia tehtiin alueanalyysinä sekä pisteanalyysinä.

## 5.5 Lämmönjohtavuuden mittaaminen

Lämmönjohtavuutta mitattiin Hot Disk laitteistolla Transient Plane Source -menetelmällä (TPS). Menetelmällä voidaan mitata hyvin laajan johtavuusalueen materiaaleja matalissa ja korkeissa lämpötiloissa. Myös pulverien ja nestemäisten näytteiden mittaaminen on mahdollista erikoisvarusteiden avulla. Lämmönjohtavuuden lisäksi voidaan tutkia materiaalien epäjatkuvuuksia ja johtavuuteen vaikuttavia koostumusvaihteluja sekä mitata materiaalin lämpökapasiteetti. Uusimmalla laitteistolla voidaan mitata lämmönjohtavuuksia välillä 0,005 – 1800 W/m·K [142]. Menetelmän tarkkuus on parempi kuin 5 % ja toistettavuus  $\pm 2$  % ja se on yhtenevä standardin ISO 22007-2:2015 kanssa [143].

TPS-menetelmässä mittaaminen suoritetaan käyttämällä spiraalimaista ohutta metallisensoria, joka toimii samanaikaisesti sekä lämpölähteenä että lämpötilaa mittaavana anturina [144]. Sensori havaitsee lämpötilasta riippuvan resistanssimuutoksen, josta voidaan johtaa lämpötilan muutos. Fysikaaliseen malliin sovittamalla saadaan lämpötilan muutoksesta selville materiaalin lämmönjohtavuus ( $\lambda$ ) sekä diffusiviteetti ( $\kappa$ ). Sensori ja lämmituselementti muodostuvat 10  $\mu\text{m}$  paksuisesta nikkelispiraalista, joka valmistetaan elektrolyyttisyövytyksellä. Kaksinkertainen spiraali on laminoitu suojaavien 25  $\mu\text{m}$  paksujen Kapton™ polyimidieristekalvojen sisälle. Spiraali approksimoi sisäkkäisiä samankeskisiä rengasmaisia lämpölähteitä. Kuva 39 [145] esittää sensoria, joka on juotettu mittausvirtalähteestä tuleviin johtimiin elektrodeistaan. Spiraali asetellaan mittauksissa kontaktiin mitattavan materiaalin kanssa mahdollisimman keskelle näytettä.



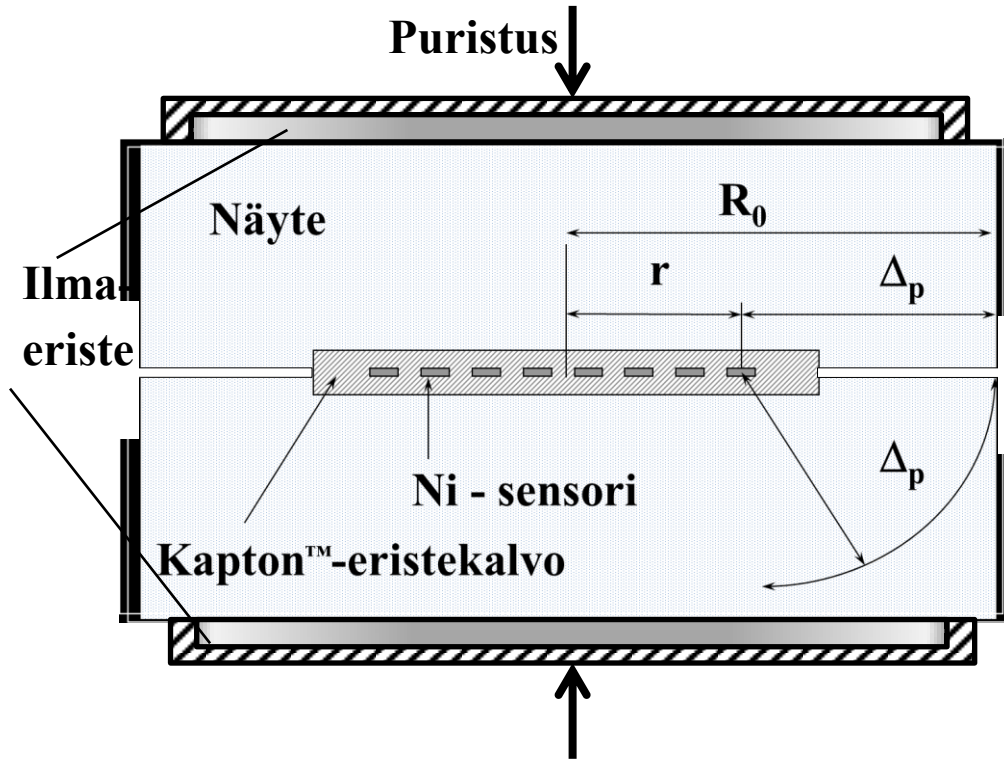
**Kuva 39.** Hot Disk sensori [145].

Sensori voidaan joko asettaa kahden identtisen näytekappaleen väliin (kaksipuoleinen mitta) tai kontaktiin näytteen kanssa eristeen alle (yksipuoleinen mitta). Sensoriin johdettu sähkövirta luo vuotovirtoja, jotka kohottavat näytteen lämpötilaa. Wheatstone-siltakytkennän avulla havaitaan pienet resistanssin muutokset nikkelikierukassa, joita lämpötilan muutos tutkimusmateriaalissa ja sensorissa aiheuttaa. Johtimien resistanssi on kompensoitu mittauksessa. Kaavassa 28 on esitetty resistanssin  $R$  riippuvuus lämpötilasta  $T$ . [146]

$$R(t) = R_0[1 + \alpha\Delta T_i + \alpha\Delta\bar{T}_\tau], \quad (28)$$

missä  $R_0$  on sensorin mitattu resistanssi näytteenoton alussa ja  $\alpha$  on sensorimateriaalin resistanssin lämpövakio.  $\Delta T_i$  esittää pientä lämpötilan alenemaa, joka syntyy kontaktiresistanssin vaikutuksesta sensorin nikkelikierukan, Kapton-eristeen ja näytteen välillä. Koska lämmitykseen käytetään vakiotehoa, lämmönsiirto stabiloituu lyhyen ajan jälkeen ja kontaktiresistanssi voidaan jättää huomiotta. [146]

Kaksipuoleisessa mittauksessa eli ns. *Slab-menetelmässä* käytetään sensorin ympärillä kahta identtistä ja yhtä paksua näytettä, joiden avulla approksimoidaan sensorin ympäröivää jatkuvaa näytettä. Näytegeometria saadaan pienennettyä erittäin kompaktiin kokoon lisäämällä kahden ohuen levynäytteen ulkopinnoille eriste. Tyypillisesti eristeenä käytetään seisovaa ilmaa, jonka vaikutuksesta lämpövirta peilautuu takaisin näytteeseen. Myös jäykkä solumuovieriste on soveltuva tehtävään. Etenkin hyvin johtavien materiaalien tapauksessa lämpöhäviö eristeeseen päin on olemattoman pientä verrattuna sensorin lämmitystehtävään [146]. Kuvassa 40 on esitetty Slab-mittaustapa ilmaeristeillä. Mitta  $R_0$  on näytteen säde tai lyhin matka sensorin keskustasta eunaan,  $r$  on sensorin säde ja  $\Delta_p$  on koetusvyvyys (*probing depth*). [145]



**Kuva 40.** Slab-menetelmän näytegeometria. Koetussyvyys  $\Delta p$  on yhteydessä näytteen ja sensorin dimensioihin ( $r$  ja  $R_0$ ).

Lämpötilan muutokset havainnoidaan ja talletetaan tietokoneelle ajan funktiona. Tyypillisesti mittausta aiheuttaa noin 1-3 Kelvinin luokkaa olevan lämpötilan nousun näytteeseen. Mittaustuloksista voidaan johtaa myös diffusiviteetti sekä volumetrisen ominaislämpökapasiteetin arvo. Mittaustapahtumia on 200 kpl yhden mittaussyklin aikana, jonka kesto on laitteistosta ja mitattavan materiaalin johtavuudesta riippuen 0,1 - 1280 s [142].

Lämpötilamuutosta verrataan analyttiseen malliin, joka olettaa sensorin olevan äärettömyyteen jatkuvan kappaleen sisällä. Käytännössä tilannetta approksimoidaan käyttämällä lyhyttä mittausaikaa, jolloin lämpövirran heijastuminen äärellisen näytteen rajapinnoilta ei vielä ehdi vaikuttamaan mittaukseen. Eristeiden vaikutuksesta lämpötilarintaman eteneminen levyn paksuussuunnassa pysähtyy ja muuttuu 2-aksaaliseksi radiaaliskuunnassa laajenevan kiekon kaltaisesti. Rajapinnan saavutettuaan lämpörintama heijastuu takaisin näytteeseen ja alkaa kohottaa lämpötilaa voimakkaasti. [146]

Periaate menetelmän takana on teoreettisen lämpötilafunktion sovittaminen mitattuihin arvoihin [147]. Kaavan 28 mukaisesti sensorin lämpötilanmuutos voidaan esittää kahden tekijän summana, joista toinen on vakio ja toinen riippuu lämmitystehon ja lämmönjohtavuuden yhteisvaikutuksesta.

$$\Delta T = A + Bf(\tau_c) , \quad (29)$$



missä  $Bf(\tau_c)$  on transienttikomponentti, jossa vakio  $B$  määräytyy näytteen lämmönjohtavuuden, lämmitystehon sekä sensorin karakteristisen pituuden  $l$  mukaan. Termi  $A$  muodostuu kontaktiresistanssin vaikutuksesta, joka mitataan ja voidaan vakioterminä suodattaa johtavuuslaskuista. Kerroin  $B$  riippuu lämmitystehon suhteesta materiaalin lämmönjohtavuuteen  $\lambda_B$  ja sensorin dimensioon  $l$  kaavan 29 mukaisesti. [146]

$$B = B(P_0/\lambda_B \cdot l) , \quad (30)$$

Aikafunktio  $f(\tau_c)$  ilmoitetaan yksiköttömän ajan  $\tau_c$  funktiona, jolle

$$\tau_c = \sqrt{(t - t_c)/\theta} , \quad (31)$$

Aikaparametri  $t$  on todellinen mittaukseen käytetty aika,  $t_c$  on aikakorjaus ja  $\theta$  on ns. karakteristinen aika [146]:

$$\theta = l^2/a , \quad (32)$$

missä  $l$  on karakteristinen pituus (esimerkiksi sensorin säde) ja  $a$  on diffusiviteetti. Yhtälö (33) on voimassa transientin taittumishetkestä  $t_c$  mittauksen loppuhetkeen  $t_{max}$ , jolloin lämpövirta saavuttaa näytteen reunan. Kun diffusiviteetti  $a$  tunnetaan, voidaan aikaväliä  $(t_c, t_{max})$  käyttää tunkeumasyvyyden  $\Delta_p$  laskemiseen kaavan 33 mukaisesti: [146]

$$\Delta_p = 2(a \cdot t_{max})^{1/2} \quad (33)$$

Näytteen säteen tulee olla vähintään yhtä suuri kuin koetussyvyyden  $\Delta_p$ . Kun diffusiviteettiä ei tunneta, voidaan heijastumishetkeä käyttää hyväksi diffusiviteetin määrittämiseksi. Toisaalta kun diffusiviteetti tunnetaan, voidaan mittauksen ”hyvyyttä” arvioida sen avulla heijastumismatkan avulla.

Hyvin lämpöä johtavan materiaalin diffusiviteetti on usein korkea, jolloin mittausaika saattaa näytegeometriasta johtuen jäädä lyhyeksi. Ajan  $\tau_{meas}$  tulisi olla vähintään 0,5 sekuntia, jotta tulos olisi luotettava. Kontaktin muuttuminen mittauksen aikana heikentää mittaustarkkuutta. Laite tulisi siksi sijoittaa rauhalliseen värinättömään ympäristöön, missä esimerkiksi trukit tai siltanosturit eivät liiku. Lisäksi vaaditaan tasalämpöinen ja vedoton ympäristö. Verkkovirran virtapiikit voivat myös pilata mittauksen ja aiheuttaa transienttikäyrän mutkittelua. [146].

Näytteen lämpötilan tulee antaa tasaantua vähintään 20 - 30 minuutin ajan johtavuudesta ja mittauksessa käytetystä lämmitystehosta riippuen. Mikäli näytteen lämpötila on edelleen muuttumassa matalampaan päin, siirtyvät mittaustulokset korkeampiin arvoihin. Nouseva lämpötilatrendi taas aiheuttaa mittaustulosten alenemista. Kontaktia voi parantaa käyttämällä niin suurta sensoria, kuin mahdollista sekä lisäämällä puristusta.

Nyrkkisääntönä on, että suuri sensori parantaa menetelmän tarkkuutta ja herkkyyttä. Se pienentää myös kontaktiresistanssin komponentin A suuruutta. [144], [146]

### 5.5.1 Mittausjärjestely

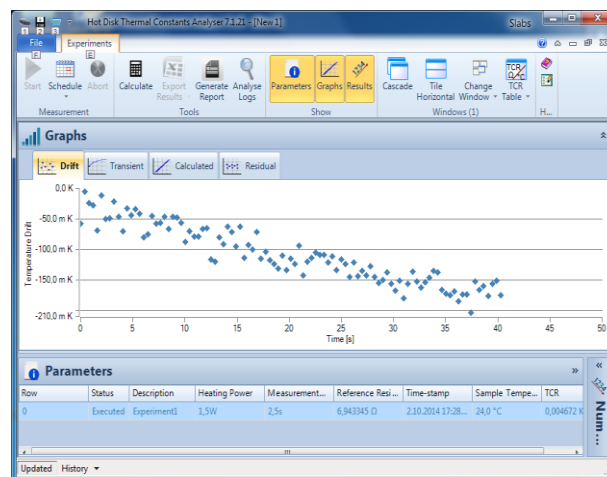
Mittausta varten näytteet järjestettiin pareiksi, merkittiin ja niiden paksuus mitattiin mikrometrillä. Kunkin parin keskiarvopaksuus syötettiin Hot Disk Thermal Constants Analyzer -ohjelmistoon. Mittauksissa samasta valuuskusta tulleita näytelevypareja ei pyritty pitämään yhdessä, vaan mitattavat levyt valittiin satunnaisessa järjestyksessä. Lämmönjohtavuusmittauksia toistettiin 3 kertaa jokaista paria kohti. Näytteitä kullekin parametrikombinaatiolle oli 5 paria, joten yhdelle kombinaatiolle mittauksia tehtiin yhteensä 15 kappaletta. Transientin tarkastelussa sensorin lämpenemisen ja mittauksen alun jyrkkä nousu rajattiin pois ja myös lopusta heijastumien aiheuttama nousu leikattiin pois. Suurimmalla osalla näytteistä kontakti oli riittävän hyvä, jotta nopean nousun jälkeen saatiin yli 0,5 sekuntia tehokasta mittausaikaa ja riittävä pistepilvi. Osa näytteistä jouduttiin hylkäämään rakkuloiden tai vääntyilyn tai epäonnistuneen koneistuksen takia. Hiomapaperilla saatiin suurin osa näytteistä pinnaltaan riittävän tasaisiksi ja vain muutamien parin kohdalla piti toiseksi näytepuoliskoksi vaihtaa jo kertaalleen mitattu levy. Huoneenlämpötila mitattiin näytteenpitimestä Testo-kontaktilämpömittarilla jokaisen mittauksen aluksi ja syötettiin mittausohjelmaan. Levyt kiinnitettiin näytepitimeen, jonka kuppimaisten kiinnittimien sisältämä seisova ilma toimi eristeenä estäen lämpövirran leviämistä ympäristöön.

Lämmönjohtavuuden mittaamiseen käytettiin kuvassa 41 esitettyä Hot Disk TPS 2200 S (S = slab module) laitteistoa, jolla lyhin mahdollinen mittausaika on 2,5 s. Laitteisto koostuu mittausvirtalähteestä ja digitaalisesta nanovolttimetrinä, jotka on yhdistetty tietokoneeseen. Lisäksi laitteistoon kuuluu sensori sekä näytteenpidin, joka on suojattu ilmavirroilta kuvun avulla.



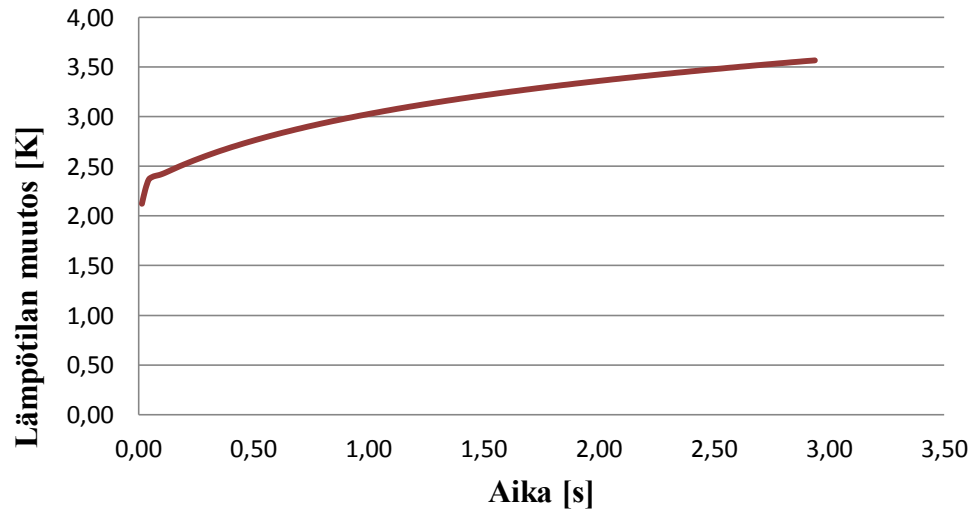
**Kuva 41.** Hot Disk TPS 2200 S -laitteisto: vasemmalla näytteenpidin, oikealla mittausvirtalähde ja kannella peitetty näytteenpidin. Laitteistoon oli liitetty myös tietokone USB-kaapelilla.

Mittaustapahtuma ohjattiin tietokoneella jolle mittaustiedot myös tallennettiin. Sensorina käytettiin Kapton 8563 -sensoria, jonka sisältämän nikkelispiraalin halkaisija oli 9,9 mm. Se oli käytettävissä olevista sensoreista suurin ja se valittiin sen tarjoaman suuremman kontaktipinnan takia. Ohjelmaan oli mahdollista syöttää diffusiviteetin arvo, mutta se jätettiin ohjelman määritettäväksi. Näin voitiin arvioida mittauksen hyvyttä mitatun diffusiviteetin ja koetussyvyyden perusteella. Riittävän lämpötilannousun synnyttämiseksi käytettiin lämmitystehona 1,5 - 3,5 W, näytteestä riippuen. Hot Disk koulutustilaisuudessa suositeltiin 2-5 Kelvinin lämpötilannousua riittävän resoluution saavuttamiseksi. Suurempi sensori myös tuntui kuluttavan enemmän tehoa tarvittuun lämpötilannousun tuottamiseksi. Tärkeää mittauksen aloituksessa oli näytteiden käsittelyssä käsistä siirtyneen lämmön tasaantuminen. Ohjelma mittasi lämpötilaa ennen mittausta 40 sekunnin ajan. Mikäli lämpötilassa oli nähtävissä muutostrendi, kuten kuvassa 42, oli odotettava näytteen tasaantumista. Myös mittausten välillä odotettiin lämpötilan tasaantumista vähintään 5 minuuttia.



**Kuva 42.** Laskeva lämpötilatrendi näytteenvaihdon jälkeen.

Mittausten tulkinta tehtiin Thermal Constants Analyzer -ohjelmistolla. Ohjelma laski tuloksen valitun pistepilven perusteella. Valinta suoritettiin ohjelman sisällä. Apuna tässä oli mittauksen lämpötilahistorian kuvaaja, josta voitiin erottaa tasaisen johtavuuden alue, jolla oletus äärettömästä näytegeometriasta päti. Tämä transientiksi nimitetty käyrä on esitetty kuvassa 43.



**Kuva 43.** *Transientin kuvaaja. Hot Disk -laite tallentaa näytteen lämpötilan ajan funktiona. Alussa lämpötila kohoaa nopeasti sensorin lämmitessä. Nousu taittuu, kun kontakti näytteeseen muodostuu ja vakiotehoisen lämmönsiirron vaihe stabiloituu.*

Toisinaan transientin alku muodostui loivaksi, jolloin kiinnitystä korjattiin paremman kontaktin saamiseksi. Tämä tuli esiin etenkin paksuilla ja jäykillä näytteillä, koska näytteenpitimellä ei saatu suljettua näytteiden välistä ilmarakoa. Transientin pyöristyminen vähensi käyttökelpoisten mittauspisteiden määrän paksuilla näytteillä jopa alle 50:een. Sen alapuolella mittaustarkkuus heikkeni voimakkaasti. Tästä syystä 8 mm näytteiden mittaustuloksia ei esitetä tässä työssä. Oikean transientin osan valitsemisessa auttoi myös parametri nimeltä ”total to characteristic time”, jonka arvon tulisi olla välillä 0,33-1. Mitä lähempänä ykköstä arvo on, sen tarkemman diffusiviteetin arvon ohjelma antaa. Lisäksi voidaan varmistua, että ohjelmaan syötetyt näytteidimensiot ovat oikeat, koska myös edenneen lämpörintaman etäisyys voidaan laskea. Arvolla 1 lämpövirta on juuri saavuttamassa näytteen reunan, kun sensori on asetettu keskelle näytettä.

## 6. TULOKSET JA KESKUSTELU

Lämmönjohtavuusmittausten suuren toistomäärän takia tuloksia voitiin tarkastella statistisesti MiniTab-ohjelmistolla. Ohjelmalla saatiin määritettyä parhaan johtavuuden antanut parametrikombinaatio. Tulos oli yllätyksetön, sillä kesken valujen alkuperäiseen koesuunnitelmaan tulleen muutoksen johdosta piipitoisuutta ei kyetty muuttamaan. Tästä syystä koesuunnitelma ja koko diplomityö rajoitettiin käsittelemään vain Al-Si10Mg(Fe)-seosta.

Lämmönjohtavuusmittauksia ei lopulta kyetty myöskään tekemään kaikille suunnitelluille materiaalivahvuuksille mittalaitteen kanssa esiintyneiden hankaluuksien johdosta. Etenkin paksuimmilla 8 mm näytteillä mittalaitteen rajoitukset tulivat nopeasti vastaan. Paksuutta voitiin kuitenkin lopulta käsitellä Taguchi-kokeen kaksitasoisen häiriömatriisin toisena muuttujana, toisen häiriömuuttujan ollessa koneistussyvyuden. Todellisessa valukappaleessa nämä muuttujat ovat muun muassa muotoilusta ja valutoleranssista riippuvaisia.

Lämmönjohtavuuden parantamiseksi lämpökäsittely on tehokas keino. Rakkuloiden muodostuminen on kuitenkin rajoittava tekijä. Työssä ei voitu selvittää tarkkoja lämpötiloja ja pitoaikoja, jotka olisivat turvallisia rakkuloiden muodostumisen kannalta. Mikrorakenteen muutokset lämpökäsittelyn aikana olivat muutoin pieniä. Piifaasin palloutuminen ja matriisiin liunneen piin, magnesiumin ja kuparin erkautuminen havaittiin kuitenkin mikrorakennekuvasta. Suurimmat löydökset koskivat jähmettymisrakennetta ja etenkin rautapitoisia faaseja. Keskusteluosiossa allekirjoittanut pyrkii etsimään kirjallisuudesta mm. johtavuuteen ja rautafaasien esiintymiseen vaikuttavia tekijöitä.

### 6.1 Lämmönjohtavuus

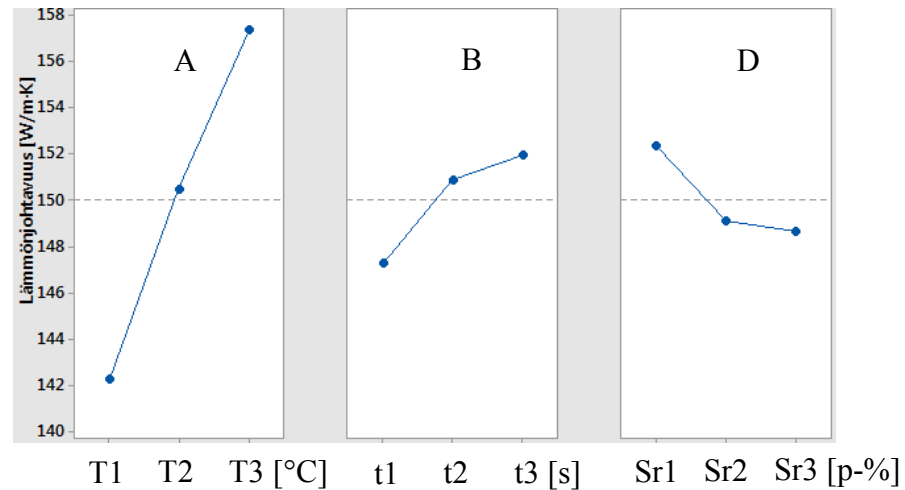
Lämmönjohtavuusmittausten (N=5 kpl/parametrikombinaatio) keskiarvot syötettiin MiniTab-ohjelmaan jolla Taguchi-kokeen tulokset analysoitiin. Lähtötilanne eli valutilainen lämmönjohtavuus mitattiin koneistamattomasta pinnasta, kun taas lämpökäsitellyt näytteet koneistettiin. Pinnanlaadulla havaittiin olevan merkitystä sensorin ja näytteen väliseen kontaktiresistanssiin. Hyvän kontaktin havaittiin parantavan menetelmän resoluutiota, koska taittuminen 2-akσιαaliseen johtumiseen tapahtuu aikaisemmassa vaiheessa mittauksen edetessä. Paksuilla näytteillä tiiviin kontaktin aikaansaaminen ja riittävän puristusvoiman tuottaminen osoittautui kuitenkin haastavaksi. Lämmönjohtavuusmittaukset vaihteluvälineen on esitetty kuvan diagrammina.

Taguchi-kokeen tulomatriisi on esitetty taulukossa 8. Kunkin parametrin keskimääräiset vasteet parametritasoilla  $\hat{Y}_1$  -  $\hat{Y}_3$  on esitetty taulukon alareunassa. Häiriötekijöiden M (paksuus) ja N (koneistussyvyys) vaikuttaessa kutakin yhdeksästä kokeesta toistettiin neljällä mahdollisella häiriöyhdistelmällä. Signaali-kohinasuhteen ”suurempi on parempi” -menetelmällä tulkittuna koe A9 tuotti merkittävimmän vasteen johtavuuden nousulle. Kokeen A9 signaali-kohinasuhde oli 44,2.

**Taulukko 8.** Taguchi-kokeen tulomatriisi ja parametrien keskimääräiset vasteet parametritasoilla  $\hat{Y}_1$ -  $\hat{Y}_3$ . Häiriötekijöiden M (paksuus) ja N (koneistussyvyys) vaikuttaessa kutakin koetta toistettiin neljällä mahdollisella häiriöyhdistelmällä. Signaali-kohinasuhteen suuruus kuvaa sitä, mikä parametriyhdistelmästä on epäherkin ulkoisille häiriöille.

KOE	Parametrit A-D (C tyhjä)				Häiriömatriisi				Signaali-kohina -suhde		
	T(°C)	t(s)	-	Sr(p%)	Paksuus M	Koneistus: N			Keskiarvo	s	S/N
					1	1	2	2			
A1	1	1	1	1	139,7	139,9	144,1	142,7	141,6	1,44	43,0
A2	1	2	2	2	144,8	143,1	143,1	143,3	143,6	1,26	43,1
A3	1	3	3	3	141,0	140,0	142,2	142,7	141,5	3,39	43,0
A4	2	1	2	3	149,7	148,8	146,8	146,7	148,0	2,44	43,4
A5	2	2	3	1	154,3	151,4	152,2	151,4	152,3	0,89	43,7
A6	2	3	1	2	152,9	152,0	150,2	150,1	151,3	0,80	43,6
A7	3	1	3	2	155,0	151,6	151,2	151,6	152,3	2,44	43,7
A8	3	2	1	3	160,6	157,5	154,5	153,9	156,6	3,68	43,9
A9	3	3	2	1	168,1	162,8	161,4	160,2	163,1	6,62	44,2
$\hat{Y}_1$	142,2	147,3	-	152,4	Keskiarvo	151,8	149,7	149,5	149,2		
$\hat{Y}_2$	150,5	150,8	-	149,1	Keskiarvo M vaikutus tasolla 1	150,74	Vaikutus M				
$\hat{Y}_3$	157,4	152,0	-	148,7	Keskiarvo M vaikutus tasolla 2	149,35	-1,4				
					Keskiarvo N vaikutus tasolla 1	150,66	Vaikutus N				
					Keskiarvo N vaikutus tasolla 2	149,43	-1,2				

Parametrien A, B ja D vastetaulut on esitetty kuvassa 44. Paras kombinaatio T3-t1-Sr1 sisältyi koematriisiin kokeessa A9. Käytetyistä parametreista ainoastaan pitoajan parametriväli vaihtui lineaarisesti. Lämpötilan nosto siis voimisti vastetta nopeasti myös korkeimmalla tasolla. Strontiumpitoisuuden nosto taas laski johtavuutta nopeasti pienillä pitoisuuksilla vaikutuksen tasaantuessa suuremmilla pitoisuuksilla. Pitoajalla oli johtavuuteen positiivinen vaikutus, mutta korkeammilla pitoajoilla johtavuuden nousu alkaa tasoittua.



**Kuva 44.** Lämmönjohtavuuden vastetaulut esitettynä parametreille A, B ja D. Paras kombinaatio T3-t1-Sr1 sisältyi koematriisiin.

## 6.2 Mikrorakenteen karakterisointi

Mikrorakenteessa havaittiin suuria pohjasakkapartikkeleita, jotka voitiin tunnistaa jo mikroskooppikuvasta sinisinä värisyövytyksen avulla. Partikkelien koko ja morfologia olivat yhteydessä niiden rauta-, mangaani- ja kromipitoisuuteen. EDS-analyysin avulla voitiin havaita rautapartikkelien sisältävän suuria määriä em. alkuaineita. Myös strontiumpitoisuus vaikutti niin morfologiaan kuin partikkelikokoonkin.

### 6.2.1 Kemiallinen analyysi

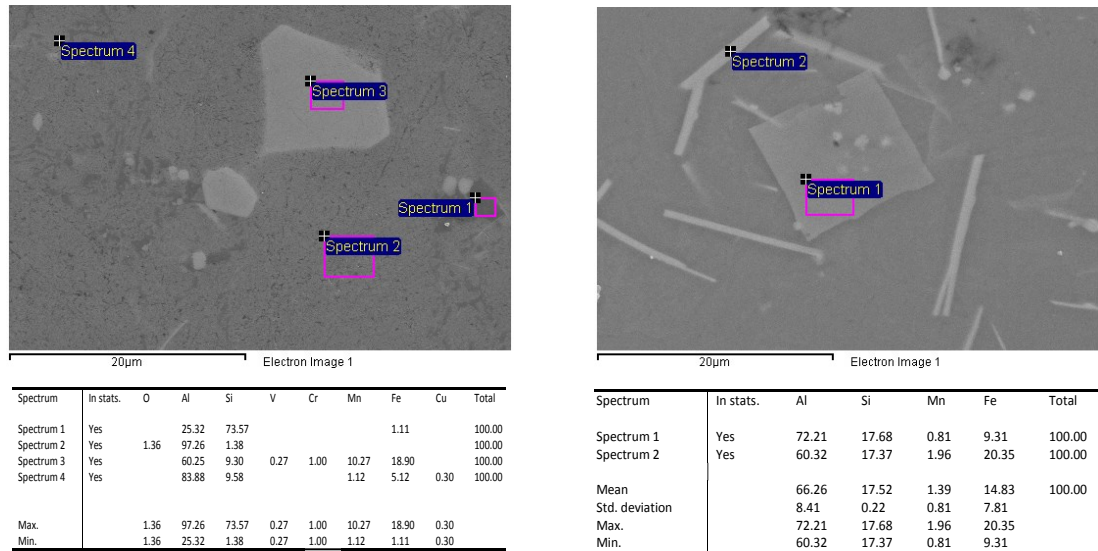
Keskimääräinen kemiallinen analyysi voidaan parhaiten määrittää nopeasti jähmettyneestä näytenapista optisella emissiospektrometrillä. Pitoisuudet olivat standardien rajoissa. Tarkat analyysit kolmen koepolton keskiarvoina on esitetty taulukossa 9. Strontiumseostuksen jälkeen titaanipitoisuus kohosi lähes seitsenkertaiseksi arvoon 0,0455 %. Tämä havaittiin, kun strontiumpitoisuus todennettiin emissiospektrometrillä ennen valua.

**Taulukko 9.** Näyttemateriaalin kemiallinen analyysi seosaineittain painoprosentteina (p-%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Pb	V	Zr	Sn	Sr	Na	B
10,12	0,82	0,10	0,30	0,32	0,011	0,011	0,025	0,0096	<0,004	0,007	0,002	<0,00	0,00005	<0,0005	<0,0003

FEGSEM-EDS tutkimuksessa voitiin mitata yksittäisten faasien analyysijä poikkileikkausieistä. Diplomityössä mitattiin niin keskimääräistä koostumusta kuin mikrokoostumusta erilaisista faaseista elektronimikroskoopin EDS-tunnistimella. Lämpökäsittelyn aikana muodostuneita erkaumia ei voitu havaita elektronimikroskoopissa niiden pienen

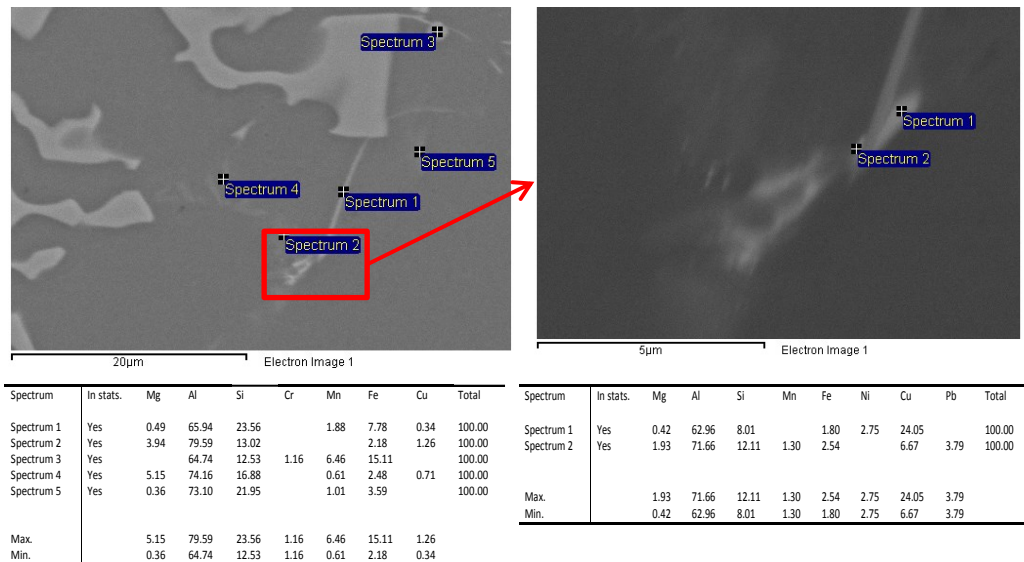
koon vuoksi. Alkuaineiden pitoisuuksien muutoksia matriisissa ei siksi voitu varmistaa. Mangaani ja kromi olivat sitoutuneina pääosin metallienvälisiin yhdisteisiin Fe-partikkeleissa. Niissä mangaanipitoisuus saattoi olla yli 10 %. Johtavuuteen voimakkaasti vaikuttava vanadiini oli myös sitoutunut Fe-partikkeliin. Kuvassa 45 on EDS-analyysit kahdesta Fe-morfologiasta. Kuvassa 45 a) on pääosin  $\alpha$ -Fe partikkeleita ja kuvassa 45 b)  $\beta$ -Fe partikkeleita. Kuvassa b) on myös yksi partikkeli poikkileikkaustason suuntaisena, josta näkyy sen levymäinen suorakulmainen rakenne.



**Kuva 45.** Fe-faasien kahta eri morfologiaa. Vasemmalla kuvassa a) pääosin  $\alpha$ -Fe partikkeleita ja kuvassa b)  $\beta$ -Fe partikkeleita. EDS-analyysit ovat kuvan alla.

Kuvan 46 a) valutilaisesta Sr 3-näytteestä havaittiin myös Mg- ja Cu-pitoisia erillisiä faaseja. Magnesiumin ja kuparin havainnointi oli vaikeaa alkuaineiden pienten pitoisuuksien johdosta. Himmeänä erottuva luurankomainen Mg-pitoinen faasi spektrin 4 kohdalla muistuttaa morfologialtaan Mg-pitoista  $\pi$ -faasia [148]. Kuvan 46 b) yksityiskohdassa on runsaasti kuparia, mutta myös nikkeliä ja lyijyä. Kunkin kuvan alla on EDS-pisteanalyysien tulokset. Kyseessä on Sr3-seostettu lämpökäsittelemätön näyte 2 mm:n seinämänpaksuudella.

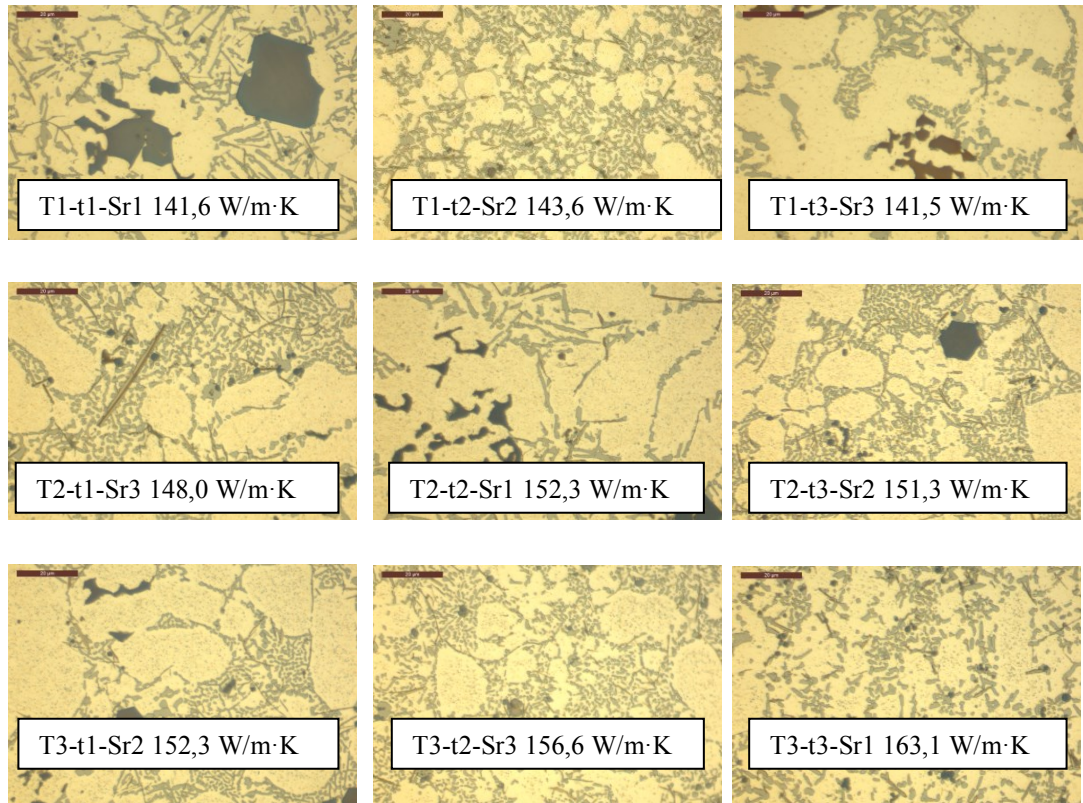




**Kuva 46.** Kuvassa b) on yksityiskohta vasemmasta kuvasta, josta havaittiin kuparipitoista faasia. Kuvassa näkyy  $\alpha$ -Fe(Mn,Si)Al -faasi, jota vastaavat spektrit 3 ja 5. Spektri 4 on himmeänä näkyvästä luurankomaisesta Mg-pitoisesta  $\pi$ -faasista.

## 6.2.2 Optinen mikroskopia

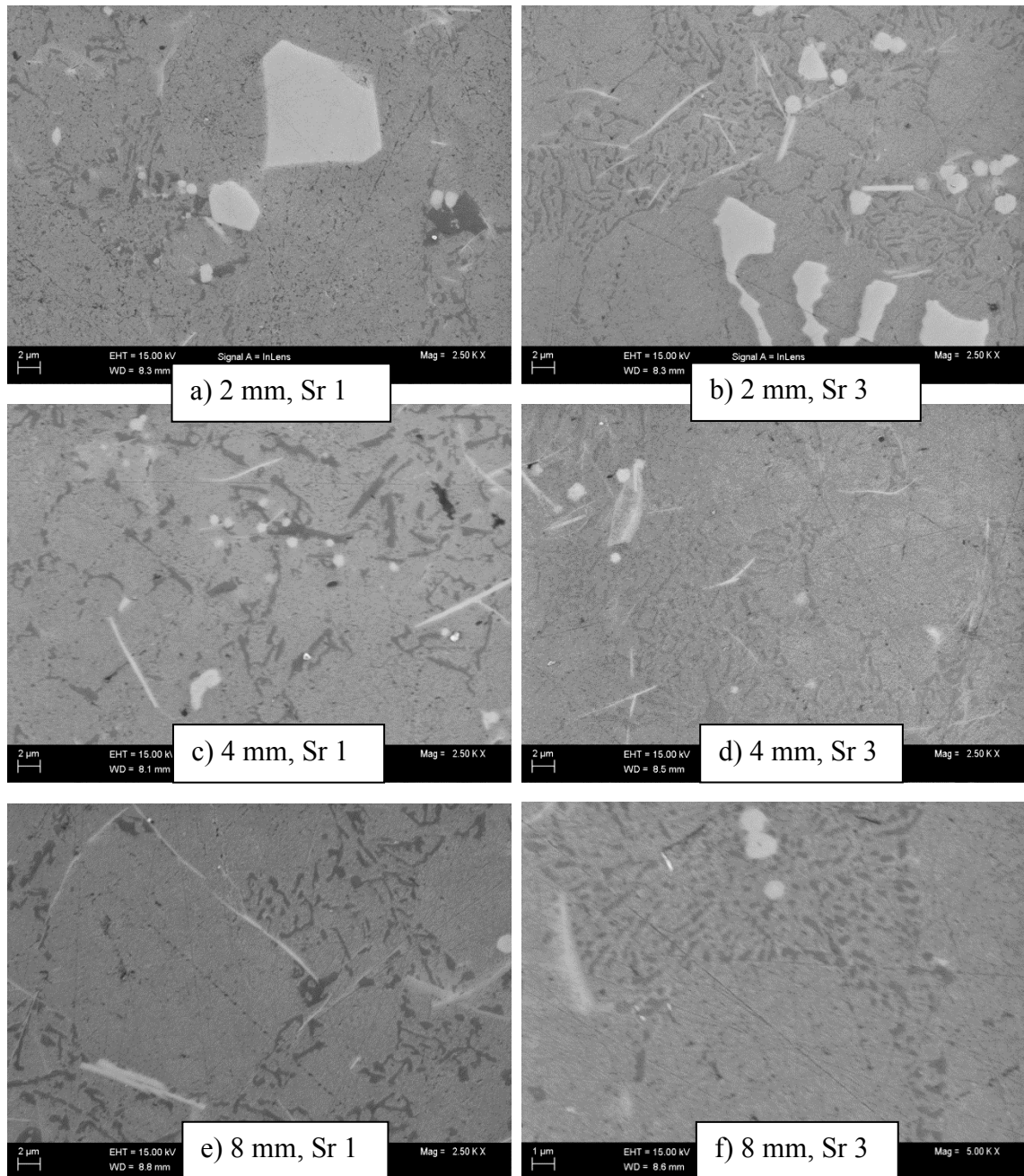
Optisen mikroskopian avulla saatiin yleiskäsitys mikrorakenteesta. Havaintoja voitiin tehdä etenkin modifioinnista ja Fe-faasien morfologiamuutoksista. Keskimäinen strontiumtaso Sr2 vaikutti suosivan rautapartikkelien ja dendriittirakenteen yhtäaikaista muodostumiskinetiikkaa ja useat partikkelit olivat jääneet dendriittien sisälle. Modifioimattomassa (Sr1) ja runsaasti modifioidussa laadussa (Sr3) Fe-partikkelit muodostuvat pääosin dendriittien väliseen eutektikumiin. Kuvassa 47 siniharmaat ja ruskeat Fe-partikkelit erottuvat vaaleista dendriiteistä sekä eutektikumista, jonka pii näkyy hienojakoisena harmaana alueena. Mitatut lämmönjohtavuudet sekä parametrikombinaatiot on merkitty kuviin.



**Kuva 47.** Taguchi-matriisin mukaisten käsittelyiden seurauksena syntyneet mikrorakenteet ja niitä vastaavat lämmönjohtavuudet. Mittajanan pituus on  $20\mu\text{m}$ .

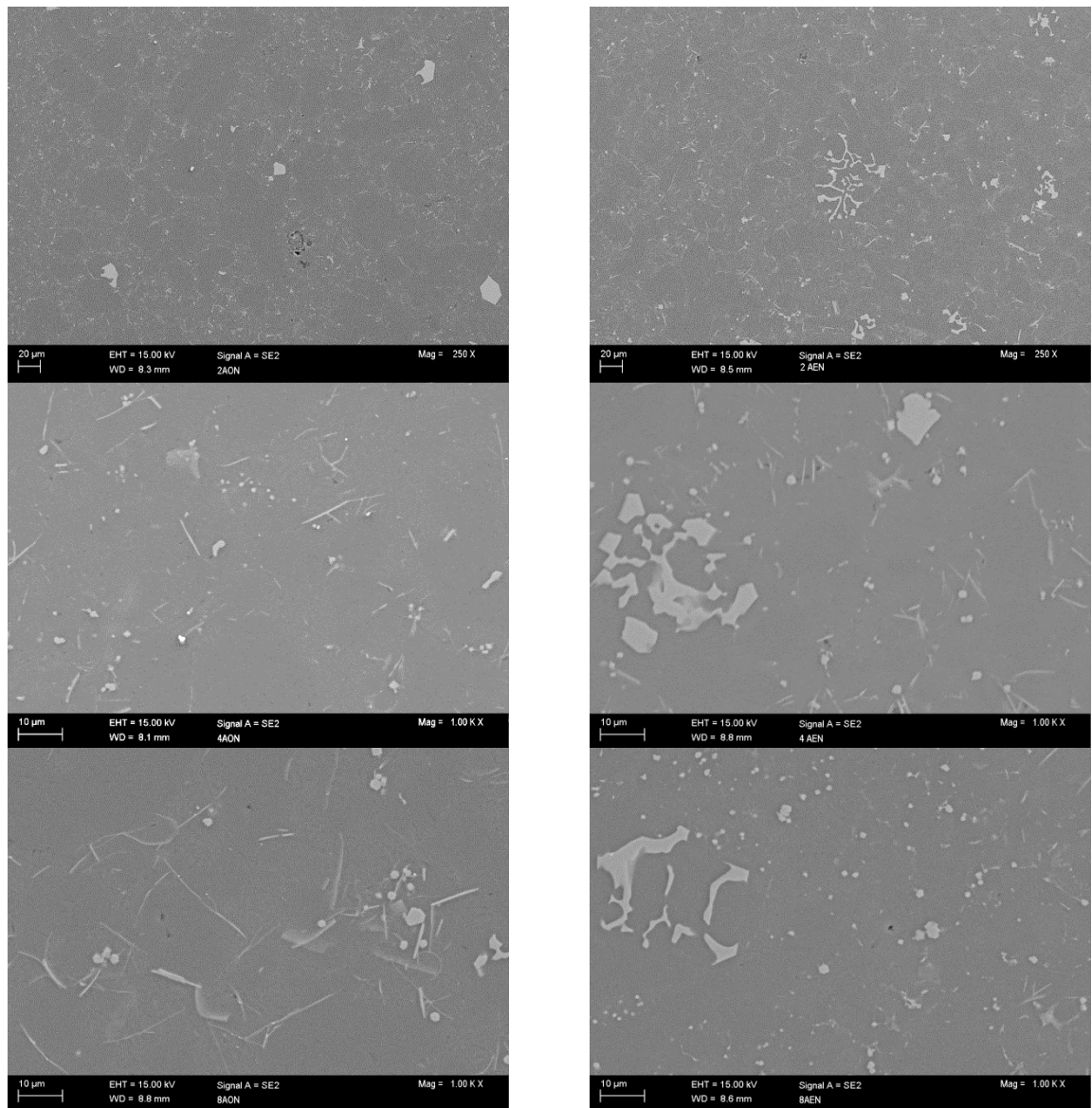
### 6.2.3 FEGSEM mikrorakennekuvat

Elektronimikroskoopin InLens-detektorilla voitiin havainnoida myös piifaasin hienojakoisuutta. Kuvan 48 e) lämpökäsittlemättömässä 8 mm seinämässä kappaleessa strontiumpitoisuus on 0 % Sr (Sr1). Siinä on karkeaa teräsvärsästä piirakennetta. Täydellinen modifioituminen samalla 8 mm:n seinämänpaksuudella havaitaan taas kuvassa 48 f) strontiumtasolla Sr3. Kuvasta 48 b) havaitaan, että modifioidussa seoksessa rautapartikkelien koko on pieni ja morfologialtaan partikkelit ovat hajaantuneita ja  $\beta$ -Fe partikkelit ovat myös ohuempia. Kuvassa 48 f) on hienojakoista piitä 8 mm seinämävahvuudella (kaksinkertainen suurennos muihin nähden).



**Kuva 48.** SEM- kuva piifaasin hienojakoisuudesta eri seinämävahvuuksilla ja modifiointiasteella. Modifioitumaton valutilainen alumiini vasemmalla palstalla ja strontiumilla (taso Sr3) modifioitu alumiini oikeassa kuvassa. Huomaa suurempi suurenno alimmassa ruudussa oikealla. Strontiumseostus vaikutti Fe-faaseihin hajaannuttamalla niiden kiinteän morfologian kohti ”chinese script” -morfologiaa. 4 mm ja 8 mm seinämänpaksuudella oli strontiumseosteissa vähemmän neulamaista  $\beta$ -Fe -faasia. Kuvasarjassa 49 vasemmalla on seostamaton Sr1-laatu ja oikealla Sr3-seosteinen laatu. Seinämänpaksuus kasvaa ylhäältä alas mentäessä.

Strontiumseostuksen havaittiin vähentävän dendriitinvälisten rautapartikkelien kokoa, mitä tukee Shabestari ym. tutkimus [149]. Kuvassa 49 on rautapartikkeleita eri strontiumpitoisuuksilla ja seinämävahvuuksilla.



**Kuva 49.** Etenkin neulamaisten faasien paksuus ja pituus pieneni strontiumseostuksen myötä ja partikkelien havaittiin lyhentyneen ja kaareutuneen. Vasemmassa palstassa laadun Sr1 pitoisuus oli 0 % Sr, oikealla palstalla näytteissä on runsas seostus. Sr3. Seinämänvahvuus kasvaa ylhäältä alas: 2 mm, 4 mm ja 8 mm.

### 6.3 Lämpökäsittelyn vaikutus lämmönjohtavuuteen

Lämpökäsittelyllä voitiin tutkitulla parametrialueella parantaa johtavuutta noin 38 % valutilaan verrattuna. Rakkuloiden muodostumiselta ei voitu välttyä korkeammassa lämpötilassa edes lyhimmällä pitoajalla ja arviolta puolessa tutkimusnäytteistä rakkuloita. Huokospitoisuutta ei diplomityössä mitattu. Suuriakin huokosia sisältävät näytteet saattoivat olla hyvin johtavia. Pisimmällä pitoajalla  $t_3$  johtavuuden vaihtelu näytteiden välillä oli suurinta, mikä voi viitata siihen, että erkautumisprosessit olivat vielä kesken-

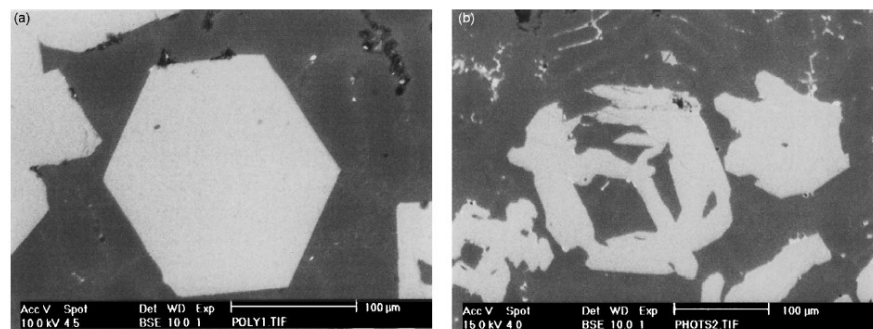
eräisiä. Tämä tarkoittaisi, että pidemmillä pitoajoilla voitaisiin saavuttaa parempia johtavuuksia ja täydellisempi erkautuminen.

Pii palloutui lämpökäsittelyn aikana korkeassa lämpötilassa ja suurilla pitoajoilla. Myös neulasmainen  $\beta$ -Fe faasi osoitti muutoksia. Sen partikkelipaksuus pieneni ja neulasmaisen muoto katkeili lämpökäsittelyn jatkuessa korkeimmalla lämpötilalla. Liu ym. [150] havaitsivat samankaltaisen ilmiön ja tulkitsivat sen johtuvan  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi -faasin sisältämän piin osittaisesta liukenemisestä matriisiin.

## 6.4 Strontiumin vaikutus lämmönjohtavuuteen ja sekundäärifaaseihin

Pienin lämmönjohtavuuden vaihteluväli saavutettiin aliseosteisella strontiumpitoisuudella Sr<sub>2</sub>. Tutkituilla seinämänpaksuuksilla piifaasi oli silloin kauttaaltaan modifioitunut 8 mm näytettä lukuun ottamatta. Dendriittirakenne oli yleisesti strontiumseosteissä näytteissä hienojakoisempaa ja tasa-akσιαalisempaa. Raerajoja ja Bloch-mallin mukaisia johtavuusesteitä on siis seostamatonta laatua enemmän.

Korkein lämpökäsittelyaika ja pisin pitoaika johtivat piifaasin palloutumiseen sekä piin, kuparin ja magnesiumin voimakkaaseen erkautumiseen. Tällä oli paljon voimakkaampi vaikutus johtavuuden parantamiseen, kuin strontiumseostuksen muuttamisella. Rauta-faasien määrään strontiumilla oli keskimmaisella aliseosteisella tasolla Sr<sub>2</sub> vain vähäinen vaikutus. Morfologialtaan monimutkaisia sekä dendriitin sisäisiä lamellimaisia rautapartikkeleita havaittiin kuitenkin modifioimatonta laatua enemmän. Shabestari ym. [149] mukaan strontiumilla onkin kuvan 50 mukainen vaikutus. Fe-faasien morfologia muuttuu modifioinnissa kiinteästä hajanaiseksi.

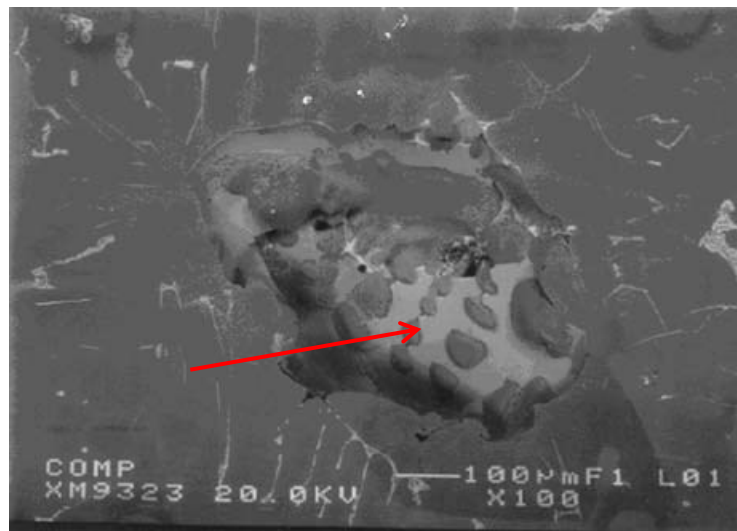


**Kuva 50.** Shabestari ym. [149] mukaan strontiumseostus johtaa Fe-partikkelien hajonneeseen morfologiaan.

Strontiumlisäys viivästyttää Shabestari ym. [149] mukaan Fe-yhdisteiden muodostumista jähmettymisessä. Ne myös muuttuvat monitahokkaasta monimutkaisemman muotoiseksi sekä pienemmiksi kooltaan. Samalla sedimentin saostumisnopeus hidastuu partikkelien jäädessä kevyiksi. Diplomityön mikrorakennekuvista havaittiin strontiumseostuksen vaikuttavan partikkelien määrään ja morfologiaan samalla.

Shabestari ym. [149] mukaan Sr-seostuksen korottamisen myötä seosaineet jakautuvat tasaisemmin koko kappaleeseen. Tämä johtuu siitä, että puuromaisen jähmettymisen myötä konsentraatiogradientti pintaosien ja keskustan välillä on matalampi. Sr seostuksen luoma alijäähtyminen saa jähmettymisen tapahtumaan homogeenisemmin läpi koko kappaleen. Nopean jäähtymisen ansiosta myös kappaleen sisäosien dendriitit kiteytyvät yliseosteisina. Mahdollisesti tästä johtuen diplomityössä Sr-seostetun alumiinin johtavuus ei muuttunut merkittävästi pintakerroksia koneistettaessa.

Korkeimmalla strontiumtasolla Sr<sub>3</sub> rautapartikkelien koko selvästi pieneni. Rautapartikkelien vähyys ja kromin ja mangaanin säilyminen matriisissa aiheutti johtavuusominaisuuksien heikkenemistä. Voimakkaimmin vaikutus näkyi neulamaisten β-Fe-partikkeleiden kohdalla: Niiden määrä putosi, minkä lisäksi niiden havaittiin ohenevan ja fragmentoituvan korkeimmalla strontiumpitoisuudella. Myös Liu ym. [150] mukaan strontiumlisäys johtaa β-Fe neulasten ohenemiseen, katkeiluun ja lopulta palloutumiseen. Kuvassa 51 [150] on Liu ym. havainnoima strontiumin vaikutuksesta reikiintynyt β-AlFeSi -partikkeli. Strontiumin vaikutus rautapartikkeleihin kuitenkin pienenee rautapitoisuuden kohotessa.



**Kuva 51.** Strontiumseostuksen vaikutuksesta ohentunut ja reikiintynyt β-AlFeSi levy Liu ym. [150] mukaan.

## 6.5 Rautafaasit ja sludge

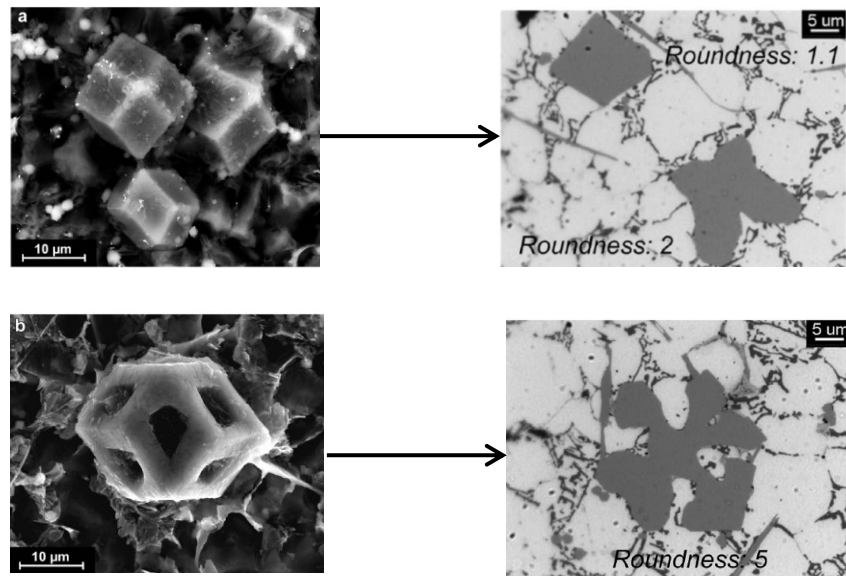
Rautapartikkelien korkean muodostumislämpötilan johdosta ne ovat pysyviä diplomityön lämpökäsittelylämpötilossa, eikä niihin juuri voitu käytetyllä lämpötila-alueella vaikuttaa [63]. Myöskään Niklas ym. [82] eivät havainneet muutosta α-Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> rautapartikkeleissa T6 lämpökäsittelyyn sisältyneen 490 °C lämpötilassa tehdyn liuoshehkutuksen ja sitä seuranneen vanhennuskäsittelyn aikana. β-Fe partikkelit kuitenkin liukenevat liuoshehkutuksessa osittain, luovuttaen piitä matriisiin. Moustafa ym. havaintojen mukaan α-Al<sub>15</sub>(Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> partikkelien pysyvyys vieläpä paranee entisestään Ni-

ja Cu-seostuksen mukana. Diplomityössä lämpökäsittelyissä havaittiin  $\beta$ -Fe-partikkelien fragmentoitumista sekä ohenemista, mutta  $\alpha$ -Fe-partikkeleissa ei muutoksia nähty. Rautapartikkeleihin sitoutuneena oli myös useita muita alkuaineita, suhteellisen korkeina konsentraatioina. Sakanmuodostuksen vastapainona  $\alpha$ -Fe morfologia mekaanisten ominaisuuksien modifioijana ja etenkin  $\beta$ -Fe-partikkelien muodostumista ehkäisevänä on tunnustettu laajalti. Lämmönjohtavuusominaisuuksien paraneminen on myös mahdollinen uusi positiivinen ominaisuus.

Sopivalla rautaseostuksella ja jähmettymisnopeudella voidaan seosaineita ohjata rautapartikkeleihin alumiinimatriisiin sijaan. Mangaani ja kromi olivat merkittävimmät epäpuhtaudet Fe-partikkeleissa. SEM-EDS -tarkasteluissa Fe-partikkeleissa havaittiin myös pieniä määriä nikkeliä ja vanadiinia. Johtavuuden kannalta olisi hyödyllistä, että juuri nämä erkautumiskäsittelyyn heikosti reagoivat alkuaineet erkautuisivat erillisiksi faaseiksi jo jähmettymisen yhteydessä. Partikkelien koko ja morfologia riippuu niiden sisältämistä alkuaineista, joten tietyt johtavuutta heikentäviä alkuaineita sisältävät morfologiat olisivat silloin halutumpia. Oikean morfologian tuottaminen vaatii valulämpötilan ja seoksen hallintaa.

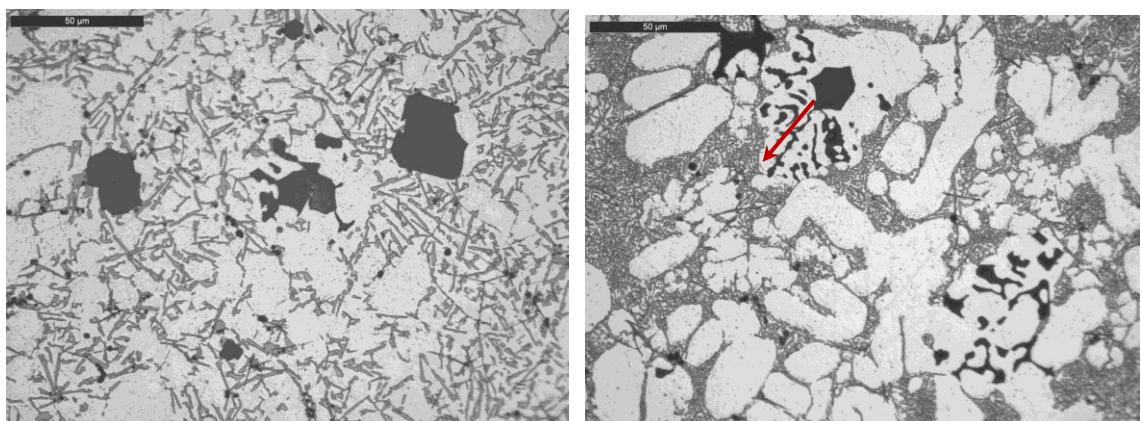
Strontiumseostuksen havaittiin vähentävän dendriitinvälisten rautapartikkelien kokoa, mitä tukee Shabestari ym.saamat tulokset [149]. Etenkin neulamaisten  $\beta$ -Fe faasien paksaus ja pituus pieneni strontiumseostuksen myötä ja partikkelien havaittiin lyhentyneen ja kaareutuneen. Strontiumseostuksessa tulisikin ottaa huomioon sen vaikutus rautafaaseihin sekä etenkin johtavuusominaisuuksien yhteydessä käyttää harkintaa strontiumin käytön suhteen.

Fe-faasien morfologioita voidaan suunnitella tarkemminkin. Ferraro ym. [59] mukaan mangaaniseostus kasvattaa yleistä Fe-partikkelikokoa. Myös jähmettymisnopeus vaikuttaa: Hidas jähmettymisnopeus suosii  $\alpha$ -Fe-faasin kiinteää morfologiaa, joka muistuttaa poikkileikkauksessa 6-kulmaista pultinkantaa. Myös kromipitoisuuden lisäys suosii em. kiinteää morfologiaa. Nopean jähmettymisnopeuden seurauksena Fe-partikkelista tulee ontto rombinen dodekaedri, joka poikkileikkauksessa näkyy tähtimäisenä [59]. Shabestarin mukaan [58] ontto morfologia tulee mahdolliseksi, kun sakkavakion arvo on yli 1,3. Kuvassa 52 [59] on  $\alpha$ -Fe faasin kiinteä ja avoin morfologia sekä niiden poikkileikkaukset.



**Kuva 52.** *Fe-faasisien erilaiset kiinteät ja avoimet morfologiat syväetsattuina ja niitä vastaavina mikrorakenteen poikkileikkauksena [59].*

Dinnis ym. [151] mukaan primäärisesti kiteytyneiden rautapartikkelien kasvu muuntuu dendriittikasvun alkaessa. Dendriitin sisään syntyy lamellimainen eutektinen kasvurakenne, joka haarautuu primäärisestä Fe-partikkelista dendriitin kasvusuuntaan. Etenkin Sr-tasolla 2 (aliseosteinen) modifioiduissa näytteissä havaittiin dendriitin sisällä lamellimaisia eutektisella mekanismilla kasvaneita rautapartikkeleita, joiden kasvusuunta näkyy kuvassa 53 nuolella merkittynä. Kasvusuunta on poispäin primäärisesti ydintyneestä rautapartikkelista. Sekundäärisesti muodostuneita pienempiä rautapartikkeleita näkyy myös dendriittien välissä.



**Kuva 53.** *a) Strontiumilla seostamattomassa laadussa Fe-faasit ovat kiinteitä yhteisiä partikkeleita. Aliseosteisessa Sr2-laadussa kuvassa b) partikkelit ovat lamellimaisia. Dendriitin ja partikkelin yhteinen kasvusuunta on merkitty nuolella.*



### 6.5.1 Muut seosaineet ja epäpuhtaudet

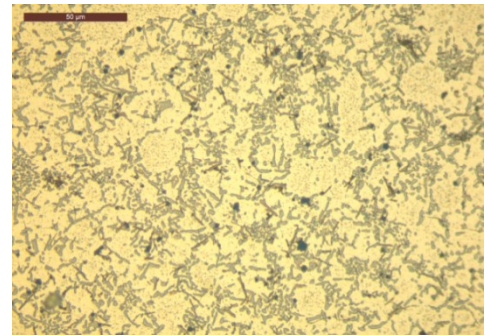
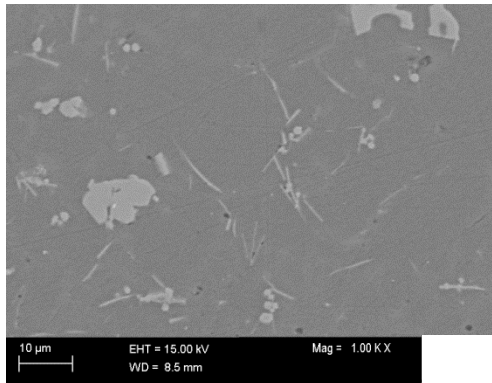
Yhdessä sulatuserässä vanadiini sekä titaanipitoisuudet kohosivat vasta strontiumseostuksen myötä. AlSr10-esiseoksen puhtaus tulisi tarkistaa ja välttää jatkossa valmistajaa, jonka puikoissa on vanadiinia tai titaania. Vanadiinia havaittiin SEM-EDS tarkastelussa lähinnä  $\alpha$ -Fe-partikkeleihin sitoutuneena, jossa se haittaa johtavuutta vähemmän kuin alumiinimatriisissa. Alumiinimatriisissa pitoisuudet ovat niin pieniä, että ne jäävät EDS-menetelmällä pohjakohinan peittoon. Myös titaani on erittäin haitallista johtavuudelle ja sen pitoisuus nousi strontiumseostuksen yhteydessä. Sen maksimiliukoisuus alumiiniin huoneenlämmössä on 0,28 %. Titaanipitoisuuden nousussa voi olla yksi syy, miksi strontiumseostus tulosten mukaan alentaa johtavuutta. Titaani ja vanadiini voitaisiin poistaa esimerkiksi boorikäsittelyn avulla [114].

Koch ym. [114] tutkimuksessa AlSi7-seoksen johtavuus kohosi sekä raekoon hienonemisen että epäpuhtauksien boorisakkautuksen ansiosta. Rauta ei väitötustutkimuksessaan [127] havainnut boorikäsittelyn kohottavan johtavuutta, vaikka vanadiinin ja titaanin pitoisuudet putosivatkin käsittelyn aikana. Jatkotutkimus aiheesta käsittelyssä saavutettuun raekokoon huomiota kiinnittäen olisi kiinnostava. V. Raudan regressiomallissa huomio kiinnittyy kromin ja zirkoniumin myönteiselle vaikutukselle johtavuuteen. Useamman seosaineen interaktio on mahdollista. Esimerkiksi korkean kromipitoisuuden suotuisuuteen selitys voi löytyä diplomityössä havaituista rautapartikkeleista.

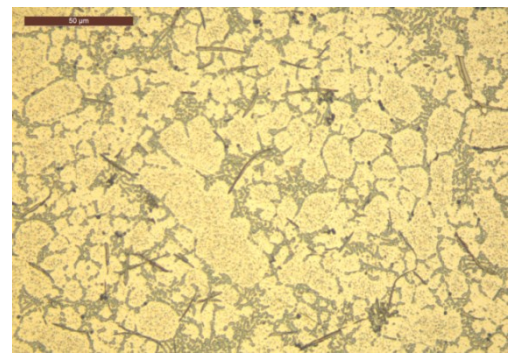
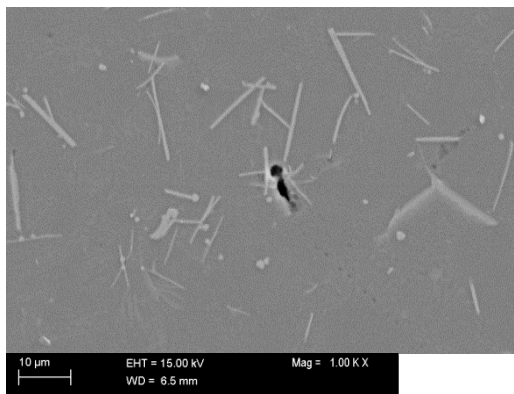
### 6.5.2 Hyvin lämpöä johtava mikrorakenne

Miltä näyttää hyvin lämpöä johtava alumiini? Lämpökäsittelyn jälkeen saavutettiin parhaimmillaan 168,0:n W/m·K johtavuus. Tällöin kuvan 54 mukaisesti on mikrorakenteen eutektinen pii palloutunut, rautafaaseista pieni osuus on neulamaista  $\beta$ -Fe -faasia ja matriisiin sitoutuneet seosaineet ovat erkautuneina dendriittien sisälle. Heikosti johtavassa mikrorakenteessa silmiinpistävää oli etenkin kuvassa 55 havaittava suurien  $\beta$ -Fe -partikkelien määrä. Johtavuus jäi alle tavoitearvon 150 W/m·K lämpökäsiteltynäkin. Rakenteessa ei esiintynyt lainkaan suurikokoisia  $\alpha$ -Fe -partikkeleja. Si- ja Cu-erkaumat olivat lämpökäsittelyn jatkuessa yhdistyneet ja kasvaneet suuremmiksi ilmeisesti alkavan Ostwald-kypsymisen seurauksena.

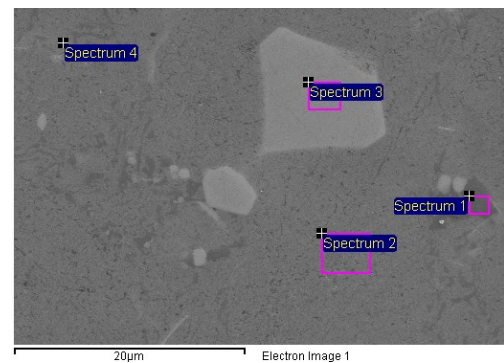
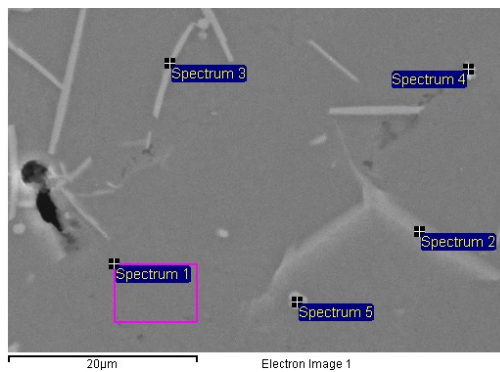
Kuvasta ei kuitenkaan näy, että kuvan 55 heikosti johtava näyte tuotantokappaleesta sisältää myös vanadiinia ja on seostettu runsaammin strontiumilla. Analyysi paljastaa sen yksittäisen rautapartikkelin vanadiinipitoisuudeksi 1,15 %. Näytteestä löytyi kuvan 56 SEM-tarkastelussa myös hiilipitoisia sulkeumia, mahdollisesti grafiittia tai karbideita. Hyvin johtavan näytteen kromipartikkelin vanadiinipitoisuus on 0,27 %. Lisäksi suurikokoiset  $\alpha$ -Fe-partikkelit sisältävät runsaasti mangaania ja noin prosentin verran kromia.



**Kuva 54.** Hyvä johtavuus T3-t3-Sr1 -näytteessä, 163,1 W/m·K.



**Kuva 55.** Heikosti lämpöä johtava näyte T2-t3-Sr2, jonka johtavuus lämpökäsiteltynä oli 147,9 W/m·K.



Spectrum	In stats.	C	O	Mg	Al	Si	V	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes			-0.05	97.95	2.10				100.00
Spectrum 2	Yes			0.00	61.56	21.02		1.20	16.22	100.00
Spectrum 3	Yes				61.87	20.80		1.51	15.82	100.00
Spectrum 4	Yes	55.83	1.55	0.07	41.31	1.24				100.00
Spectrum 5	Yes			0.13	61.78	11.81	1.15	5.56	19.56	100.00
Max.		55.83	1.55	0.13	97.95	21.02	1.15	5.56	19.56	
Min.		55.83	1.55	-0.05	41.31	1.24	1.15	1.20	15.82	

Spectrum	In stats.	O	Al	Si	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes		25.32	73.57				1.11		100.00
Spectrum 2	Yes	1.36	97.26	1.38						100.00
Spectrum 3	Yes		60.25	9.30	0.27	1.00	10.27	18.90		100.00
Spectrum 4	Yes		83.88	9.58			1.12	5.12	0.30	100.00
Max.		1.36	97.26	73.57	0.27	1.00	10.27	18.90	0.30	
Min.		1.36	25.32	1.38	0.27	1.00	1.12	1.11	0.30	

**Kuva 56.** Vasemmalla on vertailunäyte tuotantokappaleesta, jolla oli lämpökäsiteltynä heikko johtavuus. Oikealla hyvä johtavuus lämpökäsiteltynä.

## 6.6 Lämmönjohtavuusominaisuuksien huomioiminen tuotesuunnittelussa

Paremmen lämmönjohtavuuden saavuttamiseksi ehdotetaan seuraavia toimia:

- Prosessin hallinta sedimenttipartikkelien kannalta.
  - Cr ja Mn pitoisten  $\alpha$ -Fe -artikkelien muodostuminen on eduksi johtavuu-  
delle, mutta niille pitäisi toisaalta antaa aikaa kasvaa ja laskeutua poh-  
jasakkaan ennen valua.
  - Sakkatekijän arvo saa olla suositeltua korkeampi eli  $SF > 1,7$  [152].
- Sulan lämpökäsittely 90 - 200 minuutin ajan ennen valua sakan muodostamiseksi ja sedimentin asettumiseksi. Pitouunin pintaa tulis pitää yllä niin, ettei sedimentti pääse sekoittumaan sulaan uudelleen.
  - Suuri sedimentin määrä vähentää uunin kapasiteettia ja vaikeuttaa koneistusta kappaleeseen joutuessaan.
  - Lämpökäsittelyn jälkeinen sulan suodatus varmistaisi partikkeliepäpuh-  
tauksien poistumisen.
  - Uunin perusteellinen puhdistus ja tyhjennys valun jälkeen
- Titaanipohjaisia raekoon hienontajia ei tulisi käyttää lämmönjohtavuussovelluk-  
sissa. Alumiiniboridin hienontava vaikutus on voimakkaampi vailla titaanin hait-  
tavaikutuksia. Lisäksi alumiiniboridia voidaan käyttää vanadiinin ja titaanin sa-  
ostuksessa.
- Lämpöä tuottavien elektroniikkakomponenttien alle tulevien paksunnoksiin  
kohdalle tulisi mitoittaa suuremmat koneistusvarat. Nopeasti jähmettynyt pinta-  
kerros sisältää enemmän johtavuutta haittaavia seosaineita.
- Strontiumseostus tulisi tehdä mahdollisimman lähellä valua
  - Koska Sr hidastaa sedimentin muodostumista, ei tulisi käyttää Sr-  
eiseostettua harkkoa.
  - Strontiumin määrä tulisi pitää alhaisena, jotta voidaan hyödyntää kon-  
sentraatiogradientin muodostumista sisäosien ja koneistuksessa poistet-  
tavien ulko-osien välille.
- Yleinen sulankäsittely ja prosessinhallinta huokosettoman eheän valun tuottami-  
seksi
  - Sulankäsittely kaasupitoisuuden alentamiseksi
  - Vakuumilaitteiston liittäminen muottiin vähentää rakkulanmuodostusta  
lämpökäsittelyissä

## 6.7 Jatkotutkimussuosituksia

Tutkielman tulosten perusteella ehdotetaan jatkotutkimuksia seuraavien toimien vaikutuksesta johtavuuteen:

- Keskeytetyn liuoshehkutuksen periaatteiden soveltaminen lämpökäsittelyssä.
  - Ensimmäisen 15 - 20 min ajan voidaan käyttää korkeaa lämpötilaa ennen  
rakkulam muodostusta [153]. Lämpökäsittelyä jatketaan tarvittaessa keino-  
vanhennuslämpötilassa.
- Keinovanhennuksen jatkaminen pitkiin pitoaikoihin

- Rautapitoisuuden ja Cr/Mn -suhteen optimointi yhdessä sulan lämpötilan seurannan kanssa, jotta  $\alpha$ -Fe faasia saadaan muodostumaan  $\beta$ -Fe faasien kustannuksella.
  - Kromi- mangaani- ja rautapitoisuuden optimitasoon pyrkiminen kierto-romun analyysiä halliten.
  - Mahdollisten muiden  $\alpha$ -Fe -suosijoiden tutkiminen.

## 7. YHTEENVETO

Opinnäytetyön tavoitteena oli tuottaa tietoa mikrorakenteen ja lämmönjohtavuuden yhteydestä AlSi10Mg(Fe) painevalualueissa. Erityisesti lämpökäsittelyjen ja strontiumseostuksen vaikutuksia johtavuuteen haluttiin selvittää.

Mikrorakennetarkasteluissa havaittiin rautafaasien morfologian muuttuvan seostuksen ja jähmettymisnopeuden vaikutuksesta. Piifaasin modifioituminen tapahtui nopeasti jähmettyneen ohuen 2mm poikkileikkauksen kohdalla luontaisesti, mutta strontiumseostus tehosti sitä. Strontiumseostus alensi samalla erkautuneiden rautafaasien määrää ja partikkelikokoa, mikä heikensi hieman johtavuutta. Lämmönjohtavuus parani lämpökäsittelyssä, mutta rakkuloita alkoi muodostua etenkin pitkillä pitoajoilla ja korkeissa lämpötiloissa.

Lämmönjohtavuuden parantamiseen esitettiin useita keinoja: Esimerkiksi seostukseen, kappalegeometriaan ja prosessivaiheisiin huolellisesti vaikuttamalla voidaan parantaa johtavuutta jo ennen lämpökäsittelyä. Haasteena oli mittausmenetelmän kykenemättömyys mitata kaikkia levynpaksuuksia ennalta määritetyllä näytekoolla.

Diplomityön tärkeimmät tulokset:

- Lämpökäsittelyllä voitiin parantaa lämmönjohtavuutta valutilaiseen verrattuna jopa 38%.
- Rautapitoiset faasit ovat merkittävässä asemassa johtavuuden parantamiseksi, sillä sedimenttipartikkeleihin kerääntyy johtavuudelle haitallisia aineita runsaina pitoisuuksina jo ennen  $\alpha$ -Al-dendriittien ydintymistä.
  - Suuret  $\alpha$ -Fe partikkelit sisältävät suuria pitoisuuksia johtavuutta haittaavia aineita Cr, V ja Mn. Seosaineet muokkaavat morfologiaa ja kasvattavat partikkelikokoa.
  - $\alpha$ -Fe -partikkelit ovat pysyviä korkeisiin lämpötiloihin saakka.
  - Alkuaineita Cr ja Mn ei voida erkauttaa lämpökäsittelyllä diplomityössä käytetyillä parametrialueilla. On johtavuudelle edullista, että Fe-partikkelit muodostuvat jo valurakenteeseen sitoen muita alkuaineita itseensä.
- 2 mm ja 4 mm seinämävahvuuksilla suuri jähmettymisnopeus johtaa hienojakoiseen piirakenteeseen ilman strontiumseostustakin. Runsas Sr-seostus voi johtaa tämän vuoksi lievään ylimodifikaatioon.
- Strontiumin havaittiin suurina pitoisuuksina vaikuttavan negatiivisesti johtavuuteen

- Sr-seostus pienentää rautapitoisten faasien kokoa, vähentää niiden määrää, vaikuttaa morfologiaan ja sitä kautta sedimentaationopeuteen.

## LÄHTEET

- [1] Keveyttä ja käyttövarmuutta tukiasemiin. Materia 3/2012. Vuorimiesyhdistys ry.
- [2] K. Kuang (ed.), K. Franklin (ed.) & S.S. Cahill (ed.). RF and Microwave Microelectronics Packaging. Springer, New York. 2010. 285 s.
- [3] R. Cobden. Aluminium: Physical properties, characteristics and alloys. TALAT lecture 1501. European Aluminium Association. 1994. 60 s. WWW. Saatavissa (Viitattu 8.1.2016): <http://european-aluminium.eu/talat/lectures/1501.pdf>
- [4] R. Young et al. Developments and trends in thermal management technologies – a mission to the USA. Report of a DTI Global Watch Mission, 2006. 80 s.
- [5] Y. He. Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor. Part 2. Characterisation of thermal greases. Thermochemica Acta 436. 2005. ss. 130–134.
- [6] V. Lindroos, M. Sulonen, M. Veistinen. Uudistettu Miekk-ojan metallioppi. Ota-va, Helsinki.1986. 841 s.
- [7] J.E. Hatch (ed.). ASM Handbook, Aluminum: Properties and physical metallur-gy. 1st edn. Ohio: Metals Park ASM. 1984.
- [8] Webelements, aluminium. WWW. Saatavissa (Viitattu 05.11.2015): <http://www.webelements.com/aluminium/physics.html>
- [9] C. Cingi, V. Rauta, E. Suikkanen & J. Orkas. Effect of heat threatment on ther-mal conductivity of aluminium die casting alloys. Advanced Materials Research, Jun 14. 2012. ss.538-541.
- [10] R.N. Lumley et al. The role of alloy composition in the heat treatment of alumin-ium high pressure die castings. Metallurgical Science and Technology. Vol 26-2. 2008. ss. 2-11.
- [11] R. N. Lumley, N. Deeva, R. Larsen, J. Gembarovic & J. Freeman: The role of al-loy composition and T7 heat treatment in enhancing thermal conductivity of al-uminium high pressure diecastings. Metall. and Mater. Trans. A, 2013, 44A. ss. 1074-1086.

- [12] J. Campbell. Complete Casting Handbook. Butterworth-Heinemann. Oxford. 2011. 1224 s.
- [13] S.P. Midson. Minimizing Blistering During T6 Heat Treating of Semi-Solid Castings. Die Casting Engineer, November 2011. Society of Die Casting Engineers, North-American Die Casting Association. Detroit. 2011. ss. 40-43.
- [14] R.N. Lumley (Ed.). Fundamentals of Aluminium Metallurgy. Production, Processing and Applications. Woodhead publishing Ltd. Cambridge. 2011. s. 141–154.
- [15] K. Huhtaniemi. Raaka-ainekäsikirja. 5. Alumiinit. Teknoliigateollisuus. Teknologianinfo Teknova. 2006. 247 s.
- [16] J. Orkas. Valutuotanto Suomessa vuonna 2016. Valun käytön seminaari 30.-31.3.2017. WWW. Saatavissa (Viitattu 19.7.2017):  
[http://teknoliigateollisuus.fi/sites/default/files/file\\_attachments/4.\\_orkas\\_valutuotanto\\_suomessa\\_2016\\_valimoiden\\_asema\\_1.pdf](http://teknoliigateollisuus.fi/sites/default/files/file_attachments/4._orkas_valutuotanto_suomessa_2016_valimoiden_asema_1.pdf)
- [17] A. Soria & Z. Luo. Prospective study of the world aluminium industry. JRC – Joint Research Centre. JRC scientific and technical reports. Euroopan komissio. EUR 22951 EN – 2007. WWW. Saatavissa (Viitattu 7.3.2017)  
<http://ftp.jrc.es/EURdoc/JRC40221.pdf>
- [18] T. Höök. E. Itävuori. Valimotekniikan perusteet; Kestomuottimenetelmät; Painevalu. [WWW]. Saatavissa (Viitattu 23.12.2015):  
<http://www.valuatlas.fi/tietomat/koosteet/valimotekniikanperusteet/>
- [19] I.J. Polmear. Light Alloys; Metallurgy of the Light Metals, 3rd edition, Arnold, Lontoo. 1995. 421 s.
- [20] E.C. Patterson. Fluoride emissions from aluminium electrolysis cells. Doctoral thesis. University of Auckland. 2001. 193 s.
- [21] W. Martienssen & H. Warlimont (Ed.). Springer Handbook of condensed matter and materials data. Springer, Berliini. 2005. 697 s.
- [22] J. Ranta. Simulaattori Kuusakoski Oy:n Heinolan tehtaassa alumiiniseosten valmistuksen optimointijärjestelmien testaamiseen. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu, Teknillisen fysiikan ja matematiikan osasto. Espoo. 1999.
- [23] K. Kontio. Suullinen tiedonanto, Kuusakoski Oy:n Heinolan tehdas. 27.6.2014.
- [24] M.E. Schlesinger. Aluminium Recycling, 2. painos. CRC press. 2013. 269 s.



- [25] W. Glatt, G. Kirchner, W. Konzelmann. & H. Orbon (Ed.). Aluminium Gußlegierungen: Sekundär Aluminium - Qualität und Recycling. 5. uudistettu painos. VDS Vereinigung Deutscher Schmelzhütten, Bundesverband Deutscher Aluminium-Schmelzhütten. Woeste Druck + Verlag GmbH & Co KG, Düsseldorf, 1988.
- [26] T. Höök. CAE DS opintomateriaali. Tampereen teknillinen Yliopisto. WWW. Saatavissa:  
[http://webhotel2.tut.fi/projects/caeds/tekstit/mould/mould\\_HPDCdie\\_materials.pdf](http://webhotel2.tut.fi/projects/caeds/tekstit/mould/mould_HPDCdie_materials.pdf) (Viitattu 2.1.2016).
- [27] Die Casting Basics, sisäinen koulutusmateriaali. Alteams Oy. 2014.
- [28] Tool steels for Die Casting. Uddeholm AB. Edition 8, 09/2016. WWW. Saatavissa (Viitattu 21.7.2017):  
[http://www.uddeholm.com/files/AB\\_die\\_casting\\_eng.pdf](http://www.uddeholm.com/files/AB_die_casting_eng.pdf)
- [29] E.R. Keil & J. Orkas (Toim.). Painevalumuotin suunnittelu -seminaari. Teknillisen korkeakoulun valimotekniikan julkaisuja. TKK VAL 4/98. Seminaari Espoo, Otaniemi. 20.-22.10.. 1998. 51 s.
- [30] F. Faura, J. López & J. Hernández. On the optimum plunger acceleration law in the slow shot phase of pressure die casting machines. International Journal of Machine Tools & Manufacture 41. 2001. ss. 173-191.
- [31] L. Xie, K. Funatani & G.E. Totten. Handbook of metallurgical process design. CRC Press. 2004. 984 s.
- [32] International Metall IMPrägnier GmbH -kotisivut. WWW. Saatavissa (Viitattu 8.3.2017): <http://www.imp-sealants.de/impregnation-sealants/im3000/>
- [33] D. Apelian. Aluminium Cast Alloys: Enabling Tools for Improved Performance. Wheeling, IL. NADCA. 2009. 60 s.
- [34] W. Butler. Basic Operator training program. Item: 685. North American Die Casting Association (NADCA). 2015. WWW. Saatavissa (Viitattu 8.3.2017): <http://www.diecasting.org/education/online/courses/publications/685.pdf>
- [35] E. Suikkanen. Valun käytön seminaari. Esitelmä referoitu Valimoviestissä 2/2016. Suomen valimotekninen yhdistys, SVY ry. 2016.
- [36] M. Warmuzek. Aluminum-Silicon Casting Alloys: Atlas of Microfractographs. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 2004. ss. 1-9.

- [37] M. Di Sabatano. Fluidity of aluminium foundry alloys. Doctoral thesis. Norwegian University of Science and Technology. Trondheim. 2005. 141 s.
- [38] M. Di Sabatano, L. Arnberg, D. Apelian. Progress on the Understanding of Fluidity of Aluminium Alloys. *International Journal of Metalcasting*, July 2008, Vol. 2, Issue 3. ss. 17-27.
- [39] K.R. Ravi et al. Fluidity of aluminum alloys and composites: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 456, Issues 1–2. 29 May 2008. ss. 201–210.
- [40] S.S. Kumari, R.M. Pillai, T.P.D. Rajan, B.C. Pai. Effects of individual and combined additions of Be, Mn, Ca and Sr on the solidification behaviour, structure and mechanical properties of Al–7Si–0.3Mg–0.8Fe alloy. *Materials Science and Engineering: A*, Volumes 460–461, 15 July 2007. ss. 561–573.
- [41] J. Campbell & R.A. Harding. *The Fluidity of Molten Metals*. AluEurope: TALAT lecture 3205. IRC in Materials, University of Birmingham. EAA - European Aluminium Association. 1994. 17 s.
- [42] P.W. Cleary et al. Short shots and industrial case studies: Understanding fluid flow and solidification in high pressure die casting. *Applied Mathematical Modelling* 34. 2010. ss. 2018–2033.
- [43] M. Makhlof & D. Apelian. Casting characteristics of aluminium die casting alloys. Final report. February 5, 2002. US Department of Energy Office of Industrial Technologies. The Advanced Casting Research Center, Worcester Polytechnic Institute. Worcester, Massachusetts 01609. 2002. 46 s.
- [44] M.R. Seshadri & A. Ramachandran. Casting Fluidity and Fluidity of Aluminum and its Alloys. *AFS Trans.*, 73. 1965. s. 292-304.
- [45] D. Apelian & S. Shankar. Die Soldering: Mechanism of the interface reaction between molten aluminum alloy and tool steel. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* Volume 33, Issue 3, June 2002. ss. 465-476.
- [46] K.A. Nazari & S.G. Shabestari. Effect of micro alloying elements on the interfacial reactions between molten aluminum alloy and tool steel. *Journal of Alloys and Compounds* 478. 2009. ss. 523-530.
- [47] W.G. Walkington. *Die Casting Defects – Troubleshooting Guide*. NADCA. Arlington Heights, IL. WWW. Saatavissa (Viitattu 11.11.2016): [www.diecasting.org](http://www.diecasting.org)

- [48] S. Ferraro, S. Seifeddine & A. Bjurenstedt. On the formation of Sludge Intermetallic Particles in Secondary Aluminium Alloys. *Metallurgical and Materials transactions A*. Volume 46A, August 2015. The Minerals, Metals and Materials Society & ASM International. 2015. ss. 3713-3722.
- [49] J.A. Taylor. Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys. 11<sup>th</sup> International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011. *Procedia Materials Science* 1. 2012. ss. 19-33.
- [50] C.M. Dinnis, J.A. Taylor, A.K. Dahle. Porosity formation and eutectic growth in Al-Si-Cu-Mg alloys containing iron and manganese. *Proceedings of 9<sup>th</sup> international conference on aluminium alloys*. IMEA, Brisbane. 2004. ss. 1016-1021.
- [51] EN 573-1:2004. Alumiini ja alumiiniseokset. Muokattujen tuotteiden kemiallinen koostumus ja tuotemuodot. Osa 1: Numeerinen nimikejärjestelmä. SFS Käsikirja 149-1, 5.painos. 2014. 255 s.
- [52] EN 573-2:2001. Alumiini ja alumiiniseokset. Muokattujen tuotteiden kemiallinen koostumus ja tuotemuodot. Osa 2: Kemialliseen koostumukseen perustuva nimikejärjestelmä. SFS Käsikirja 149-1, 5.painos. 2014. 255 s.
- [53] G. Mathers. *Welding of Aluminium Alloys*. Woodhead Publishing. 2002. 248 s.
- [54] SFS EN 1607. SFS-käsikirja 149-5:2012 Alumiini ja alumiiniseokset. Osa 5: Valut. Yleis- ja tuotestandardit.
- [55] J. Eklund. Ongelmavaluraportti VIII. Valuvikojen syntyminen alumiiniseosvaluihin harkkolähtöisistä syistä. Metallivalujen laadun ja lujuusominaisuuksien kehittäminen. Teknillinen korkeakoulu, Valimotekniikan laboratorio. 1991.
- [56] S. Seifeddine, D. Poletaeva, M. Ghorbani, A.E.W Jarfors & J.Gradfield (ed.). Heat treating of High Pressure Die Cast Components: Challenges and Possibilities. Light Metals 2014 conference. The Minerals, Metals and Materials Society, (TMS). 2014. ss. 183-188.
- [57] R.S. Rana, R. Purohit & S. Das. Review on the Influences of Alloying elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composites. *International Journal of Scientific and Research Publications*, Volume 2, June 6. 2012.
- [58] S.G. Shabestari. The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminum-silicon alloys. *Materials Science and Engineering A*, Volume 383, Issue 2, 15 October 2004. ss. 289-298.

- [59] S. Ferraro, A. Fabrizi, G. Timelli. Evolution of sludge particles in secondary die-cast aluminum alloys as function of Fe, Mn and Cr contents. *Materials Chemistry and Physics* 153. January 2015. ss. 168-179.
- [60] S. Seifeddine, I. Svensson. The influence of Fe and Mn content and cooling rate on the microstructure and mechanical properties of A380-die casting alloys. *Metallurgical science and technology*. Vol 27. No1. 2009. ss. 11-20.
- [61] S. Seifeddine, I. Johansson, I. Svensson. The influence of cooling rate and manganese content on the  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi phase formation and the mechanical properties of Al-Si alloys. *Materials science and engineering A* 490. 2008. ss. 385-390.
- [62] R. Dunn. Aluminum melting problems and their influence on furnace selection. *Die Cast. Eng. B*, 9. 1965. ss. 8–30.
- [63] J.A. Taylor. The Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys. Cooperative Research Centre for Cast Metals Manufacturing (CAST). 35th Australian Foundry Institute National Conference 01/2000. The University of Queensland Brisbane, Australia. ss. 1-10.
- [64] J. Petrik & M. Horvath. The Iron Correctors in Al Alloys. *Annals of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering*. University Politehnica Timisoara, Hunedoara. Romania. Tome IX (2011), Fasiscule 3. 2011. ss. 1584-2673.
- [65] O. Majidi, S.G. Shabestari & M.R. Aboutalebi. Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process. *Journal of Materials Processing Technology* 182 (2007). ss. 450–455.
- [66] R. Schumann & W. Schwarz. Ladle Metallurgy Comparison of Vacuum Ladles and Vacuum Vessels, *Metall. Plant Technol.*, Vol 4, 1985, p 10-18
- [67] D.V. Neff. Improving Die Casting Melt Quality and Casting Results with Melt Quality Analysis and Filtration. WWW. Saatavissa (Viitattu 5.3.2017): <https://www.dykast.com/user/products/5689-pdfs-1-file.pdf>
- [68] ABB Metallurgical Analyzers, web-sivu. WWW. Saatavissa (Viitattu 9.3.2017): <http://new.abb.com/products/measurement-products/analytical/metallurgical-analyzers>
- [69] A. Manzano Ramirez, F.J. Espinoza-Beltrán, J.M. Yáñez-Limón & Y.V. Vorobiev. Effect of porosity on thermal properties of a 380-aluminium alloy. *Journal of Materials Research*. Vol 14. No 10. Oct 1999. ss. 3901-3906.

- [70] T.H. Courtney. Mechanical behaviour of materials, 2nd edition. Waveland Press, Inc. Long Grove, IL. 2005. 733 s.
- [71] E. Suikkanen. Lämmönjohtavuuden parantaminen painevaletussa alumiinissa. Valunkäytön seminaari 2013. Suomen valimotekninen yhdistys Svy ry. 2013.
- [72] R. LUMLEY. A heat treatment process which doubles strength in aluminium die-cast. Foundry Trade Journal International 147. May 2013. s. 3704.
- [73] M.H.A. Mohamed, F.H. Samuel & F. Czerwinski (ed.). A review on heat treatment of Al-Si-Cu/Mg casting alloys. Heat treatment – conventional and novel applications. InTech. 2012.
- [74] J. Buha, R.N. Lumley, A.G. Grosky & K. Hono. Secondary precipitation in an Al-Mg-Si-Cu alloy. Acta Materialia 55. 2007. ss. 3015-3024.
- [75] F. Lasagni, A. Falahati, H. Mohammadian-Semnani & H.P. Degischer. Precipitation of Si revealed by dilatometry in Al-Si-Cu/Mg alloys. Kovove Mater. 46. 2008. ss. 1-6.
- [76] S.P. Midson. Minimizing Blistering During T6 Heat Treating of Semi-Solid Castings. Die Casting Engineer, November 2011. Society of Die Casting Engineers, North-American Die Casting Association. Detroit. 2011. ss. 40-43.
- [77] Rauta, V. Alumiiniseosten valumenetelmät. Luentomateriaalit. 2008. Teknillinen korkeakoulu, Espoo.
- [78] M. N. Mohammed, M. Z. Omar, M. S. Salleh, K. S. Alhawari & P. Kapranos. Review Article: Semisolid Metal Processing Techniques for Nondendritic Feedstock Production Hindawi Publishing Corporation The Scientific World Journal Volume 2013, 16s.
- [79] F.M. White. Fluid Mechanics, 5<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill, 2003. 863 s.
- [80] O. Granath, M. Wessen & H. Cao. Determining effect of slurry process parameters on semisolid A356 alloy microstructures produced by RheoMetal process, Int. J. Cast Met. Res 21, (5). 2008. ss. 349-356.
- [81] Z. Fan, X Fang & S Ji. Microstructure and mechanical properties of rheo-diecast (RDC) aluminium alloys. Materials Science and Engineering A. 2005. ss. 298-306.
- [82] A. Niklas, A. Bakedano, S. Orden, M. da Silva, E. Nogués. A.I. Fernandez-Calvo. Effect of microstructure and casting defects on the mechanical properties of secondary AlSi10MnMg(Fe) test parts manufactured by vacuum assisted high

- pressure die casting technology. *Materials Today: Proceedings* 2 (2015). ss. 4931-4938.
- [83] X.P. Niu, B.H. Hu, I. Pinwill & H. Li. Vacuum assisted high pressure die casting of aluminium alloys. *Journal of Materials Processing Technology* 105 (2000). ss. 119-127.
- [84] Giesserei Lexikon, web-sivu. WWW. Saatavissa (Viitattu 11.3.2017); [http://www.giessereilexikon.com/fileadmin/images/stories/V/Vakuumunterstuetztes\\_Druckgiessen/01/Bild%201.jpg](http://www.giessereilexikon.com/fileadmin/images/stories/V/Vakuumunterstuetztes_Druckgiessen/01/Bild%201.jpg)[http://www.giessereilexikon.com/en/foundry-lexikon/?tx\\_contagged\[source\]=default&tx\\_contagged\[uid\]=4748&tx\\_contagged\[backPid\]=3&cHash=015b3b1be6fd8ae7171b16ebc214f7af](http://www.giessereilexikon.com/en/foundry-lexikon/?tx_contagged[source]=default&tx_contagged[uid]=4748&tx_contagged[backPid]=3&cHash=015b3b1be6fd8ae7171b16ebc214f7af)
- [85] Magmasoft kotisivut. WWW. Saatavissa (Viitattu 27.7.2017): [www.magmasoft.com](http://www.magmasoft.com)
- [86] MAGMATHixo Module 4.4, Manual. Simulation of the Thixocasting Process. WWW. Saatavissa (Viitattu 27.7.2017): <http://oss.jishulink.com/caenet/forums/upload/2007/3/11/dbc25634-143a-4cfb-917e-d15ee964732f.pdf>
- [87] L. Bäckerud, G. Chai & J. Tamminen. Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, Volume 2, Foundry alloys. AFS/Skanaluminium, Tukholma. 1990.
- [88] W.D. Callister. *Materials science and engineering : an introduction*. John Wiley & Sons Inc. 7<sup>th</sup> edition. 2007. 975 s.
- [89] S. Seifeddine, E. Sjölander & T. Bogdanoff. On the role of copper and cooling rates on the microstructure, defect formations and mechanical properties of Al-Si-Mg alloys. *Materials Sciences and Applications*, 2013, 4. ss. 171-178.
- [90] J. Espinoza-Cuadra, J. et al. Effect of Sr and solidification conditions on characteristics of intermetallic in Al-Si 319 industrial alloys. *Materials & Design* Volume 13, Issue 1, January 2010. ss. 343-356.
- [91] D.F. Askelan, P.P. Fulay & W.J. Wright. *The science and engineering of materials (SI)*, 6th edition. Cengage Learning. 2012. 923 s.
- [92] M. Malekan, S. Naghdali, S. Abrishami, S. H. Mirghaderi. Effect of cooling rate on the solidification characteristics and dendrite coherency point of ADC12 aluminum die casting alloy using thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 124, Issue 2. 2016. ss. 601–609.

- [93] P. Kumar & J. L. Gaindhar. DAS, solidification time and mechanical properties of Al-11%Si alloy V processed castings. AFS Transactions, vol. 9. 1997. pp. 635–638.
- [94] J. Pavlović- Krstić, G. Krstić, G. Bähr, S. Putić: The effect of mould temperature and cooling conditions on the size of secondary dendrite arm spacing in Al-7Si-4Cu alloy. Metallurgical and materials Engineering (Journal Metalurgija). Vol 15, No2. 2009. ss. 105-114.
- [95] B. Zhang, M. Garro & C. Tagliano. Dendrite arm spacing in aluminium alloy cylinder heads produced by gravity semi-permanent mold. Metallurgical Science and Technology. Teksid Aluminium. Vol 21, No1. June 2003. ss. 1-9.
- [96] G.K. Sigworth, T.A. Kuhn. Paper 07-067(02).pdf, AFS Transactions, American Foundry Society. 2007. ss. 1-12.
- [97] J.A. Spittle. Grain refinement in shape casting of aluminium alloys - Part I (Review) Foundry Trade Journal. Volume 181, Issue 3659, November 2008. ss. 308-314.
- [98] R.N. LUMLEY, R.G. O'Donnell, D.R. Gunasegaram, M. Givord. Heat treatment of Die Casting aluminium. Metallurgical and materials transactions A, Vol 38A, October 2007. Sama kuin the role of alloy composition in the heat treatment [10]
- [99] S. Shankar, Y.W. Riddle & M.M. Makhlof. Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum-silicon hypoeutectic alloys. Acta Materialia 52. 2004. ss. 4447-4460.
- [100] M.M. Makhlof & H.V. Guthy. The aluminium-silicon eutectic reaction: mechanisms and crystallography. Journal of Light Metals 1. 2001. ss. 199–218. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1471531702000032>
- [101] D.V. Malakhova, D. Panahi & M. Gallerneault. On the formation of intermetallics in rapidly solidifying AlFeSi alloys CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 34 (2010). ss. 159-166.
- [102] L. Zhang, L. Damoah, L. Gao & D. Robertson. Removal of Iron From Aluminium: A Review, Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Review, 33:2. 2012. ss. 99-157.
- [103] F.H. Samuel, M. Tash, H.W. Doty & F. Mucciardi. Effect of metallurgical parameters on the hardness and microstructural characterization of as-cast and heat-treated 356 and 319 aluminum alloys. Materials Science and Engineering: A, Volume 443, Issues 1-2. 15 January 2007. ss. 185-201.

- [104] B.B. Stunova. Study of AlSi10Mg alloy structures after modification by various Sr agents. *Modern machinery science journal*. July 2012. ss. 320-321..
- [105] L. Hurtalova, E. Tillová, M. Chalupová & E. Ďuriníková. Effect of chemical composition of secondary Al-Si cast alloy on intermetallic phases. *Machines, Technologies, Materials – International virtual journal*. Year VI, issue 9. 2012. ss.11-14.
- [106] D. Apelian, M.M. Makhlof & L. Wang. Microstructure and properties of Aluminium Die Casting Alloys. *NADCA 10/1998*. 193 s.
- [107] S. Farahany, A. Ourdjini, M.H. Idrisi & S.G. Shabestari. Evaluation of the effect of Bi, Sb, Sr and cooling conditions on eutectic phases in an Al-Si-Cu alloy (ADC12) by in-situ thermal analysis. *Thermochimica Acta* 559. 2013. ss. 59-68.
- [108] J. Eklund. Alumiinivaluissa esiintyvät haurasilmiot. *Tekninen tiedote I. Metallivalujen laadun ja lujuusominaisuuksien kehittäminen*. Teknillinen korkeakoulu, Valimotekniikan laboratorio. 1991.
- [109] Y.H. Cho, H.-C. Lee, K.H. Oh & A.K. Dahle. Effect of Strontium and Phosphorus on Eutectic Al-Si Nucleation and Formation of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi in Hypoeutectic Al-Si Foundry Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2008, Volume 39, Number 10, s. 2435–2448.
- [110] T. N. Ware, A. K. Dahle, S. Charles & M. J. Couper. Effect of Sr, Na, Ca & P on the Castability of Foundry Alloy A356.2. *2nd International Aluminium Casting Technology Symposium*, Columbus, Ohio, USA, October 2002.
- [111] V.I. Napalkov, S.V. Makhov & D.A. Popov. Production of additions for aluminium alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. Vol 53, No. 9-10. January 2012.
- [112] M.V. Kral, P.N.H. Nakashima & D.R.G. Mitchell. Electron microscope studies of Al-Fe-Si intermetallics in an Al-11 percent alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 37 (6). 2006. ss. 1987-1997.
- [113] HOESCH Alloying Additives – Profitability and Outstanding Quality. Hoesch Metallurgie GmbH. WWW. Saatavissa (Viitattu 23.7.2017): [http://www.hoesch-metallurgie.com/downloads/en/hoesch\\_brochure\\_en.pdf](http://www.hoesch-metallurgie.com/downloads/en/hoesch_brochure_en.pdf)
- [114] H. Koch, A. Pithan. Modifications of aluminium alloys for high thermal stress. *Casting plant & technology* 1/2013, ss. 8-12...
- [115] Y. Liu et al. Grain refining mechanism of Al-3B Master Alloy. *Trans NonFerrousMet SocChina*21. 2011. ss. 1435-1440.



- [116] Introduction to thermal and electrical conductivity. DoITPoMs. University of Cambridge. WWW. Saatavissa (Viitattu 30.3.2017):  
[https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/thermal\\_electrical/printall.php](https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/thermal_electrical/printall.php)
- [117] F. Cardarelli. *Materials Handbook*, 2<sup>nd</sup> edition. Springer, New York. 2005. 1340 s.
- [118] T.R. Tritt (ed.). *Thermal conductivity: theory, properties and applications*. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers. 2010. 290s.
- [119] P. Olafsson. Comparison of experimental, calculated and observed values for electrical and thermal conductivity of aluminium alloys. *Journal of Materials Science*, 32(16). 1997. ss. 4383-4390.
- [120] M.J. Moran, H.N. Shapiro, B.R. Munson & D.P. DeWitt. *Introduction to Thermal Systems Engineering: Thermodynamics, Fluid Mechanics and Heat Transfer*. John Wiley and Sons. 2003. 576 s.
- [121] D.C. Jiles. *Introduction to the principles of materials evaluation*. CRC Press. 2007. 304 s..
- [122] P.G. Klemens & R.K. Williams. Thermal conductivity of metals and alloys. *International Metals Reviews* 31, No5. 1986. ss. 197-215.
- [123] A. Torres Miranda. *Thermal conductivity of aluminium matrix composites*. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto. 2012.
- [124] R. Brandt, G. Neuer. Electrical resistivity and thermal conductivity of pure aluminium and aluminium alloys up to the melting temperature. *International Journal of Thermophysics*, Vol 28. No. 5. October 2007.. ss. 1429–1446.
- [125] *Electrical properties – NDT Resource Centre*. WWW. Saatavissa (Viitattu 21.7.2017). [https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Physical\\_Chemical/Electrical.htm](https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Physical_Chemical/Electrical.htm)
- [126] TUPLANA? O. Madelung, G.K. White (ed.). *Thermal Conductivity of Pure Metals and Alloys / Wärmeleitfähigkeit von reinen Metallen und Legierungen*. Landort-Börnstein, Group III, condensed matter, Vol 15c. Springer, Berlin. 1991. 460 s.
- [127] Rauta, V. *On the effect of heat and metallurgical treatments on the thermal conductivity of cast aluminium alloys*. Doctoral Dissertations 118/2015. Aalto University School of Engineering. 2015. 135 s.

- [128] J.W. Gao, D. Shu, J. Wang, B.D. Sun. Effect of boron on removal of iron from aluminium melts. *Materials Science and Technology*, Vol 29. No12. 2009. ss. 1462-1466.
- [129] T. Horikoshi et al. Development of Aluminum Alloy Conductor with High Electrical Conductivity and Controlled Tensile Strength and Elongation. *Hitachi Cable Review* No. 25 August 2006. ss. 18-21.
- [130] L. Willey, "Effects of Alloying Elements and Impurities on Properties," *Aluminum*, vol. 1. 1967. s. 174.
- [131] J. Shin, K. Sehyun & K. Kitae. Development of Low-Si aluminum casting alloys with an improved thermal conductivity. *Materiali in tehnologije / Materials and technology* 48, 2. 2014. ss. 195-202.
- [132] B. Closset, K. Pirie & J.E. Gruzleski. Comparison of thermal analysis and electrical resistivity in microstructure evaluation of Al-Si foundry alloys. *Transactions of the American Foundrymen's Society* 92. 1984. ss. 122-133.
- [133] Bloch, F. *Zeitschrift für Physik*, 52. 1928. ss. 555.
- [134] K. Narayn Prabhu & B.N. Ravishankar. Effect of modification melt treatment on casting / chill interfacial heat transfer and electrical conductivity of Al-13% Si alloy. *Materials Science and Engineering, A*, 360 (1-2). ss. 293-298.
- [135] D. Argo, R.A.I. Drew & J.E. Gruzleski. A simple electrical conductivity technique for measurement of modification and dendrite arm spacing in Al-Si alloys. *AFS Transactions* 95. 1987. ss. 455-464.
- [136] Karjalainen, E.E. *Tuotteen ja prosessin optimointi koesuunnittelulla Taguchi menetelmä*. 2. painos. Helsinki: Metalliteollisuuden keskusliitto. Metalliteollisuuden kustannus Oy. Mänttä. 1990. 95 s.
- [137] AUTERE, E., Ingman, Tennilä. *Valimotekniikka I-II*. Insinööritieto Oy. 1982-1986. 415+636 s.
- [138] Bühler H630-B datasheet. WWW. Saatavissa (Viitattu 23.7.2017): <http://www.pvm-online.de/media/files/beschreibungen/1450.pdf>
- [139] B.M. Colosimo (ed.) & N. Senin (ed.). *Geometric Tolerances Impact on Product Design, Quality Inspection and Statistical Process Monitoring*. Springer. 2011. 336 s.
- [140] TTY Materiaaliopin laitos WWW-sivu. Tutkimuslaitteet: mikroskopia ja kuvantaminen, SEM. WWW. Saatavissa (Viitattu 1.4.2017):

<http://www.tut.fi/fi/tietoa-yltiopistosta/laitokset/materiaalioppi/tutkimus/tutkimuslaitteet/mikroskopia-ja-kuvantaminen/sem/index.htm>

- [141] Goodhew, P.J., Humphreys, J., Beanland, R. *Electron Microscopy and Analysis*, 3rd edition. Taylor and Francis. Lontoo. 2001. 251 s.
- [142] Hot Disk Equipment. WWW. Saatavissa (Viitattu 21.7.2017): <http://www.hotdiskinstruments.com/>
- [143] ISO 22007-2:2015. *Plastics - Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity – Part 2. Transient plane heat source – (hot disc) method.* malkansa .
- [144] Hot Disk Thermal Constants Analyser. Hot Disk AB. Operating manual. Revision date 2014-03-27.
- [145] M. Gustavsson. Hot Disk standard method. Hot Disk training session. Hot Disk AB, Göteborg. 27.-28.11.2017.
- [146] M. Gustavsson, H. Wang, R.M. Trejo, E. Lara-Curzio, R.B. Dinwiddie & S.E. Gustafsson. On the use of the Transient Hot Strip Method for Measuring the Thermal Conductivity of High-Conducting Thin Bars. *International Journal of Thermophysics*, November 2006, Volume 27, Issue 6. ss. 1816-1825.
- [147] P Krupa & S. Malinaric. Using the Transient Plane Source Method for Measuring Thermal Parameters of Electroceramics. *World Academy of Science, Engineering and Technology. International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineerign Vol 8, No 5.* 2014.
- [148] S.Ji, W. Yang, F. Gao, D. Watson & Z. Fan. Effect of iron on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Si and Al-Mg-Si diecast alloys. *Materials Science & Engineering A* 564 (2013). ss. 130-139.
- [149] S.G. Shabestari, M. Keshavarz & M.M. Hejazi. Effect of strontium on the kinetics of formation and segregation of intermetallic compounds in A380 aluminium alloy. *Journal of alloys and componds* 477. 2009. ss. 892-899.
- [150] L. Liu, A.M.A. Mohamed, A.M. Samuel, F.H. Samuel & H.W. Doty. Precipitation of  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi Phase Platelets in Al-Si Based Casting Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* October 2009, Volume 40, Issue 10. ss. 2457–2469.
- [151] C.M. Dinnis, J.A. Taylor, A.K. Dahle. As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys. *Scripta Materialia* 53 (2005). ss. 955–958.

- [152] K. Bonghwam, S. Lee, S. Lee, H. Yasuda. Real-Time Radiographic Observation of Solidification Behaviour of Al-Si-Cu Casting Alloys with the Variation of Iron Content. *Materials transactions*, Vol 53, No. 2. 2012. ss. 3
- [153] R.N. Lumley, M. Gershenzon & D.R. Gunasegaram. Alloy Design for Heat Treatment of High Pressure Diecastings. *Materials Science Forum*, Vols. 654-656. 2010. ss. 954-957.s