



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

VLIV MODIFIKACE A OČKOVÁNÍ NA STRUKTURU A MECHANICKÉ VLASTNOSTI SLITIN HLINÍKU

INFLUENCE OF MODIFICATION AND INOCULATION ON STRUCTURE AND MECHANICAL
PROPERTIES OF ALUMINIUM ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAN JANOŠŤÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JAROMÍR ROUČKA, CSc.

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav strojírenské technologie
Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Jan Janošťák

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Slévárenská technologie (2301T014)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vliv modifikace a očkovaní na strukturu a mechanické vlastnosti slitin hliníku

v anglickém jazyce:

Influence of modification and inoculation on structure and mechanical properties of aluminium alloys

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zjišťování vlivu očkovaní a modifikace na strukturu a mechanické vlastnosti slitin hliník-křemík v závislosti na čase po tomto metalurgickém zpracování.

Cíle diplomové práce:

Zjištění vlivu množství očkovacích a modifikačních prostředků a vlivu doby jejich působení na strukturu a mechanické vlastnosti u vybraných slitin Al-Si, odlévaných ve slévárně Aluminium Group, a. s. Sloup.

Seznam odborné literatury:

ROUČKA, J. Metalurgie neželezných slitin. Skripta VUT. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. 148 s. ISBN 80-214-2790-6.

CAMPBELL, J. Castings. 2. vyd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. 288 s. ISBN 0-7506-4790-6.

MICHNA, S. Encyklopedie hliníku. Děčín: ALCAN, 2005. 699 s. ISBN 80-89041-88-4.

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Jaromír Roučka, CSc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 21.11.2013

L.S.

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.
Ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
Děkan fakulty

1 ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem očkovaní a modifikace na vnitřní strukturu a vlastnosti hliníkových slitin typu Al-Si. V experimentální části je zkoumán efekt očkovaní pomocí kombinace titanu a bóru, modifikace pomocí sodíku a modifikace pomocí stroncia. Všechny tyto metalurgické zásahy do taveniny jsou testovány na třech podeutektických silumínech (AlSi10Mg(a), AlSi8Cu3, AlSi7Mg0,3). Experiment proběhl ve spolupráci se slévárnou neželezných kovů Aluminium Group, a.s. ve Sloupě.

Klíčová slova

Hliník, Al-Si, očkovaní, modifikace, zjemnění zrna

ABSTRACT

This thesis examines the influence of inoculation and modification on the internal structure and properties of aluminium-silicon alloys. The effect of inoculation by titanium and boron and modification by sodium and strontium is investigated in experimental part of the thesis. All these metallurgical interventions in the melt are tested on three types of hypoeutectic Al-Si alloys (AlSi10Mg(a), AlSi8Cu3, AlSi7Mg0,3). The experiment was carried out in cooperation with the foundry of non-ferrous metals, Aluminium Group, a.s. in Sloup.

Key words

Aluminium, Al-Si, inoculation, modification, grain refinement

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

JANOŠŤÁK, J. *Vliv modifikace a očkovaní na strukturu a mechanické vlastnosti slitin hliníku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 71 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Roučka, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Vliv modifikace a očkování na strukturu a mechanické vlastnosti slitin hliníku vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na konci práce.

Datum: 29. 5. 2012

.....
Bc. Jan Janošťák

Poděkování

Děkuji tímto doc. Ing. Jaromíru Roučkovi, CSc. za cenné připomínky a rady při vypracování diplomové práce a také za zapůjčení měřícího zařízení nezbytného k praktické části mé práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Václavu Kaňovi a Ing. Vladimíru Hrazdilovi za cenné rady při tvorbě metalografických výbrusů. Rád bych zde také ocenil ochotu a pomoc ze strany slévárny Aluminium Group, a.s.

OBSAH

Abstrakt.....	3
Prohlášení.....	4
Poděkování.....	5
Obsah.....	6
Úvod.....	7
1 Historie hliníku a jeho použití.....	9
2 Slévárenské slitiny hliníku.....	11
2.1 Slitiny Al-Si.....	11
2.1.1 Slitina AlSi10Mg(a).....	13
2.1.2 Slitina AlSi8Cu3.....	14
2.1.3 Slitina AlSi7Mg0,3.....	15
3 Mechanické vlastnosti hliníkových slitin.....	17
4 Metalurgie slitin Al-Si.....	18
4.1 Krystalizace primární fáze α (Al).....	18
4.2 Očkování slitin Al-Si.....	21
4.2.1 Vliv očkování na vlastnosti slitin Al-Si.....	22
4.2.2 Očkování titanem.....	23
4.2.3 Očkování bórem.....	24
4.2.4 Očkování kombinací titanu a bóru.....	25
4.2.5 Očkování jinými prvky.....	26
4.3 Krystalizace eutektika.....	29
4.4 Modifikace slitin Al-Si.....	30
4.4.1 Vliv modifikace na vlastnosti slitin Al-Si.....	36
4.4.2 Modifikace sodíkem.....	37
4.4.3 Modifikace stronciem.....	39
4.4.4 Modifikace antimonem.....	41
4.4.5 Modifikace jinými prvky.....	41
5 Experiment.....	43
5.1 Výroba zkušebních vzorků.....	43
5.1.1 Plán výroby zkušebních vzorků.....	43
5.1.2 Průběh výroby zkušebních vzorků.....	45
5.1.2 Tepelné zpracování zkušebních vzorků.....	48
5.2 Spektrální analýza.....	49
5.3 Měření naplynění taveniny.....	52
5.4 Měření pevnosti v tahu.....	53
5.5 Měření tažnosti.....	55
5.6 Měření tvrdosti.....	57
5.7 Výroba a pozorování metalografických výbrusů.....	59
5.7.1 Posouzení účinku očkování.....	60
5.7.2 Posouzení účinku modifikace.....	61
5.8 Použité zařízení a přístroje.....	63
Závěr.....	67
Seznam použitých zdrojů.....	69
Seznam zkratk a symbolů.....	71
Seznam příloh.....	71

ÚVOD

Ze všech 55 kovů zapsaných v periodické tabulce prvků je dnes hliník v průmyslové výrobě druhý nejpoužívanější kov (první mezi neželeznými). Ze všech těchto kovů má však technický význam pouze malá část a hliník je právě jedním z těch, jejichž význam roste v posledních desetiletích geometrickou řadou. Díky neustávajícímu vývoji hliníkových slitin, je dnes používán stále hojněji hlavně v leteckém a automobilním průmyslu. Jeho slitiny totiž dosahují výhodnějšího poměru váhy a pevnosti než jakého dosahují oceli [1]. Navíc je hliník vhodný pro výrobky, které budou použity v zeměpisných oblastech s velmi nízkými průměrnými teplotami. Hodnoty pevnosti a tažnosti se totiž u čistého hliníku při ochlazení z pokojové teploty o 200°C zdvojnásobují, což je velká výhoda oproti ocelím, které při nízkých teplotách trpí tranzitním chováním [2].

Hliník je stříbrnošedý kov s třetinovou hustotou oproti železu ($\rho=2700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Se svou tavicí teplotou 660 °C se hliník řadí na pomezí kovů nízkotavitelných a kovů se střední tavicí teplotou. Tato relativně nízká tavicí teplota je při slévárenském zpracování hliníku ekonomicky znevýhodněna vysokým skupenským teplem tání ($396\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), které posouvá energetickou náročnost tavení hliníku velmi nahoru (blíží se energetické náročnosti tavení litin) [1, 3].

Mezi další významné vlastnosti hliníku patří vysoká tepelná a elektrická vodivost, která se ovšem u slitin s klesajícím obsahem hliníku výrazně snižuje. Čistý hliník je však kvůli nízkým mechanickým vlastnostem jako konstrukční materiál naprosto nevhodný ($R_m < 100\text{Mpa}$, HB 20-30), proto se používají jeho slitiny, které při posuzování mechanických vlastností překonávají čistý hliník 3 až 4 násobně. [1]

Z chemického hlediska je hliník na rozdíl od železa značně odolný vůči působení okolního prostředí (zvláště kyselého). Nepodléhá nekontrolovatelnému koroznímu rozkladu, nýbrž si pouze na svém povrchu vytváří mikroskopickou vrstvu stabilního oxidu Al_2O_3 , která zabraňuje další oxidaci. Z tohoto hlediska činí problémy slitiny hliníku s hořčíkem, protože

vytvářejí na povrchu komplexní oxid, jehož Pilling-Bethworthův index je nižší jak 1 a dochází tedy k oxidaci podobně jako u běžné oceli [1].

Vlastnosti odlitků z hliníkových slitin jsou výrazně ovlivněny technologickým postupem jejich výroby. Ten zahrnuje vše od výběru materiálu formy, přes způsob lití až po tepelné zpracování. Přesněji řečeno je těmito faktory ovlivněna mikroskopická struktura, na kterou mají ale silnou vazbu makroskopické vlastnosti (zvláště mechanické hodnoty materiálu). Významným faktorem působícím na finální vlastnosti odlitku jsou také přísady různých legujících prvků, které mají pozitivní vliv na vnitřní strukturu materiálu. Je proto důležité zabývat se jejich studiem, jelikož to dává hliníku další příležitosti k prosazení se v konkurenci oceli, litiny a ostatních kovů [3].

1 HISTORIE HLINÍKU A JEHO POUŽITÍ

Z historického hlediska používání jednotlivých kovů záviselo nejen na jejich vlastnostech, ale zejména na schopnosti dané společnosti tyto kovy získat z jejich rud. Proto dějiny hutnictví začínají asi 3000 let př. n. l. dobou bronzovou a teprve mnohem později přišla doba železná (7. - 8. století př. n. l.). Stejně tak používání hliníku bylo závislé na technických možnostech tento kov vyrobit. Hliník se proto začal používat až v době poměrně nedávné, není však zdaleka „nejmladším“ průmyslově využívaným kovem, protože ještě později byla technicky zvládnuta např. výroba hořčíku nebo titanu [1].

Podle pověsti římského mořeplavce, spisovatele a historika Gaia Plinia Secunda (známého spíše pod jménem Plinius starší) byl kov, který by podle jeho popisu odpovídal hliníku, poprvé představen římskému císaři Tiberiovi. Ten se však začal obávat, vidíce nový, lesklý a navíc lehký kov, aby neklesla hodnota veškerého jeho bohatství ve zlatě a stříbře. Dal proto nešťastného zlatníka, který mu vlastnoručně vyrobenou „hliníkovou“ nádobu přinesl, popravit a připravil tak svět o hliník na dobu dalších téměř 2 tisíciletí. Jelikož opětovně se tento lehký kov objevil až na začátku 18. století, kdy se podařilo izolovat hliník dánskému chemikovi Hansu Christianovi Oerstedovi. Výroba hliníku Oerstedovou metodou byla však velmi drahá, což bránilo jeho rozšíření. Cena hliníku byla v té době dokonce taková, že byl považován za nejdražší kov na světě. Což dokládá zaznamenaný popis jedné z hostin francouzského krále Napoleona III., kdy na svém zámku hostil Siamského krále. K této příležitosti nechal vyrobit pro ty nejvýznamnější hosty příbory z hliníku, kdežto ti méně významní hodovníci se museli spokojit s obyčejnými příbory ze zlata [4,5].

Vzácnost hliníku však skončila díky pokroku v chemii. Hned po kyslíku a křemíku je hliník nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře (tvoří 8,3% z celkové hmotnosti Země, ale díky vysoké reaktivitě s kyslíkem jej v přírodě nikdy nenajdeme jako čistý kov, ale pouze ve sloučeninách - nejčastěji je vázaný v materiálu podobném jílu – bauxitu). Z tohoto důvodu musela jeho cena, po objevení vhodného způsobu extrakce, zákonitě značně klesnout. V roce 1854 došlo k určitému poklesu ceny hliníku díky Henrimu Devillovi, který

sestrojil první komerční linku na extrakci hliníku. I přesto, že se mu tímto podařilo srazit jeho cenu o 90%, se stále jednalo o velmi drahý a špatně dostupný kov. Mimo jiné je Deville také autorem dnešního názvu „aluminium“. Vytvořil ho úpravou latinského výrazu „alumen“ („hořká sůl“). Jednalo se o minerál - kamenec ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$), který byl ve starém Řecku a Římě užíván v lékařství jako stahující (adstringentní) látka [4,13].

Bylo to však až objevení technologie známé jako elektrolýza, které pohled na hliník zcela změnilo. Technologii objevili nezávisle na sobě v roce 1886 Američan Charles Hall a Francouz Paul Héroult. Hall-Héroultův proces, jak se nyní nazývá, se používá k získání čistého hliníku pomocí elektřiny. Od tohoto okamžiku měl kdokoliv na světě přístup k téměř nevyčerpatelným zásobám levného, lehkého a tvárného kovu [4]. Proto je dnes tento kov všudypřítomný a mnohdy bývá dokonce považován za podřadný [3,4].

Poprvé byl hliník v průmyslu využit až roku 1897 a to na stavbu vzducholodí. Od té doby jeho spotřeba jen rostla, o 6 let později už se začalo experimentovat i s hliníkovými motory (hlavně hlavy válců). Na počátku 20. století se objevují snahy o zvýšení mechanických vlastností hliníkových slitin pomocí tepelného zpracování, což spolu s objevením metody zjemnění eutektika pomocí sodíku (1921) vedlo k výraznému rozšíření oblasti použitelnosti hliníku. Během obou světových válek byl hojně využíván např. ke stavbě letadel. Avšak nejmasivnější rozšíření hliníkových odlitků přišlo až po 2. světové válce, kdy se začala ve velkém měřítku používat metoda lití do kovových forem pod vysokým tlakem. V současnosti se vysokotlakým litím vyrábí přibližně polovina všech hliníkových odlitků, při čemž o druhou polovinu se dělí gravitační a nízkotlaké lití. Největším odběratelem hliníkových odlitků je automobilový průmysl, po něm následuje elektrotechnický průmysl a velkou spotřebu hliníkových odlitků má také spotřební průmysl [1].

2 SLÉVÁRENSKÉ SLITINY HLINÍKU

Jak už bylo řečeno v úvodu, tak vlastnosti čistého hliníku jsou pro konstrukční účely nevyhovující, proto se pro výrobu odlitků užívá výhradně jeho slitin, kde hliník představuje majoritní prvek (běžně 80-90%). Prvky s druhým největším obsahem se nazývají hlavní přísadové a jsou to právě tyto prvky, které jsou pro určení vlastností slitin klíčové. Nejvýznamnějšími hlavními přísadovými prvky jsou tyto [1]:

- Křemík → siluminy
- Hořčík → hydronalia
- Měď → duralaluminia

Dále hliníkové slitiny mohou obsahovat vedlejší přísadové prvky, které příznivě ovlivňují některé jejich konkrétní vlastnosti (např. zvyšují mechanické hodnoty, zlepšují obrobiteľnosť nebo jsou důležité pro tepelné zpracování). Nejčastěji to bývá opět hořčík nebo měď v kombinaci se siluminem a vytváří tak ternární slitiny typu Al-Si-Mg nebo Al-Si-Cu. Dalšími vedlejšími prvky mohou být Fe, Mn, Ti, Cr a jiné [1, 3].

2.1 Slitiny Al-Si

Slitiny na bázi hliníku a křemíku, běžně nazývané jako siluminy, jsou nejvýznamnějšími slévárenskými slitinami hliníku. Poprvé byly binární slitiny tohoto typu vyrobeny francouzským chemikem Sainte-Clair Devilem před více než 150 lety. Nicméně dlouho nemohly být v technické praxi využívány kvůli svým nízkým mechanickým vlastnostem ($R_m = 98 \div 117$ MPa, $A = 1 \div 3\%$). To se změnilo až roku 1921, kdy Američan A. Pacz objevil vliv sodíku na krystalizaci těchto slitin, díky němuž bylo dosaženo výrazného zvýšení mechanických vlastností ($R_m = 166 \div 225$ MPa, $A = 2 \div 8\%$). V současnosti jsou to polykomponentní slévárenské slitiny s vysokou korozní odolností, nízkým koeficientem lineární smrštivosti, vyhovujícími mechanickými i slévárenskými

vlastnostmi (výborná zabíhavost, nízký sklon k tvorbě staženin při lití), které se navíc dobře svažují i pájí [1, 2, 6].

Křemík má v hliníku jen velmi omezenou rozpustnost. Při eutektické teplotě je jeho rozpustnost pouze 1,65% a při poklesu teploty se dále snižuje. Ve slévárenských slitinách Al-Si je ovšem obsah křemíku vždy vyšší, než je jeho maximální rozpustnost v tuhém roztoku $\alpha(\text{Al})$, a proto tyto slitiny vždy obsahují eutektikum $\alpha(\text{Al})$ -Si. Eutektická koncentrace křemíku se v různých zdrojích liší, ale pohybuje se přibližně od 11,3÷12,5 %Si při eutektické teplotě 577°C [1, 6].

Podle obsahu křemíku slitiny Al-Si dělíme na [1]:

Podutektické siluminy

- jejich struktura je tvořena sítí primárních dendritů fáze α a eutektikem, které se vylučuje v mezidendritických prostorech, přičemž s rostoucím obsahem Si se zvyšuje obsah eutektika

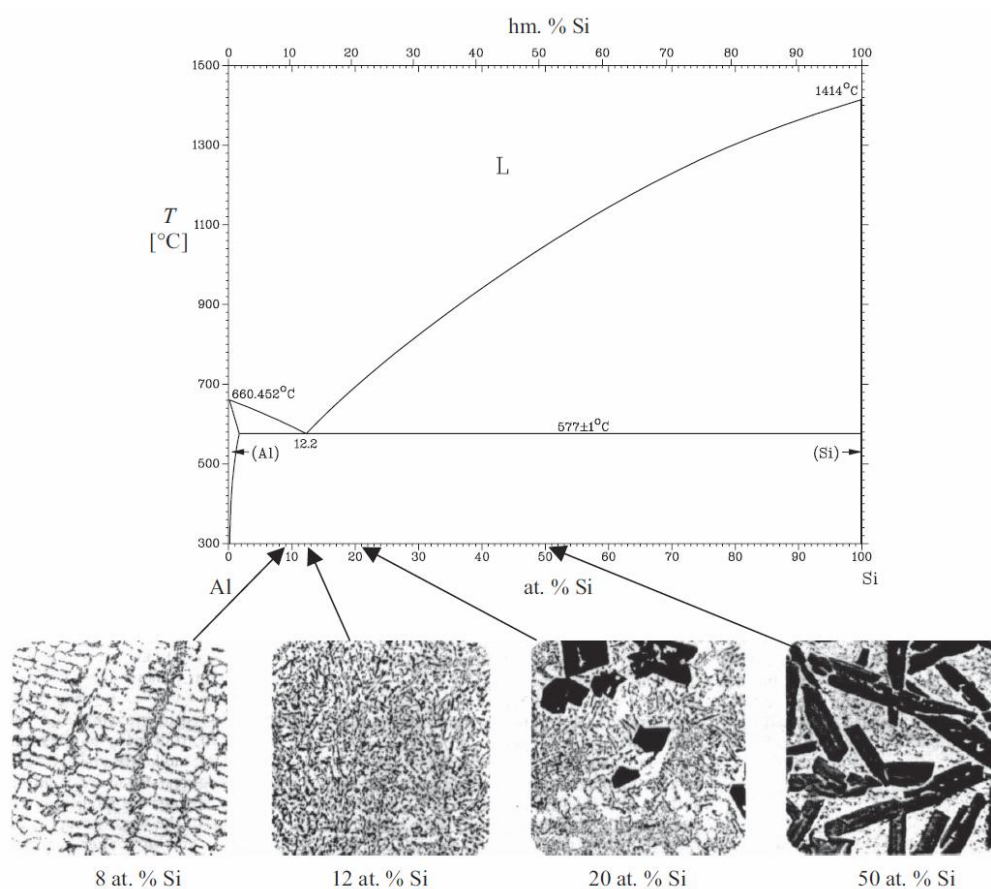
Eutektické siluminy

- obsahují přibližně 11,5÷13% Si a jejich struktura je tak obvykle tvořena pouze eutektikem, někdy (zejména u modifikovaných slitin) se však mohou objevit i jednotlivé krystaly primární fáze

Nadutektické siluminy

- jejich eutektická struktura je doplněna o částice primárního křemíku, jehož celkový obsah ve slitině bývá 14÷17% (výjimečně až 25%)

Nejčastěji se tyto slitiny využívají s malými přísadami (setiny %) sodíku, stroncia (u podutektických slitin) nebo fosforu (u nadutektických slitin). Takto upravené slitiny vykazují daleko lepší strukturu (zjemnění částic Si) a s ní spojené vyšší mechanické vlastnosti. Do slitin Al-Si se často přidávají Cu a Mg za účelem vytvrzování (zvýšení pevnosti, snížení tažnosti) [6].



Obr. 1 Fázový diagram Al-Si s příklady mikrostruktur s různým obsahem Si [6].

Diplomová práce zaměřuje svou pozornost převážně na tři ternární siluminy, které jsou předmětem výzkumu v experimentální části práce. Jedná se o slitiny AlSi10Mg(a) , AlSi8Cu3 a AlSi7Mg0,3 .

2.1.1 Slitina AlSi10Mg(a)

(EN AC-43000)

Jedná se o mírně podeutektickou slitinu s nízkým obsahem doprovodných prvků a nečistot. Má výborné slévárenské i mechanické vlastnosti. Je velmi dobře obrobitelná a odolná vůči korozi. Tyto charakteristiky jí předurčují ke všeobecnému využití. Často se z ní odlévají i tenkostěnné, tvarově složité součásti s vysokými nároky na pevnost a houževnatost (např. díly motorů, klikové skříně, brzdové čelisti, rychloběžné součástky aj.). Slitina je vhodná pro kterýkoliv typ slévárenské technologie, avšak při lití do písku je u ní vhodné

provést modifikaci, aby nedošlo vlivem pomalého tuhnutí ke zhoršení mechanických vlastností. Při lití do kokil není modifikace nutná, ale i tak je její příznivý účinek patrný. Výhodou této slitiny je skutečnost, že při tuhnutí nemá sklon k vytváření vnitřních staženin [1].

U odlitků z ní se nejčastěji provádí tepelné zpracování T6 (vytvrzování), které se skládá z rozpouštěcího žíhání ($510\div 525^{\circ}\text{C}$ / $3\div 6$ hod.), ochlazování ve vodě a precipitačního žíhání ($150\div 175^{\circ}\text{C}$ / $5\div 15$ hod.) [1].

Chemické složení [%]											
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Al
9÷11	0,55	0,05	0,45	0,20÷0,45	-	0,05	0,1	0,05	0,05	0,15	zbytek

Tab. 1 Chemické složení slitiny AlSi10Mg(a) [1,7].

Mechanické vlastnosti								
Stav	Kovová forma				Písková forma			
	Rm [MPa]	Rp _{0,2} [MPa]	A [%]	HBS	Rm [MPa]	Rp _{0,2} [MPa]	A [%]	HBS
Litý	180	90	2,5	55	150	80	2	80
T6	260	220	1	90	220	180	1	75
T64	240	200	2	80	-	-	-	-

Tab. 2 Mechanické vlastnosti slitiny AlSi10Mg(a). Pozn. T64 je tepelné zpracování pro dosažení maximální houževnatosti [1,7].

2.1.2 Slitina AlSi8Cu3

(EN AC-46200)

Jde o velmi používanou podeutektickou slitinu, která se zvláště dobře hodí pro tlakové lití (nelepí se na formu díky vyššímu obsahu Fe). Má střední mechanické vlastnosti, za vyšších teplot si zachovává dostatečnou pevnost a je navíc dobře obrobitelná. Její odolnost vůči korozi je však pouze průměrná. Odlitky z této slitiny najdeme ve velkém míře v automobilním průmyslu (skříňe, bloky, víka, hlavy válců...), v elektrotechnickém průmyslu (díly elektromotorů, díly domácích spotřebičů, ...), ale i v mnoha dalších průmyslových odvětvích. Slitina je rovněž vhodná i pro tvarově komplikované a tenkostěnné odlitky. Je

vhodné u ní provádět očkování, a pokud se odlévá do pískových forem, tak se doporučuje i modifikace eutektika. Stejně jako předešlá slitina má velké povolené rozmezí obsahu křemíku, takže pokud potřebujeme vylepšit její slévárenské vlastnosti, tak je dobré udržovat obsah křemíku u horní hranice povoleného rozmezí [1].

Tepelné zpracování se u této slitiny většinou neprovádí a spoléhá se na vytvrzení způsobené přirozeným „stárnutím“ díky vysokému obsahu mědi. K tomuto efektu dochází zvláště u odlitků litých do kovových forem, protože v nich díky velmi rychlému ochlazení vzniká přesycená α -fáze, ze které se během 100÷150 hodin vyloučí koherentní precipitáty CuAl_2 . Samovolnému vytvrzování dále napomáhá vyšší obsah Mg [1].

Chemické složení [%]											
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Al
7,5÷9,5	0,8	2÷3,5	0,15÷0,65	0,05÷0,55	-	0,35	1,2	0,25	0,15	0,25	zbytek

Tab. 3 Chemické složení slitiny AlSi8Cu3 [1, 7].

Mechanické vlastnosti								
	Kovová forma				Písková forma			
Stav	Rm [MPa]	Rp _{0,2} [MPa]	A [%]	HBS	Rm [MPa]	Rp _{0,2} [MPa]	A [%]	HBS
Litý	170	100	1	75	150	90	1	60

Tab. 4 Mechanické vlastnosti slitiny AlSi8Cu3 [1, 7].

2.1.3 Slitina AlSi7Mg0,3

(EN AC-42100)

Tato slitina se řadí mezi hliníkové slitiny se zvýšenými mechanickými vlastnostmi (vyniká hlavně dobrou tažností a houževnatostí). Obsahuje velmi malé množství příměsí a nežádoucích nečistot (cca 2x menší přípustné množství nečistot ve srovnání s předešlými slitinami). Má i celou řadu dalších pozitivních vlastností (dobrou korozní odolnost, obrobiteľnosť či svařitelnost), a proto nachází využití v konstrukcích, které vyžadují zvýšenou pevnost

a houževnatost. Typické je tedy nasazení těchto odlitků v leteckém a raketovém průmyslu. Ale často se užívá i pro odlitky do automobilního průmyslu, většinou ale na hodně namáhané součástky (rámy, části podvozků, díly motoru aj.). Její slévárenské vlastnosti jsou rovněž příznivé (malý sklon ke vzniku staženin, ...). Její zabíhavost je však bohužel o něco horší než u předešlých slitin s větším obsahem Si. Odlévá se jak do pískových, tak do kovových forem a to gravitačně či nízkotlakým litím. Díky většímu procentu α -fáze se u této slitiny vyplatí použít očkovacích přípravků na bázi Ti a B, nicméně i modifikace je vhodná [1].

Slitina se používá zásadně ve vytvrzeném stavu. Nejčastěji se užívá vytvrzovací režim T6, který se skládá z rozpouštěcího žíhání ($530\div 535^{\circ}\text{C}$ / 12 hod.), ochlazování ve vodě a vytvrzování za tepla ($150\div 160^{\circ}\text{C}$ / 3÷5 hod.) [1].

Chemické složení [%]											
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Al
6,5÷7,5	0,19	0,05	0,1	0,25÷0,45	-	-	0,07	-	-	0,08÷0,025	zbytek

Tab. 5 Chemické složení slitiny AlSi7Mg0,3 [1, 7].

Mechanické vlastnosti								
Stav	Kovová forma				Písková forma			
	Rm [MPa]	Rp _{0,2} [MPa]	A [%]	HBS	Rm [MPa]	Rp _{0,2} [MPa]	A [%]	HBS
T6	290	210	4	90	230	190	2	75
T64	250	180	8	80	-	-	-	-

Tab. 6 Mechanické vlastnosti slitiny AlSi7Mg0,3. Pozn. T64 je tepelné zpracování pro dosažení maximální houževnatosti [1,7].

3 MECHANICKÉ VLASTNOSTI HLINÍKOVÝCH SLITIN

Mechanické vlastnosti hliníkových slitin závisí hlavně na vnitřní struktuře kovu (velikosti zrna, homogenitě materiálu, struktuře eutektika, ...), která je ovlivněna celou řadou aspektů. Řadí se mezi ně hlavně materiál formy, teplota lití, tepelné zpracování, očkování primární fáze a modifikace eutektika. Vliv očkování a modifikace, na které se tato práce zaměřuje, lze pozorovat na změně mikrostruktury kovu. Tato změna se navenek projeví navýšením mechanických hodnot materiálu. U hliníkových slitin se nejčastěji posuzuje [3]:

- Mez pevnosti (R_m)
- Smluvní mez kluzu ($R_{p0,2}$)
- Tažnost (A)
- Tvrdost (HB)

Mez pevnosti a smluvní mez kluzu

U běžných Al-Si slitin se v litém stavu pohybuje mez pevnosti v rozsahu 150-250 Mpa. Pevnostní vlastnosti se velmi podstatně zvyšují vytvrzováním. Vytvrditelné siluminy obsahují nejčastěji hořčík nebo měď (tj. slitiny Al-Si-Mg a Al-Si-Cu). Vytvrzením se zvyšuje mez pevnosti a tvrdost oproti litému stavu o 30-50% a smluvní mez kluzu nabývá až o 80% [1].

Tažnost

Tažnost běžných hliníkových slitin se pohybuje pouze od 1 do 4%. Lze ji však výrazně navýšit modifikací eutektika (až o 200%) [1].

Tvrdost

U siluminů se tvrdost v litém stavu pohybuje obvykle v rozmezí 60-80 HB. Vytvrzováním však lze dosáhnout hodnot až 100HB. Na měření tvrdosti se nejčastěji užívá Brinelovy stupnice tvrdosti, jelikož hliníková slitina je mikrostrukturně značně nehomogenní, tvoří ji měkká dendritická α -fáze a tvrdý křemík v eutektiku. Velká plocha zatěžovací kuličky je proto nejvhodnější nástrojem pro určení komplexní tvrdosti celého materiálu. Nicméně vliv očkování a modifikace by neměl být na tvrdost nějak výrazný [1, 3].

4 METALURGIE SLITIN AL-SI

Strukturu a vlastnosti slévárenských slitin je možno obecně ovlivňovat několika způsoby (materiál formy, teplota lití aj.). Tato práce se však zabývá pouze těmi úpravami tekutého kovu, které spočívají v přidání malého množství vhodně zvolené látky, což následně ovlivňuje celou krystalizaci [6].

Proces krystalizace se u siluminů skládá z krystalizace primární fáze α (Al) a z krystalizace eutektika. Krystalizace začíná ve chvíli, kdy se energie obsažená v tavenině nalité do formy začne blížit tepelné energii ve svém okolí (tj. než budoucí odlitek předá formě tolik tepla, až sám začne měnit skupenství z kapalného na pevné = začne tuhnout). Tuhnutí začíná krystalizací primárních fází, na které navazuje tuhnutí eutektika, a končí úplným ztuhnutím odlitku. Pak už probíhá pouze ochlazování [3].

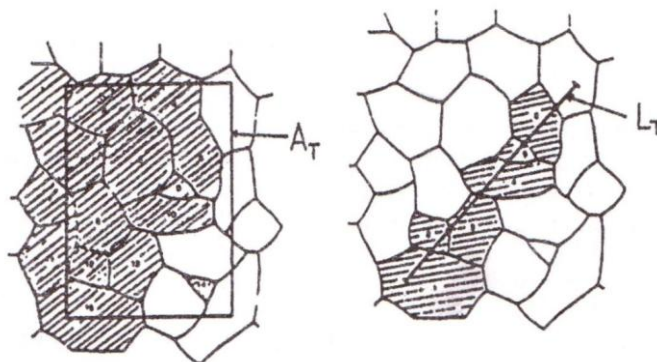
4.1 Krystalizace primární fáze α - Al

K tuhnutí primární fáze ve slitinách Al-Si dochází mechanismem růstu dendritů (vzhledem k relativně rychlému ochlazování a vysoké chemické nehomogenitě). Dendritická morfologie je velmi složitá. Skládá se z primárních, sekundárních a někdy i terciárních dendritických větví. Hliník, ze kterého se tato primární dendritická struktura utváří, vytlačuje křemík a ostatní přísadové prvky do mezidendritických prostorů anebo před frontu tuhnutí [1].

Dendrity hliníku začínají svůj růst na vhodných krystalizačních zárodcích, které mohou mít různý původ. Nejčastěji jsou to drobné částice uvolněné z vyzdívky pecí nebo licích pánví. Krystalizační zárodky můžeme do taveniny přidávat i uměle, tomuto zvyšování počtu zárodků říkáme „očkování“. Výsledná dendritická struktura je navíc velmi závislá na rychlosti ochlazování, takže při lití do pískových forem (zvláště u tlustostěnných odlitků) je krystalická struktura značně nehomogenní, jelikož je dosahováno jen mírného teplotního gradientu, což stačí k aktivaci pouze těch nejvhodnějších zárodků (kterých v neočkované slitině nebývá mnoho). U lití do kovových forem se aktivuje výrazně více zárodků, protože ochlazování je daleko intenzivnější. Neočkované odlitky

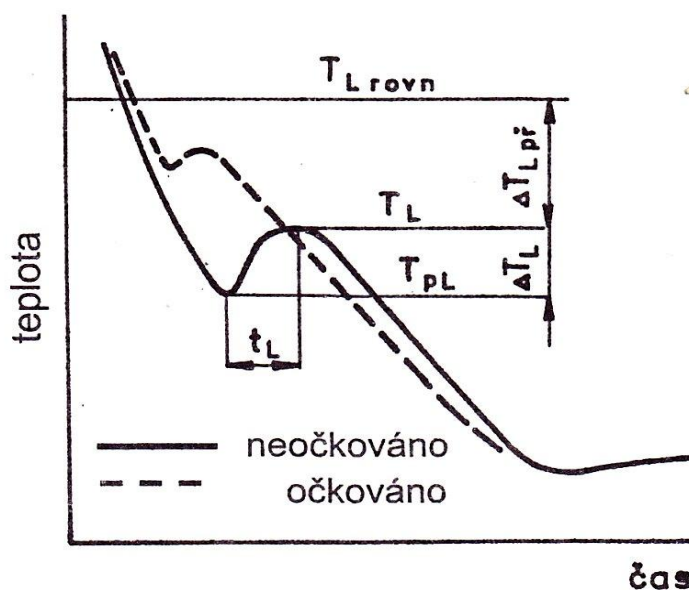
vyráběné touto metodou mají proto jemnější strukturu a s ní spojené lepší mechanické vlastnosti [3].

Velikost primárních zrn lze hodnotit buď srovnáváním s etalony, nebo zjištěním počtu zrn, které zasahují do zvolené plochy či kterými prochází zvolená úsečka (viz obr. 2) [1].



Obr. 2 Stanovení velikosti primárních zrn metalografickým způsobem [1]

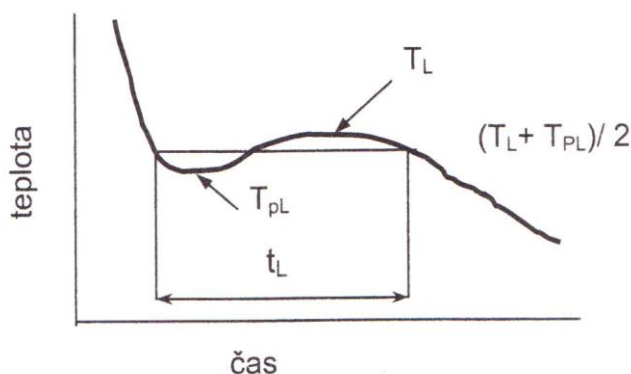
Jiný způsob hodnocení primární fáze se provádí analýzou křivky ochlazování (získané termickou analýzou). V oblasti teplot likvidu se vyhodnocuje velikost přechlazení pod rovnovážnou teplotu likvidu $\Delta T_{Lpř}$ a velikost rekalescence ΔT_L . Čím je očkování úspěšnější (tzn. čím je lepší stav krystalizačních zárodků), tím je hodnota přechlazení a rekalescence nižší [1].



Obr. 3 Vliv očkování na změnu křivky ochlazování v oblasti teploty likvidu [1].

Další možností hodnocení disperzity primární fáze s využitím termické analýzy je určení tzv. čísla KF (Kornfeinung). K jeho zjištění se používá střední teplota a doba prodlevy na křivce chladnutí v oblasti primární nukleace. KF je tím vyšší, čím je struktura α - fáze jemnější a vypočte se dle vztahu (1):

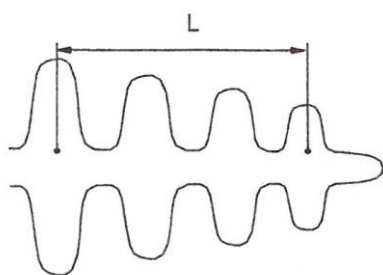
$$KF = 11,41 - 0,347 * t_L + 0,66 * (T_L - 550) \quad (1)$$



Obr. 4 Záznam z termické analýzy sloužící ke stanovení čísla KF [1].

Při hodnocení dendritické struktury se také často využívá metoda DAS (Dendrit Arm Spacing), jejíž výsledky ovšem nezávisí na velikosti primárních zrn (z čehož plyne, že nezávisí ani na stavu krystalizačních zárodků, tedy ani na očkování), nýbrž pouze na rychlosti ochlazování v intervalu tuhnutí. Z tohoto důvodu jí bude v této práci věnovat jen okrajový zájem. Hodnoty DAS se v běžných provozech pohybují v rozmezí $20 \div 60 \mu\text{m}$. Čím je ochlazování rychlejší, tím více klesá hodnota DAS a naopak rostou mechanické vlastnosti.

Princip metody spočívá ve výpočtu průměrné vzdálenosti dvou sekundárních větví dendritu od sebe. V praxi se tedy změří vzdálenost os sekundárních větví



dendritu a to přes více než dvě větve a tato hodnota se pak zaneseme do vzorce (2):

$$DAS = \frac{L}{n-1} \quad (2)$$

L...vyhodnocovaná vzdálenost

n...počet sekundárních os dendritu

Obr. 5 Dendrit [1].

4.2 Očkování slitin Al-Si

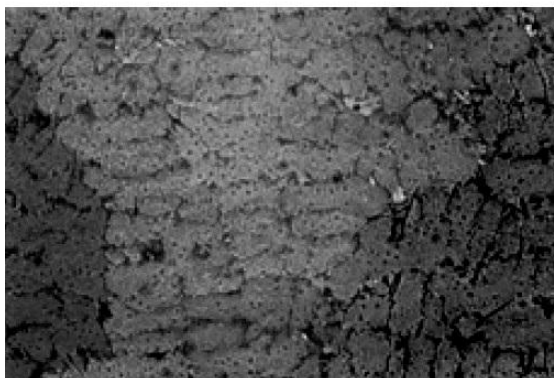
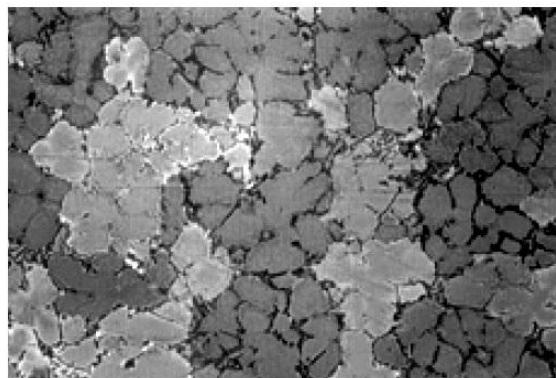
Očkování je metalurgická úprava kovu spočívající v přidání malého množství vhodně zvolené látky, která navýší počet krystalizačních zárodků. Větší počet zárodků vede ke zjemnění struktury, zvýšení vnitřní homogenity materiálu a k lepším mechanickým vlastnostem. Očkování se nejčastěji provádí přísadou malého množství přechodového kovu a jeho účinnost závisí převážně na materiálu, který očkujeme. Vzhledem k tomu, že očkování upravuje jen primární dendritickou fázi α , tak je nejvýhodnější ho provádět u výrazně podeutektických siluminů (tj. s nízkým obsahem křemíku; v praxi cca 5 – 7 % Si), jejichž převážnou část tvoří právě primární fáze [3, 6].

Teorií, které vysvětlují příznivý vliv očkování, je několik [6]:

- Teorie zakládající se na peritektické přeměně v soustavě hliník – přechodný kov.
- Teorie zakládající se na vzniku intermetalických sloučenin hliníku a přechodného kovu (nebo karbidu přechodného kovu).
- Teorie vycházející z elektronové stavby přechodných kovů (zjemňující účinek očkování je podle této teorie tím větší, čím méně má přechodný kov elektronů na d-dráze jeho atomů).

Očkovací prvky se do taveniny přidávají ve formě intermetalických sloučenin, které jsou obsaženy buď v očkovacích solích (např. K_2TiF_6 , KBF_4 ,...), nebo v předslitinách. Předslitiny se používají častěji, jelikož je jejich dávkování snazší a po jejich přidání stačí taveninu promíchat a nemusí se stahovat z hladiny produkty reakce mezi tabletou a taveninou. Titan se proto nejčastěji vnáší do taveniny pomocí předslitin typu AlTi (např. AlTi6), ve kterých je obsažena intermetalická sloučenina $TiAl_3$. Pokud se přidává samotný bór, tak se tak činí prostřednictvím předslitin typu AlB (např. AlB4), které obsahují intermetalickou sloučeninu AlB_2 . Běžnější je však očkování kombinací obou prvků, ke kterému používáme předslitiny typu AlTiB (např. AlTi5B1, AlTi5B0,2),

ve kterých jsou obsaženy účinné prvky Ti a B ve formě intermetalických sloučenin TiB_2 a $TiAl_3$. Oproti sloučeninám $TiAl_3$ a AlB_2 je sloučenina TiB_2 v tuhém roztoku hliníku nerozpustná, což má na dobu odeznívání očkovacího účinku příznivý efekt, který se částečně může zachovat i po přetavení [3, 6, 8].

Neočkováno**Očkováno pomocí 0,2% Ti**

Obr. 6 Vliv očkování na velikost zrna primární fáze [8].

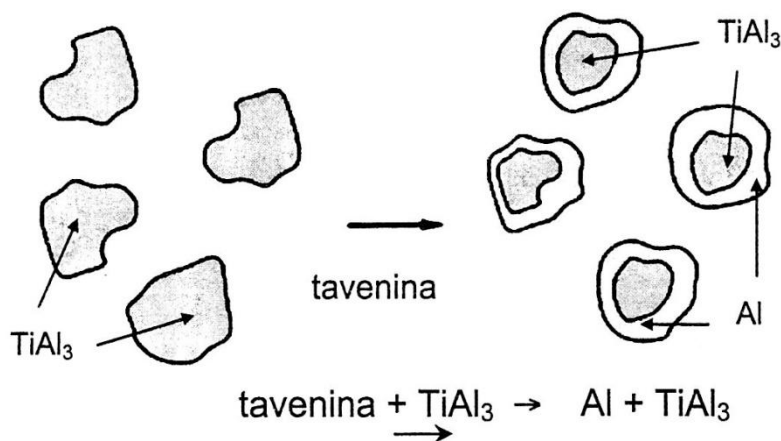
4.2.1 Vliv očkování na vlastnosti slitin Al-Si

Příznivé účinky očkování na mechanické i technologické vlastnosti jsou způsobeny hlavně zvýšením chemické a strukturní homogenity a snížením sklonu k segregacím jednotlivých prvků. Očkovaná slitina má také menší sklon k tvorbě soustředěných staženin, které jsou v ní nahrazeny rovnoměrně rozptýlenými mikrostaženinami a ředinami. Mezi další výhody patří [1, 8]:

- Snížení sklonu slitiny ke vzniku trhlin
- Zvýšení pevnosti a tažnosti
- Menší pórovitost
- Zvýšení těsnosti
- Lepší obrobiteľnosť
- Zlepšení kvality povrchu po anodické oxidaci
- Zvýšení mechanických vlastností po tepelném zpracování

4.2.2 Očkování titanem

Očkování samotným titanem není příliš účinné a je hodně závislé na obsahu titanu ve slitině před přidáním očkovadla. Principiálně je založeno na reakci intermetalické fáze $TiAl_3$ s roztaveným hliníkem při peritektické teplotě $665^\circ C$, jejímž produktem je primární fáze $\alpha(Al)$. Krystalky $TiAl_3$ mají velmi podobnou krystalickou mřížku jako hliník (kubickou plošně centrovanou), takže slouží výborně jako zárodky pro jeho růst. Vzhledem k tomu, že $TiAl_3$ je v hliníkové tavenině rozpustné, tak se po přidání předslitiny část $TiAl_3$ rozloží na Al a Ti. Pouze ty krystaly, které se rozpustit nestihnou, působí již při malém podchlazení jako krystalizační zárodky, na nichž začíná růst primární fáze [1, 6].



Obr. 7 Vznik primární fáze kolem částic $TiAl_3$ [1]

V souvislosti s faktem, že je fáze $TiAl_3$ v hliníku rozpustná, se výrazně projevuje vliv teploty očkování a délky výdrže na této teplotě. S prodlužující se délkou výdrže a rostoucí teplotou ubývá v tavenině nerozpuštěných částic $TiAl_3$. Zmírnění rychlého odeznívání očkovacího účinku, který obvykle trvá maximálně 30÷45 minut, můžeme dosáhnout použitím slitiny, která sama už obsahuje větší množství titanu. Proto je očkování samotným titanem vhodné jen pro slitiny, které mají přípustný velmi vysoký obsah titanu. Důležité je však nepřekročit peritektický obsah titanu v soustavě Al - Ti (což je 0,19% Ti), jinak dojde k vyloučení částic $TiAl_3$ ve formě destiček, které se nám na výbrusu zobrazí jako dlouhé jehlice [1, 2, 6].

Při očkování titanem se nejčastěji používají předslitiny, které obsahují do 5% Ti. Titan je v nich již vázán v intermetalické sloučenině $TiAl_3$ a jeho účinnost je závislá na disperzitě této fáze v předslitině (čím jemnější je vyloučení $TiAl_3$ v předslitině, tím jemnější bude výsledná struktura primární fáze). Pro úspěšné očkování je potřeba do taveniny přidat $0,02 \pm 0,1\%$ Ti [1].

4.2.3 Očkování bórem

Při použití bóru jako očkovacího prvku se autoři ve svých názorech rozcházejí. Někteří tvrdí, že se pomocí samotného bóru dosahuje nejlepšího zjemňujícího účinku [6]. Jiní jsou toho názoru, že částice AlB_2 , které bór spolu s hliníkem v tavenině vytváří, nejsou vůbec schopny samotné sloužit jako krystalizační zárodky pro primární fázi [1].

Podle zastánců teorie očkování samotným bórem fungují částice AlB_2 jako krystalizační zárodky α -fáze. Problém je však ve vnášení bóru do taveniny. Ten se totiž při použití předslitin typu AlB (např. AlB_4) dostává do taveniny ve formě hrubých částic, které se jen velmi pomalu rozpouští. Tento fakt může vést k segregaci fáze AlB_2 , což komplikuje určování správného množství bóru k úspěšnému očkování. Tento problém se dá řešit použitím předslitin typu SiB, které se v tavenině lépe rozpouští, a určení potřebného množství předslitiny je tak snazší. Očkování bórem není závislé na teplotě a době výdrže na ní [6].

Velká pozornost musí být podle této teorie věnována obsahu titanu. Ten totiž spolu s bórem reaguje za vzniku fáze TiB_2 , která má výrazně odlišnou krystalovou mřížku ve srovnání s hliníkem a nemůže tak pro něj sloužit jako krystalizační zárodek. Reakce bóru s titanem má za následek snížení obsahu bóru v tavenině a ten tak nemůže vytvářet částice AlB_2 . Krystalizace fáze AlB_2 sice nakonec proběhne, ale až při eutektické přeměně, což už je pro očkování pozdě, jelikož je už primární fáze utvořená. Tato skutečnost působí opět problémy při určování správného množství očkovadla (pro úspěšné očkování je potřeba dostat do taveniny cca 150ppm bóru, což odpovídá dávkování $0,2 \pm 0,4\%$ AlB_4) [6].

4.2.4 Očkování kombinací titanu a bóru

Očkováním předslitinami s obsahem Ti i B se dosahuje zkvalitnění očkovacího účinku. Všechny teorie se shodují, že je tento účinek lepší než při použití samotného titanu, ale jak už bylo popsáno výše, tak některé vyzdvihují očkování samotným bórem nad všechny ostatní metody [1, 6].

Bór vytváří společně s hliníkem a titanem intermetalické částice AlB_2 , TiB_2 a $(\text{Al, Ti})\text{B}_2$, které svou velikostí ($0,5\div 2\mu\text{m}$) zdaleka nedosahují rozměrů krystalů TiAl_3 . Proto mohou sloužit částicím TiAl_3 jako krystalizační zárodky a pomoci tak vytvořit ještě větší množství zárodků pro krystalizaci primární fáze [1]. Princip jakým na nich krystalizuje fáze TiAl_3 je založený na difuzi hliníku do sloučeniny TiB_2 a difuzi Ti z této slitiny do okolní taveniny. TiB_2 tvoří vlastně jádro primárního zrna, kolem něhož se nejdříve díky zmíněné difuzi utváří obal z TiAl_3 , který slouží jako zárodek pro následnou krystalizaci samotné hliníkové fáze α [1, 2].

Předslitiny většinou obsahují titan a bór v poměru 5:1 (v předslitině je obvykle 5% Ti a 1% B), přičemž všechen bór a část titanu je v nich vázána v sloučenině TiB_2 a zbytek titanu je obsažen ve fázi TiAl_3 . Jako krystalizační zárodky tak působí nejen částice TiB_2 podle výše popsaného principu, ale také nerozpuštěné krystaly fáze TiAl_3 podobně jako při očkování samostatným titanem. U předslitin typu AlTiB je možno dosáhnout výrazného zjemňujícího účinku přidáním $0,02\div 0,05\%$ AlTiB, což odpovídá cca 0,01% Ti a 0,003% B. Při zvyšování obsahu AlTiB do 0,1% (někde se uvádí i 0,2% [7]) dochází už jen k malému zlepšení účinku a nad tuto hodnotu už nemá přidávání předslitiny žádný další pozitivní vliv na zjemnění primárního zrna. Při přeočkování má negativní vliv hlavně bór, který při koncentracích nad 0,004% začíná segregovat a vytvářet shluky tvrdých boridů, což může působit problémy při obrábění a také se tím ve formě nárůstů zanáší kelímek [1, 6].

V praxi by se měla tavenina nechat na očkovací teplotě (ta je u siluminů shodná s lící teplotou) 5 až 10 minut, aby se stačilo vytvořit dostatečné množství zárodků. Očkovací teplota by neměla být vyšší než cca 750°C, při jejímž překročení dochází ke vzniku oblastí s vysokou koncentrací TiB_2 , což vede ke zhrubnutí struktury. S rostoucím obsahem křemíku také dochází k poklesu účinku očkování, a proto je u slitin, jejichž složení se blíží eutektickému, nutné dávkovat větší množství předslitiny. Velký vliv na účinek očkování má také titan obsažený ve slitině před očkováním. Optimální je obsah titanu 0,1÷0,2%, protože po přidání předslitiny se celkový obsah titanu ve slitině přiblíží peritektické koncentraci (0,19% Ti). Díky tomu se v tavenině rozpustí daleko méně částic $TiAl_3$, které se do taveniny vnesly v očkovací předslitině spolu s částicemi TiB_2 , a očkovací účinek se tak posílí. Odezdnívání očkovacího účinku je pozvolnější než při použití samotného titanu, v praxi můžeme pokles sledovat až po 30 minutách (to platí u slitin s vysokým obsahem křemíku – např. AISi9Cu3, AISi11, ...) [6].

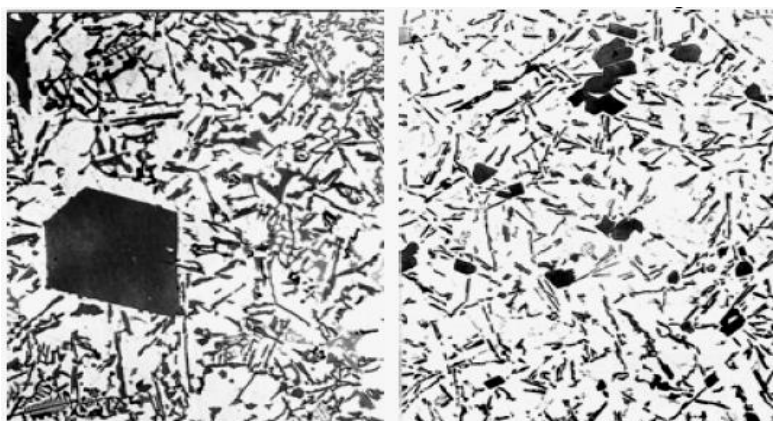
4.2.5 Očkování jinými prvky

Vedle klasického očkování titanem nebo kombinací titanu a bóru se vyskytuje několik dalších prvků, které se používají k očkování nebo mají výrazný očkovací účinek [2, 6, 8, 9, 10, 11].

Fosfor

- používá se jen u nadeutektických slitin Al-Si pro zjemnění primárního křemíku (autoři se neshodují na tom, zda je fosfor očkovadlem nebo by šel spíše zařadit mezi modifikační prvky vzhledem k tomu, že ovlivňuje křemík, byť ne ten eutektický)
- vnáší se do taveniny ve formě očkovací soli (např. PCl_5), či ve formě předslitin CuP_{10} nebo pomocí slitiny Ni-P (lze také použít červený fosfor)
- spolu s hliníkem vytváří fosfid hlinitý (AIP) s vysokým bodem tavení, který slouží jako zárodek při krystalizaci primárního křemíku

- podobně jako antimon výrazně tlumí modifikační účinek sodíku a stroncia (např. při vzájemné modifikaci Na a P vzniká Na_3P a nedochází tak k modifikaci ani primárního ani eutektického křemíku)
- tento problém se v praxi řeší dvoustupňovou modifikací (nejprve se do slitiny přidá fosfor a při nižší teplotě sodík), což vede k jemnému vyloučení primárního křemíku a ke změně morfologie eutektického křemíku



Obr. 8 Struktura nadeutektického siluminu před (vlevo) a po přidání fosforu [8].

Zirkon

- má očkovací účinek v rozsahu 0,05 ÷ 0,15 % Zr
- pokud je ve slitině hodně zirkonu a použije se očkování pomocí titanu nebo kombinace titanu a bóru, tak dojde ke zhrubnutí zrna, jelikož se jejich očkovací účinek navzájem vyruší

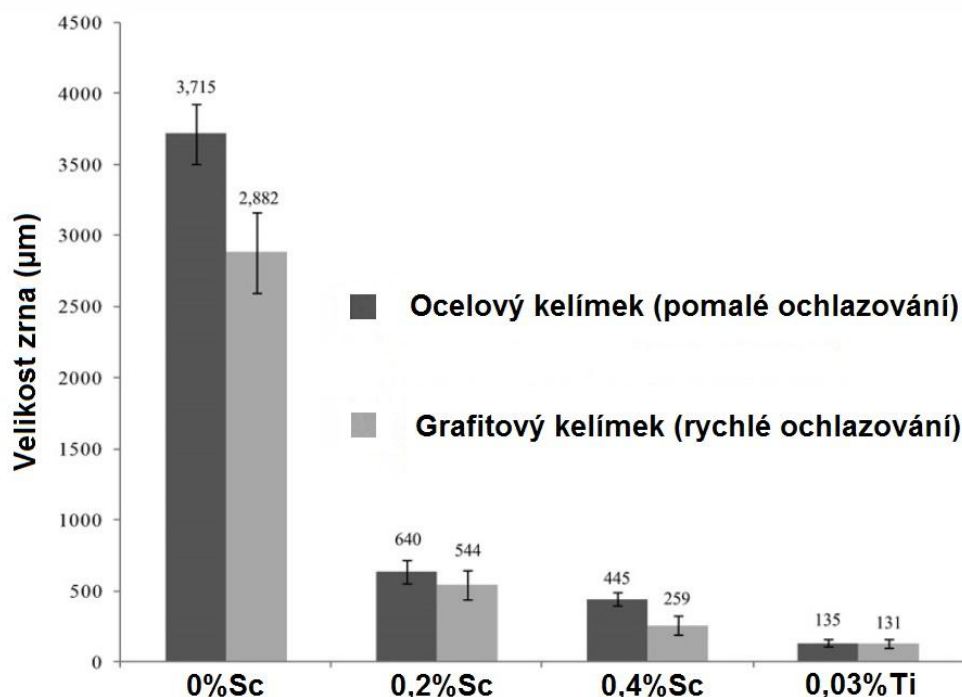
Vanad

- přidáním vanadu v rozmezí 0,05 ÷ 0,15 % se změní kulminární dendritická struktura na buněčnou rovnoosou
- navíc vanad zmírňuje negativní účinek fází obsahující Fe, čímž výrazně přispívá ke zvýšení mechanických vlastností

Skandium

- zjemňující účinek skandia je výrazně nižší než u klasických očkovačů s titanem nebo s kombinací titanu a bóru (proto je ho třeba dávkovat až 10x více pro dosažení srovnatelného účinku)

- výhodou skandia je jeho schopnost zjemňovat strukturu primárního zrna a zároveň modifikovat eutektikum, což je jedinečná vlastnost, která nebyla zjištěna u žádného jiného prvku
- v běžné slévárenské slitině hliníku utváří velké množství různých komplexních sloučenin spolu s Si, Mg a Fe, z nichž převážná většina není schopna sloužit jako krystalizační zárodky, proto je vhodné spíše pro očkování slitin hliníku určených ke tváření (obsahují daleko menší množství příměsových prvků)



Obr. 9 Srovnání velikosti zrn α -fáze při očkování skandiem (poslední vzorek je očkován titanem pro srovnání) [9].

Existují však i další prvky, u kterých byl zjištěn alespoň slabý očkovací účinek. Řadí se mezi ně např. niob, molybden, chróm, kobalt či nikl. Zmíněné prvky však nejsou v praxi pro očkování použitelné a podrobněji se jimi tedy tato práce zabývat nebude [2].

4.3 Krystalizace eutektika

Eutektikum je u siluminů složeno ze dvou fází, z tuhého roztoku Al-Si a čistého křemíku. Zbytek tekuté fáze, která nestihla ztuhnout nad eutektickou teplotou (577°C), začne při dalších ochlazování krystalizovat jako eutektikum. Jelikož v tuto dobu je už primární dendritická fáze ztuhlá, tak eutektikum se utváří v mezerách mezi jejími zrny [1, 3].

Křemík v eutektiku vytváří krystaly, jejich velikost se pohybuje v rozmezí několika mikrometrů až milimetrů a to podle toho jaké je chemické složení slitiny. K vlastní krystalizaci využívá heterogenních zárodků založených na bázi fosforu. Fosfor není třeba do slitiny přidávat, neboť se dostane do taveniny z vsázkových surovin, z vyzdívek pecí a z rafinačních solí a to v dostatečném množství (řádově v jednotkách ppm), aby mohl vykonávat tuto funkci zárodků. Právě v závislosti na obsahu fosforu (a modifikačních prvků) se eutektikum může vyskytovat ve třech základních morfologiích [1, 3]:

Zrnité eutektikum

- vzniká při koncentracích 5-10 ppm fosforu (klasická čistota slitiny)
- na výbrusu má tvar větších ostrohranných lamelárních zrn
- jeho krystalizace je energeticky nenáročná a není třeba velkého přechlazení (1÷2 °C)

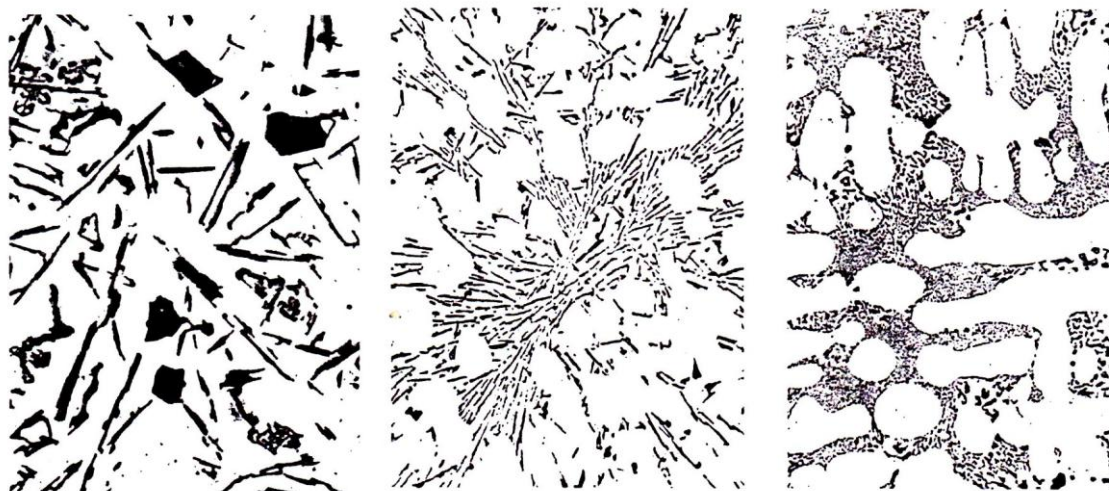
Lamelární eutektikum

- vzniká pouze ve velmi čistých slitinách (obsah fosforu pod 1÷2 ppm)
- na výbrusu jej lze rozeznat jako lamely se snahou krystalizace v rovnoběžných rovinách vůči sobě
- vzhledem k uspořádanější morfologii je nutné většího podchlazení
- jeho vznik podporuje antimon

Modifikované eutektikum

- vzniká ve slitině za pomoci modifikátorů (hlavně sodíku a stroncia)

- morfologicky se jedná o systém drobných tyčinek, které jsou pak na výbrusu rozpoznatelné jako seskupení teček v prostorech mezi dendrity
- slitiny s tímto typem eutektika mají zvýšené mechanické hodnoty (zvláště tažnost)



zrnité

lamelární

modifikované

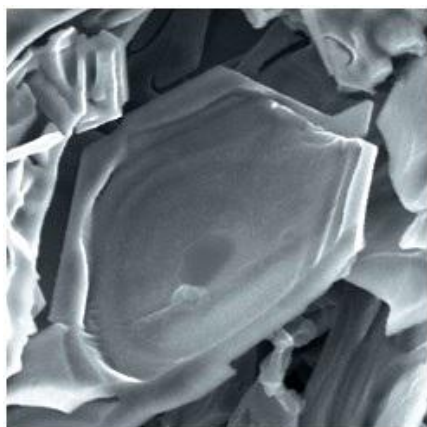
Obr. 10 Struktura různých typů eutektika v siluminech (bíle Al, černě Si) [1].

4.4 Modifikace slitin Al-Si

Modifikace je velmi účinným nástrojem pro zjemňování struktur a s tím spojené zlepšení mechanických vlastností slévarenských slitin hliníku. Modifikace je proces, při kterém vnášíme do taveniny prvky ovlivňující morfologii eutektika tak, aby její tvar působil pozitivně (tj. aby eutektický křemík netvořil ostré hrubozrnné útvary, které mohou sloužit jako koncentrátoři napětí). Nejčastějšími prvky, které jsou užívány k ovlivnění morfologie eutektického křemíku, jsou sodík, stroncium a antimon [3].

Pokud nejsou slitiny Al-Si modifikovány, tak se v nich vylučuje eutektický křemík ve tvaru hexagonálních desek (obr. 11), které vytvářejí v rámci jedné eutektické buňky prostorový skelet se společným krystalizačním centrem. Růst

těchto deskových krystalů začíná dvojčatěním v místě tupého úhlu roviny $\langle 111 \rangle$ a pokračuje dále hlavně ve směru $\langle 211 \rangle$ při zachování tupého úhlu [6].



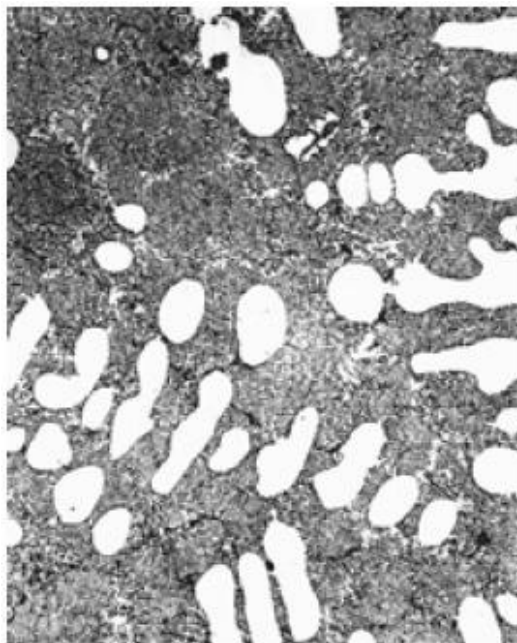
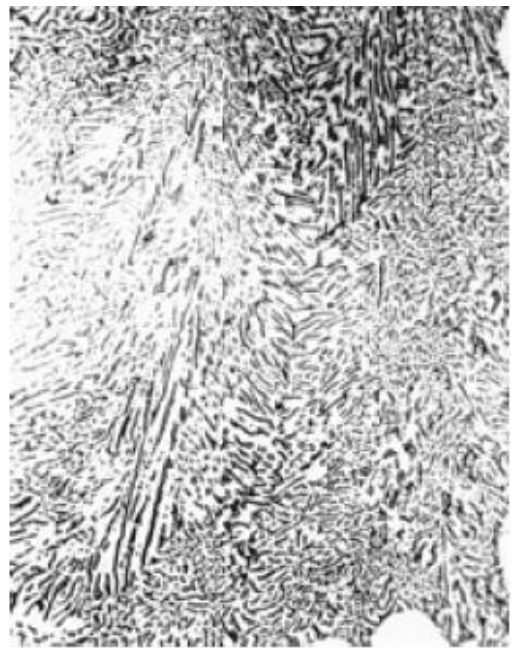
Obr. 11 Hexagonální deska eutektického křemíku v nemodifikované slitině [6].



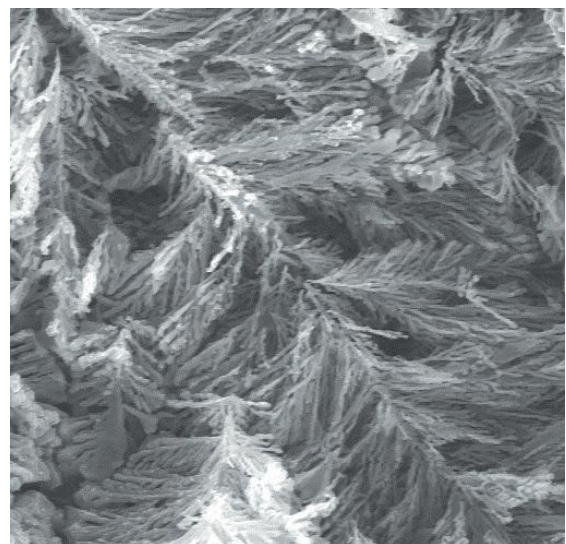
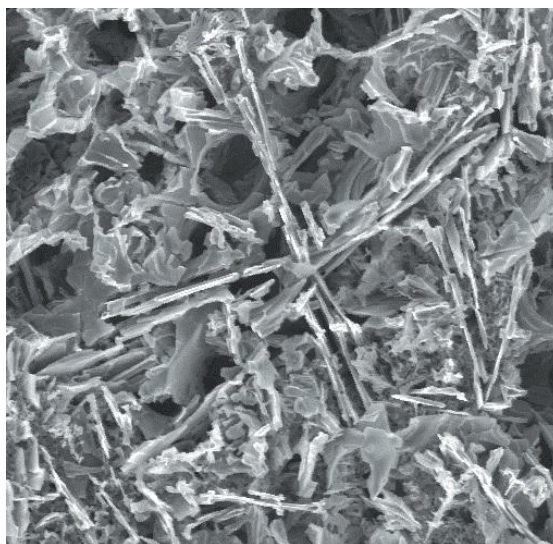
Obr. 12 Růstový model eutektického křemíku znázorňující přednostní růst ve směru $\langle 211 \rangle$ [6].

Modifikace je prospěšná hlavně u materiálů, které mají velký obsah eutektika, jelikož na primární fázi nemá modifikace žádný vliv. Navíc ani u modifikovaných slitin nepřestává platit, že jemnozrnnost struktury je závislá na rychlosti tuhnutí. Efekt modifikace je proto srovnatelný pouze u odlitků, které tuhly za stejných ochlazovacích podmínek. Proto když přihlédneme ke specifikům různých technologií, tak můžeme říct, že např. u tlakového lití není modifikace nutná. Požadovaná jemnozrnná struktura eutektika je zajištěna velkým teplotním gradientem mezi odlitkem a ocelovou formou [1, 3].

Modifikace zvyšuje hodnoty téměř všech mechanických vlastností siluminů (R_m , A a houževnatosti). Princip, kterým je tohoto dosaženo, spočívá ve změně tvaru eutektického křemíku (viz obr. 14). Z hrubých destiček se pomocí modifikačních prvků utváří velmi jemná síť trubiček, která má výrazný pozitivní vliv na mikromechanismus porušení slitiny při zatěžování [2, 6].

**Zvětšení: 200x****Zvětšení: 800x**

Obr. 13 Modifikované eutektikum podeutektického siluminu [8].



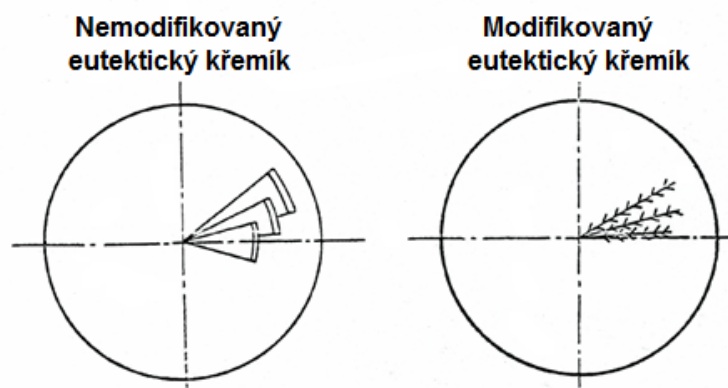
Obr. 14 Prostorový tvar eutektického křemíku, hluboce leptáno leptadlem Aachen, REM, vějířovitá orientace desek křemíku v nemodifikované slitině (vlevo) a jemná křemíková vlákna či tyčinky ve slitině modifikované [6].

Princip přeměny eutektického křemíku z destiček na tyčinky ještě není zcela uspokojivě vysvětlen. Existuje několik teorií vysvětlujících princip funkce modifikačního prvku, které lze zjednodušeně rozdělit do dvou skupin [1, 2, 6]:

1. Teorie, které se zakládají na omezování růstu eutektického křemíku z důvodu adsorpce povrchově aktivního prvku. Modifikační prvky mají nízký rozdělovací koeficient, proto jsou vytlačovány z tuhajícího hliníku před frontu tuhnutí. Tam se adsorbují na povrchu rostoucích krystalů eutektického křemíku (který by normálně předbíhal růst eutektického hliníku) a zabraňují přísunu dalšího stavebního materiálu (tj. křemíku) z taveniny. Blokují tak růst křemíku ve směru $\langle 211 \rangle$ a přispívají k dvojčatění útvarů křemíku.
2. Teorie, které tvrdí, že se přísadou modifikačního prvku vytvoří takové podmínky, které potlačují nukleaci křemíku při rovnovážné teplotě eutektické přeměny.

Bez ohledu na pravdivost těchto teorií, lze na základě empirických znalostí konstatovat několik skutečností, které jsou pro praxi důležité [2]:

- Přísadou malého množství (0,001 až 0,1%) povrchově aktivního prvku dojde ke kvalitativní změně tvaru eutektického křemíku.
- Modifikovaný křemík roste stejně jako nemodifikovaný z jednoho centra a utváří v rámci jedné eutektické buňky spojitou fázi.



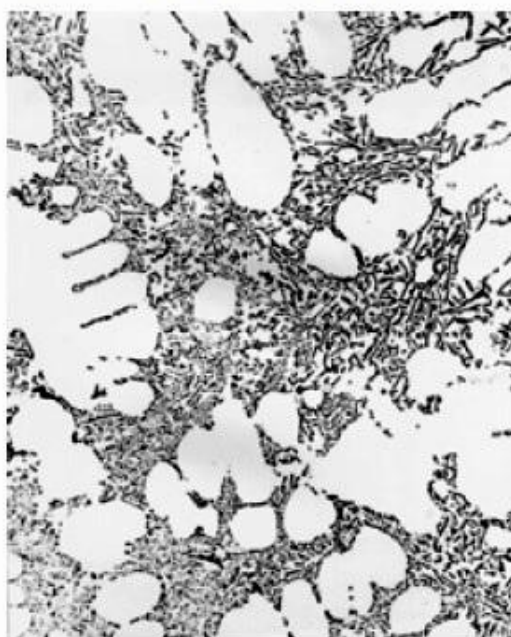
Obr. 15 Schematické znázornění růstového modelu eutektického křemíku [6].

- Příklad modifikačního prvku nemá vliv na počet eutektických buněk (za předpokladu stejných ochlazovacích podmínek).
- Modifikační prvek neovlivňuje začátek krystalizace primární fáze α - Al.
- Modifikace zpožďuje začátek krystalizace eutektika a posouvá eutektickou koncentraci k vyšším hodnotám (např. sodík posouvá eutektickou teplotu z 577°C na 569°C a mění eutektickou koncentraci z 11,7%Si až na cca 14%Si).

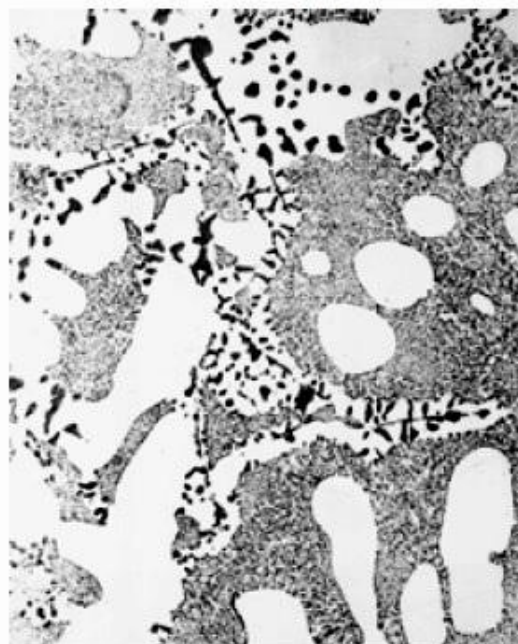
Efekt modifikace je velkou měrou závislý na obsahu fosforu ve slitině, protože ruší modifikační účinek. Kritický obsah fosforu závisí převážně na rychlosti ochlazování, z čehož vyplývá, že při jednom obsahu fosforu se v tlustších stěnách odlitku mohou objevit oblasti s nemodifikovaným křemíkem, zatímco tenké stěny jsou dobře modifikovány. V siluminech s běžnou technickou čistotou se většinou fosfor pohybuje v dostatečně nízkých koncentracích (0,0012 až 0,0015%), ale je třeba si dát pozor zvláště při dolegování křemíku, který průměrně obsahuje 0,012% fosforu. Nebezpečí zvýšení obsahu fosforu nad limitní hodnoty hrozí také při tavení hliníku v litinových kelímcích a rovněž při sestavování vsázky z moc velkého procenta vratného materiálu, jelikož při přetavování slitiny nedochází k propalu fosforu, který tak ve vratném materiálu zůstává [2].

Pokud slitina obsahuje větší množství fosforu, tak musíme pro úspěšnou modifikaci zvýšit množství modifikačních prvků. Každý z nich však má také svou mezní hranici, po jejímž překročení dochází k tzv. „přemodifikování“ slitiny (např. u sodíku je to obsah nad 180÷220 ppm). Typickým znakem přemodifikované struktury jsou hrubé útvary křemíku, které se vylučují na hranicích zrn. Přemodifikování slitiny má neblahé důsledky na její mechanické vlastnosti (zejména na tažnost) [1].

Částečně modifikovaná struktura

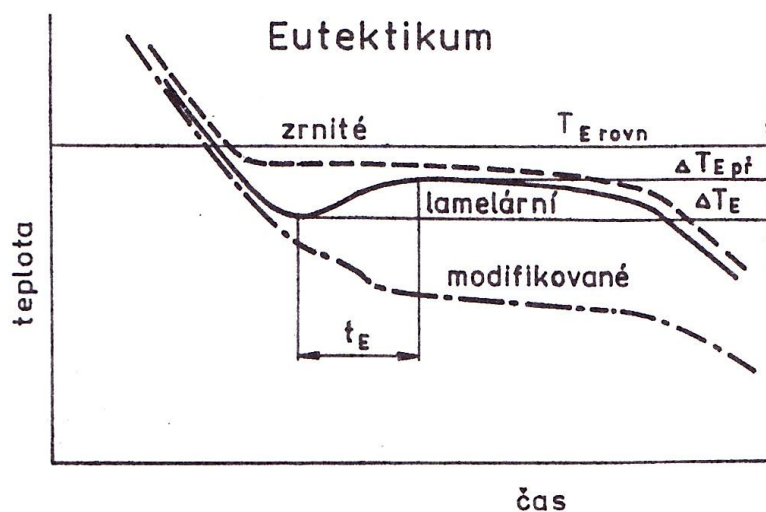


Přemodifikovaná struktura



Obr. 16 Nesprávně modifikované struktury podeutektického siluminu [8].

Kontrolu účinnosti modifikace lze provádět několika způsoby. Nejjednodušším z nich je chemický rozbor na spektrometru, který nám podá informaci o obsahu modifikačního prvku. Nicméně o úspěšnosti modifikace rozhoduje především dosažená struktura eutektika, tudíž samotný obsah modifikačního prvku ještě nemusí svědčit o dobré modifikaci. Nejlepší zhodnocení eutektické struktury poskytuje pozorování metalografických výbrusů, to je však velmi náročné a zdlouhavé, proto se jako rychlá provozní zkouška využívá pozorování křivky chladnutí získané z termické analýzy. Stanoví se křivka chladnutí pro nemodifikovanou slitinu a s tou se pak srovnávají výsledky z termické analýzy. Podle tohoto srovnání se určuje, do jaké míry je eutektikum modifikováno. Zrnité eutektikum se utváří při podchlazení o 1 až 2 °C pod rovnovážnou eutektickou teplotu při minimální rekalescenci. Při podchlazení o 2 až 4 °C vzniká lamelární eutektikum s výraznější rekalescencí. A pokud je eutektikum modifikované sodíkem, tak se eutektická teplota sníží až o 10 °C (u modifikace stronciem je pokles nižší) [1].



Obr. 17 Křivky chladnutí v oblasti eutektické teploty v závislosti na typu eutektiku [1].

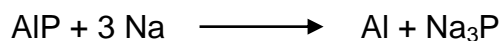
4.4.1 Vliv modifikace na vlastnosti slitin Al-Si

Význam modifikace se výrazně odvíjí od rychlosti ochlazování. Na tlustostěnné odlitky lité do pískových forem bude jeho efekt nejvýraznější, ale oproti tomu např. u tlakového lití tenkostěnných odlitků je vliv modifikace téměř nezatelný. Zjemnění eutektika má pozitivní vliv většinu mechanických a některých technologických vlastností. Jeho výhody a nevýhody jsou tyto [1]:

- Zvýšení indexu kvality slitiny
- Výrazné zvýšení tažnosti (zvláště v kombinaci s tepelným zpracováním)
- Mírné zvýšení pevnosti R_m (u pomalu tuhoucích odlitků spíše mírné snížení)
- Zvýšení houževnatosti a rázové pevnosti
- Snížení sklonu ke vzniku trhlin
- Snížení sklonu ke vzniku soustředěných staženin
- Částečné potlačení negativního vlivu mikroporozity
- Zhoršení vnitřní homogenity (zvláště výrazné u pomalu tuhoucích odlitků)
- Mírné zhoršení zabíhavosti

4.4.2 Modifikace sodíkem

Sodík modifikuje taveninu tak, že napřed neutralizuje zárodky AIP tím, že je naváže do krystalizačně neaktivních sloučenin dle rovnice [1]:



Sodík je prvek s nejsilnějším modifikačním účinkem. Jeho použití je vhodné i pro pomalu tuhnoucí odlitky, pro které by byla modifikace jinými prvky nedostatečně účinná. Pro úspěšnou modifikaci je potřeba, aby v tavenině bylo obsaženo 50÷100 ppm tohoto prvku. Potřebný obsah se odvíjí od množství eutektika ve slitině, tloušťky odlitku a rychlosti ochlazování. Čím více je ve slitině eutektika, čím má odlitek silnější stěny a čím je jeho ochlazování pomalejší, tím se musí přidávat více sodíku. Využití sodíku je kvůli jeho reaktivnosti bohužel velmi nízké (10÷20%). Po přidání do taveniny dochází k bouřlivé reakci, doprovázené masivním odpařováním sodíku. S rostoucí teplotou taveniny se navíc využití sodíku ještě snižuje [1, 3].

Náběh modifikačního účinku je obvykle velmi rychlý (1÷2 min) právě díky vysoké reaktivnosti sodíku, která má ale na druhou stranu velmi negativní vliv na rychlost odeznívání efektu modifikace. Sodík se rychle odpařuje z hladiny a jeho obsah v tavenině se tak snižuje, což časem vede k navrácení taveniny do stavu před modifikací. Délku účinné modifikace ovlivňuje celá řada faktorů (např. teplota kovu, poměr povrchu hladiny k objemu taveniny, intenzita míchání taveniny, ...), ale obvykle můžeme počítat s délkou účinku cca 15÷20 minut (maximálně 30). Pro dloužení účinku je možné použít speciální tablety s pomalým rozpouštěním. Tyto tablety mají navíc takovou hustotu, že se v hliníku vznášejí a tak rovnoměrně nahrazují ztráty sodíku [1, 3].

Důležitou zásadou u modifikace sodíkem je pořadí jednotlivých metalurgických zásahů do taveniny. Modifikace se musí vždy provádět až po rafinaci, jelikož sodík má vysokou afinitu k chlóru a flóru, které jsou obsažené v rafinačních solích, a vytváří s nimi modifikačně neaktivní sloučeniny. To samé platí pro odplynění, pokud je prováděno přípravky na bázi chlóru či flóru [8].

Modifikační přípravky obsahující sodík jsou různých druhů [1, 8].

Kovový sodík

- používá se ve vakuovaných patronách (obal z Al plechu) z důvodů vysoké reaktivnosti, patrony se zvonem ponoří ke dnu a drží se tam až do konce modifikační reakce
- do taveniny nevnáší žádný cizí prvek
- dávkování: $0,05 \div 0,1$ %

Modifikační soli

- směs chloridů a fluoridů ($\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{NaF}$)
- dodávány v prášku či tabletách – ponoří se zvonem ke dnu, nechají se působit, po skončení reakce se lázeň zamíchá a stáhnou se produkty reakce, které vyplavaly na hladinu (tavenina je připravena k lití po $5 \div 10$ minutách)
- dávkování: $0,8 \div 1,0$ %

Exotermické modifikační tablety

- dnes jsou nejpoužívanější
- využívají exotermický efekt způsobený hořením Mg třísek (sodík se z tablet uvolňuje ve formě par)
- vysoké využití sodíku (cca 30%)
- dobrá reprodukovatelnost modifikace
- dávkování: Lití do kokil - $0,02 \div 0,12$ %
Lití do písku - $0,1 \div 0,2$ %

Nevýhoda modifikace sodíkem spočívá ve zvýšení stupně naplynění taveniny, zvýšení sklonu k oxidaci a rozšíření intervalu tuhnutí slitiny, což zvětšuje její sklon k tvorbě rozptýlených mikrostaženin. Nepříznivě též působí na zabíhavost. Všechny tyto nevýhody sodíku vedly k hledání jiného vhodného prvku, který by mohl sodík při modifikaci nahradit. V současnosti se nejčastěji místo sodíku používá stroncium [1, 2, 8].

4.4.3 Modifikace stronciem

Stroncium má menší účinnost modifikace než sodík, je ale daleko méně reaktivní, proto poskytuje daleko delší modifikační účinek při vysokém a stabilním využití [1].

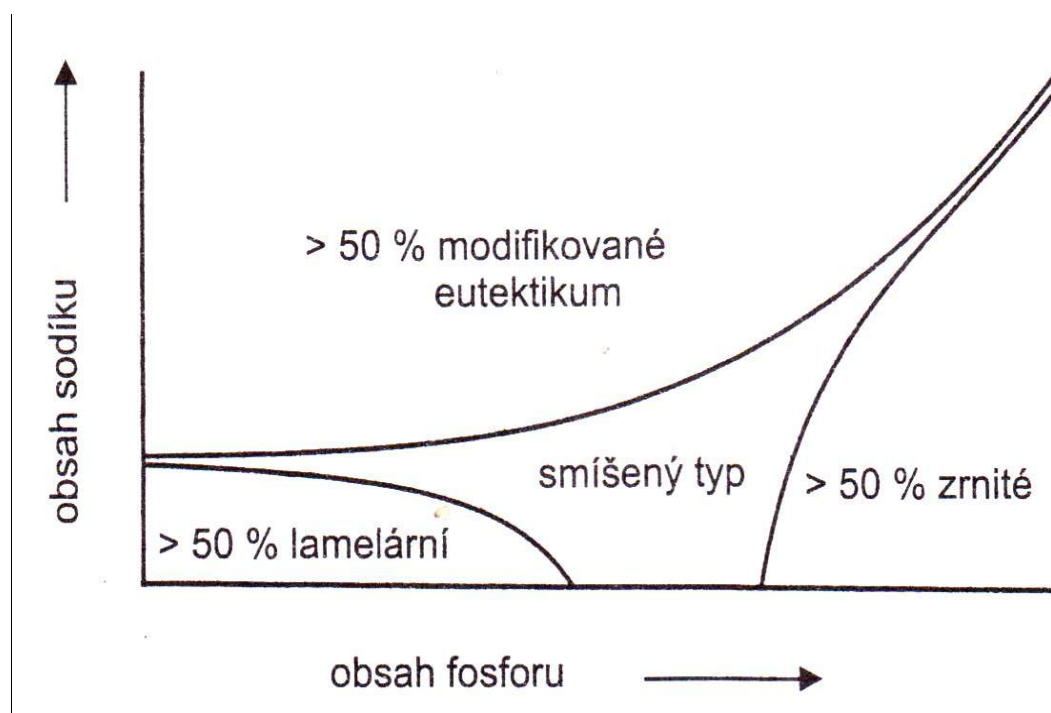
Do taveniny se vnáší nejčastěji ve formě předslitiny s hliníkem (s obsahem Sr obvykle 3,5÷10%, výjimečně se užívá předslitin s obsahem Sr až 90% pro slitiny s nízkou licí teplotou, jelikož s klesající teplotou taveniny se stroncium rozpouští hůře a trvalo by velmi dlouho než by se z klasické předslitiny dosáhlo požadovaného obsahu Sr v tavenině). Předslitiny obsahují stroncium ve formě částic $SrAl_4$, které se v tavenině rozpadají a reagují s křemíkem za vzniku Al_2Si_2Sr . Tato sloučenina se dále rozkládá a uvolňuje se z ní Sr v čisté podobě, které, v souladu s teorií o povrchově aktivních modifikačních prvcích, upravuje strukturu eutektického křemíku do příznivého tvaru tenkých trubiček [1, 6].

Náběh modifikačního účinku je podstatně pomalejší než při užití přípravků se sodíkem („inkubační perioda“ trvá cca 5÷10 min, ale efekt modifikace se i poté dalších několik desítek minut stále zlepšuje). Pro urychlení je výhodné, když dochází k pohybu taveniny (např. indukčním mícháním nebo občasným mechanickým promícháním). Odeznívání je naopak velmi pomalé a dochází k němu spíše oxidací než vypařováním z hladiny (jak je tomu u sodíku). Uvádí se, že dostatečný modifikační účinek má stroncium v tavenině běžně 3 až 6 hodin a částečně vydrží ve slitině i po přetavení (někdy se dodávají housky už v modifikovaném stavu pomocí stroncia). Pokud je navíc do taveniny přidá beryllium (v obsahu od 0,05÷0,2 %), tak se účinek modifikace prodlouží až na 10 hodin [1, 3, 6].

Dávkování stroncia se odvíjí od odlévané slitiny. Nejčastěji se Sr používá u podeutektických siluminů, u kterých k dosažení dobře modifikovaného eutektika stačí obvykle 150÷200 ppm Sr. Při modifikaci eutektických slitin je potřeba zvýšit koncentraci Sr v tavenině až na 400 ppm. I při takových obsazích je však účinek stroncia slabší než účinek sodíku, a proto se hodí jen pro tenkostěnné odlitky nebo při lití do kovových forem. U tlustostěnných odlitků, u odlitků litých do písku, nebo při kombinaci těchto nepříznivých „faktorů“, je

nutné použít sodík anebo je možné použít oba tyto prvky, jelikož kombinace modifikace stronciem s modifikací sodíkem nečiní žádné obtíže [1, 8].

Stroncium je stejně jako sodík hodně citlivé na obsah nečistot v tavenině. Nejhorší vliv na modifikaci stronciem má stejně jako u modifikace sodíkem fosfor, který její účinek ruší už při obsahu několika desítek ppm, což při snaze zachovat modifikovanou strukturu vede k výraznému zvyšování spotřeby modifikačních přípravků. Navíc je stejně jako u sodíku důležité, aby nejprve proběhla rafinace a odplynění taveniny, jinak by stroncium zreagovalo s chlórem a flórem za vzniku neaktivních sloučenin (např. SrCl_2) [1].



Obr. 18 Závislost struktury eutektika na obsahu P a Na (obdobně pro Sr) [1].

4.4.4 Modifikace antimonem

Antimon (Sb) je dalším průmyslově používaným modifikátorem. Princip jeho účinku se podstatně liší od předešlých prvků. Modifikace antimonem totiž není modifikace v pravém slova smyslu, protože působením Sb vzniká pouze struktura s jemným, lamelárním křemíkem. Jeho největší výhodou tak zůstává fakt, že tento „modifikační“ účinek je trvalý, a proto se do siluminů přidává už v hutích v množství $0,1\pm 0,3\%$, což zjednodušuje práci slévárnám, které se rozhodnou vyrábět ze siluminů s Sb. Jeho účinek se nezruší ani při čištění taveniny pomocí přípravků s obsahem chlóru [1, 3, 6, 12].

Nevýhodou použití antimonu je tlumení vlivu stroncia a sodíku na strukturu eutektika, jejich účinky se navzájem vyruší. Antimon s nimi zreaguje za vzniku krystalizačně neaktivních sloučenin (např. Na_3Sb_2 při reakci se sodíkem). Nebezpečí této vzájemné kontaminace je velmi reálné, pokud slévárna využívá současně Sb i Na (či Sr), proto se tato kombinace zásadně nedoporučuje. V ČR se z tohoto důvodu antimon k modifikaci eutektika prakticky v žádné slévárně nepoužívá, ale např. ve Francii je tento prvek k modifikaci používán docela běžně [1, 12].

4.4.5 Modifikace jinými prvky

Modifikační účinek na slitiny Al-Si má vedle běžně používaných modifikátorů také několik dalších prvků [3, 6, 8, 12]:

Telur

- v množství $0,04\pm 0,4\%$ má trvalý modifikační účinek
- nehodí se pro slitiny s obsahem křemíku vyšším než 13%, jelikož u nich už nedochází přísadou teluru k růstu mechanických vlastností

Barium

- má velice podobný účinek jako stroncium
- lze jej také stejně jako stroncium stabilizovat přísadou malého množství beryllia a prodloužit tak modifikační účinek

Vápník

- má modifikační účinek při obsahu cca 0,02%, ale působí negativně v tavenině modifikované Na či Sr (způsobuje vznik hrubých částic eutektického křemíku, struktura pak vypadá jako přemodifikovaná), proto se doporučuje obsah Ca max. 0.001 %.

Skandium

- není ve slévárenském provozu používáno, ale bylo ověřeno, že má při obsahu několika desetin procent modifikační i očkující účinek, což nebylo zjištěno u žádného jiného prvku

Síra

- pro příznivý efekt na eutektikum by neměla překročit obsah 0,01%

Kombinace více prvků

Kombinovaný účinek více prvků jako (Na, Sr, P, Ca, ...) není ještě dostatečně důkladně prozkoumán, nicméně z výsledků několika prací, které se tímto tématem zabývaly, zatím vyplývá, že při modifikaci pomocí Na či Sr je potřeba udržet obsahy P a Ca pod hranicí 10 ppm, jinak hrozí přemodifikování struktury a s ním spojený pokles mechanických vlastností (zvláště tažnosti).

5 EXPERIMENT

Experiment se snaží ověřit účinky očkovaní (Ti a B) a modifikace (Na a Sr) na třech typech podeutektických slitin (AlSi10Mg(a), AlSi8Cu3 a AlSi7Mg0,3). Do výzkumu byl zahrnut i materiál formy, resp. rychlost ochlazování, jelikož polovina vzorků byla odlita do pískových forem pojených bentonitem a druhá polovina do litinové kokily.

5.1 Výroba zkušebních vzorků

Zkušební vzorky byly vyrobeny ve spolupráci s firmou Aluminium Group, a.s. ve Sloupě. Celkem bylo odlito 159 dobrých vzorků z 3 typů slitin, o jejichž vlastnosti měla zmíněná slévárna největší zájem, protože je nejčastěji používá. Vzhledem k tomu, že slévárna Aluminium Group se zabývá 3 technologiemi lití (gravitační lití do kokil s kovovými jádry, gravitační lití do pískových forem, nízkotlaké lití do kokil s kovovými i pískovými jádry), tak si chtěla prosadit otestování zkoumaného efektu očkovaní a modifikace na všech těchto technologiích. Nicméně po dalších diskuzích s vedením firmy byla vyloučena technologie nízkotlakého lití jako nerealizovatelná pro navrhovaný průběh experimentu. Ten se tak uskutečnil pouze na gravitačním lití do kokil a do pískových forem. Díky tomu, že se pokus uskutečnil na těchto dvou technologiích, mohl být zohledněn vliv rychlosti ochlazování na očkovaní a modifikaci.

5.1.1 Plán výroby zkušebních vzorků

Plán výroby vzorků byl sestaven tak, aby ho bylo možno kompletně realizovat za jeden den, který byl k pokusu vyhrazen. Sestavování plánu bylo nejvíce inspirováno informacemi ohledně očkovaní a modifikace, zjištěnými z publikace Metalurgie neželezných slitin od pana Doc. Ing. Jaromíra Roučky, CSc. Plán výroby vzorků počítal se zhotovením celkem 180 vzorků, z čehož mělo být 120 odlito jako zkušební tyčinky do stroje pro měření pevnosti v tahu a zbylých 60 vzorků mělo představovat typické odlitky (pro dané technologie)

odlévané ve slévárně Aluminium Group. Tyto vzorky měly sloužit ke zjištění tvrdosti a měly z nich být vytvořeny metalografické výbrusy.

Plánovaný postup výroby zkušebních vzorků

Čas [hod]	Operace	Série vzorků
3:00	Zapnutí pecí a zahájení tavení housek. Po postupném natavení, byly všechny zkoumané materiály přelity do přiřazených udržovacích pecí	-
6:30	Rafinace a odplynění	-
6:50	Odlévání první série vzorků	1.
7:00	Očkování pomocí Ti a B	-
7:05	Odlévání druhé série vzorků	2.
7:35	Odlévání třetí série vzorků	3.
8:05	Odlévání čtvrté série vzorků	4.
8:15	Modifikace pomocí Na	-
8:20	Odlévání páté série vzorků	5.
8:35	Odlévání šesté série vzorků	6.
8:50	Odlévání sedmé série vzorků	7.
9:20	Odlévání osmé série vzorků	8.
9:30	Modifikace pomocí Sr	-
9:40	Odlévání deváté série vzorků	9.
9:50	Přidání přípravku Mikro 100	-
10:00	Odlévání desáté série vzorků	10.

Tab. 7 Plánovaný postup výroby vzorků, který představuje časový plán pro výrobu vzorků z jednoho materiálu. Vzhledem k tomu, že byly testovány 3 materiály, tak jejich časové plány byly obdobné pouze celkově posunuté o 5 a 10 minut.

5.1.2 Průběh výroby zkušebních vzorků

Jelikož se jednalo o zdlouhavou a náročnou práci vyžadující ty nejzkušenější pracovníky, které bylo možno do projektu zapojit, tak byl pro účely výroby vzorků sestaven tým ze dvou slévárenských mistrů doplněný o hlavního technika a provozní vedoucí slévárny. V průběhu výroby musel být stav týmu navýšen ještě o jednoho pracovníka pískové slévárny, jelikož výroba pískových forem nestíhala držet krok s kokilovým litím.

Experiment začal ve 3 hodiny ráno postupným natavením všech 3 zkoumaných materiálů v plynové peci. Po natavení se jednotlivé materiály přelily každý do své udržovací elektrické odporové pece. Vsázku tvořily výhradně nové housky přímo od dodavatele, čímž se experiment sice prodražil, ale toto rozhodnutí mělo pomoci k dosažení větší objektivity výsledků práce, jelikož pokud by byl použit spolu s houskami vratný materiál, tak by se z něj do taveniny mohly dostat některé nepropálené prvky, které se užívají pro očkování a modifikaci, čímž by došlo ke zkreslení výsledků.

Pec č.:	Materiál	Max. objem pece [kg Al]	Natavené množství materiálu [kg Al]
1	AlSi8Cu3	500	350
2	AlSi10Mg(a)	500	350
3	AlSi7Mg0,3	300	250

Tab. 8 Objemy natavených materiálu pro výrobu vzorků

Použité pece nebyly vybaveny tenzometrickým zařízením pro vážení taveniny, tudíž muselo být zbývající množství kovu před každým přidáváním očkovačla nebo modifikátoru odhadováno podle výšky hladiny za využití dlouholetých zkušeností pracovníků, kteří se na experimentu podíleli.

Před prvním odléváním vzorků byla tavenina vyčištěna pomocí rafinační soli Ecolal Al113 a odplyněna strojem FDU od firmy Foseco, který k odplynění využívá velmi čistý dusík. Očkování bylo provedeno předslitinou s titanem a bórem (AlTi5B1), podle technologického předpisu bylo zvoleno dávkování 0,1% z hmotnosti taveniny. K modifikaci byly použity nové modifikační tablety

Eutektal T201 s obsahem cca 50% Na_2CO_3 , 20% NaNO_3 , 20% hliníkového prášku a dalších minoritních sloučenin. Tablety se ponořily ke dnu pomocí zvonu a před odlitím vzorků se počkalo, než skončí bouřlivá reakce. Dle technologického předpisu byla přidána 1 tableta na 200 kg taveniny (tj. dávkování opět 0,1%). Modifikace stronciem byla provedena tyčkami předslitiny AISr10 při dávkování 0,4%. Stroncium bylo testováno hlavně z důvodů kompatibility s modifikováním pomocí sodíku, jelikož výzkum, který by stanovil správný interval přidávání stroncia do taveniny, by trval minimálně dalších 3 až 6 hodin [1]. Vzhledem ke skutečnosti, že i bez toho už se celý experiment protáhl na více než 12 hodin, tak byla výroba vzorků ukončena podle původního plánu odlitím 10. série vzorků.

V posledních vzorcích (10. série) byl testován vliv přípravku Mikro 100, který by sice neměl mít na očkování či modifikaci žádný vliv, ale vzhledem k tomu, že je ve slévárně Aluminium Group často využíván, tak vedení slévárny projevilo zájem o jeho otestování v rámci experimentu. Mikro 100 slouží k odstranění soustředěných vnitřních dutin, resp. jejich rozložení na mikroporozitu, čímž zlepšuje hlavně těsnost odlitků při zachování mechanických vlastností. Dávkování bylo zvoleno na 0,15% z hmotnosti taveniny [14]. Protože však není přípravek Mikro 100 předmětem zkoumání této práce, tak tu nebude jeho vliv podrobně rozebírán. Za povšimnutí však stojí především obr. 24, který velmi jasně demonstruje, jak výrazně Mikro 100 zvyšuje naplynění slitiny. Při pohledu na mechanické vlastnosti můžeme konstatovat, že na ně má Mikro 100 zanedbatelný či v případě tvrdosti mírně negativní vliv.

I přes pečlivou přípravu se průběh výroby vzorků nepodařilo realizovat přesně podle schématu, které je znázorněno v předchozí kapitole. Zvláště zpočátku šla výroba forem velmi pomalu, než si ji pracovníci osvojili, takže první měření se opozdila v řádech jednotek minut. Konkrétně došlo k prodloužení času při výzkumu odeznívání účinku očkování z plánovaných intervalů 30 a 60 minut na 35 a 70 minut. Celkově se práce, kvůli pomalé výrobě pískových forem a zdlouhavému třídění a značení vzorků, protáhla asi o 5 hodin.

Velký problém byl také s výrobou vzorků v úzkých časových intervalech po modifikaci sodíkovými tabletami. Muselo být zavedeno redukční opatření, díky kterému se sice stihli dodržet plánované časy, ale pouze za cenu snížení počtu vyrobených vzorků pro jedno konkrétní složení taveniny a jeden konkrétní typ technologie. Tyčinky pro určení pevnosti v tahu a tažnosti byly tedy odlity všechny, ale ze zbylých 60 typických odlitků, které měly charakterizovat typickou výrobu slévárny, jich bylo zhotoveno jen 39 (tj. 13 pro každý materiál). Později bylo rozhodnuto, že nebudou vůbec pro vyhodnocování čehokoliv použity, jelikož by nebylo dosaženo objektivních dat, pokud by se jedny výbrusy udělaly z reálných odlitků a druhé ze zbytků zkušebních tyčinek po jejich roztržení. Všechny měření byly tedy provedeny pouze na tyčinkách.



Obr. 19 Nahřívání kokily na víku odporové pece.

Teplota kokily [°C]									
Pořadí odlévání vzorků									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
345	320	350	337	342	345	350	335	324	329

Tab. 9 Teplota kokily během odlévání vzorků.

Teplota taveniny [°C]										
Číslo pece	Pořadí odlévání vzorků									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	750	745	743	750	752	755	751	750	740	744
2	732	726	728	722	723	726	725	730	723	721
3	704	715	711	717	716	715	702	713	709	712

Tab. 10 Teplota taveniny během odlévání vzorků

Během experimentu byla snaha udržet konstantní teplotní podmínky, proto byla před každým odléváním vzorků kontrolována teplota taveniny (tab. 10) i teplota kokily (tab. 9). Tavenina se držela na konstantní teplotě poměrně snadno, ale kokila se musela téměř před každým litím nahřívát na víku odporové pece (obr. 19) nebo pomocí hořáku.

5.1.3 Tepelné zpracování zkušebních vzorků

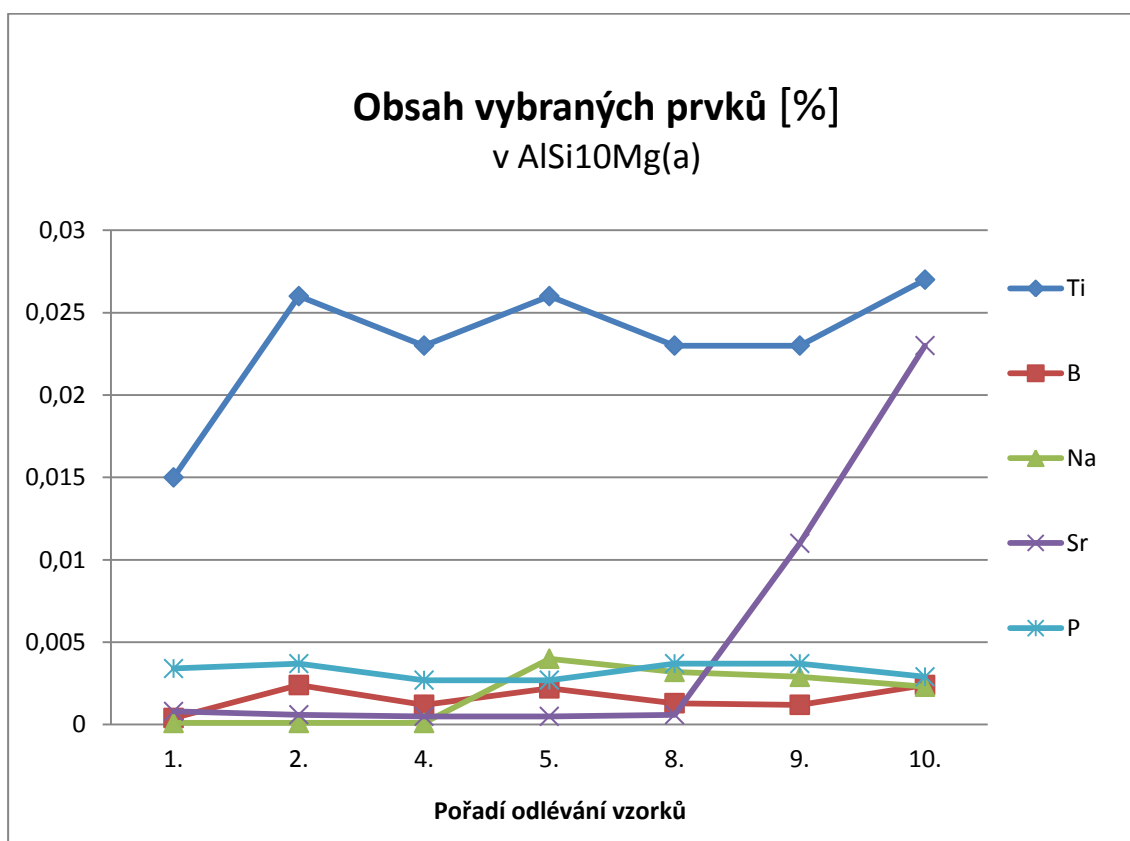
Vzorky byly po vytažení z forem očištěny a pečlivě popsány. Materiály AlSi10Mg(a) a AlSi7Mg0,3 se používají v tepelně zpracovaném stavu, takže i vzorky z nich byly před vlastními zkouškami tepelně vytvrzeny. Kvůli této operaci se každý vzorek, který měl přijít do žíhací pece, musel opatřit označením pomocí razníků, jelikož lihový popis nevydrží tak vysoké teploty. Tepelné zpracování T6 (vytvřování), které bylo u vzorků provedeno, se skládalo z homogenizačního žíhání při teplotě 525°C po dobu 7 hodin, po kterém následovalo rychlé ochlazení ve studené vodě. Cyklus byl završen precipitačním žíháním při teplotě 180°C, které trvalo také 7 hodin.



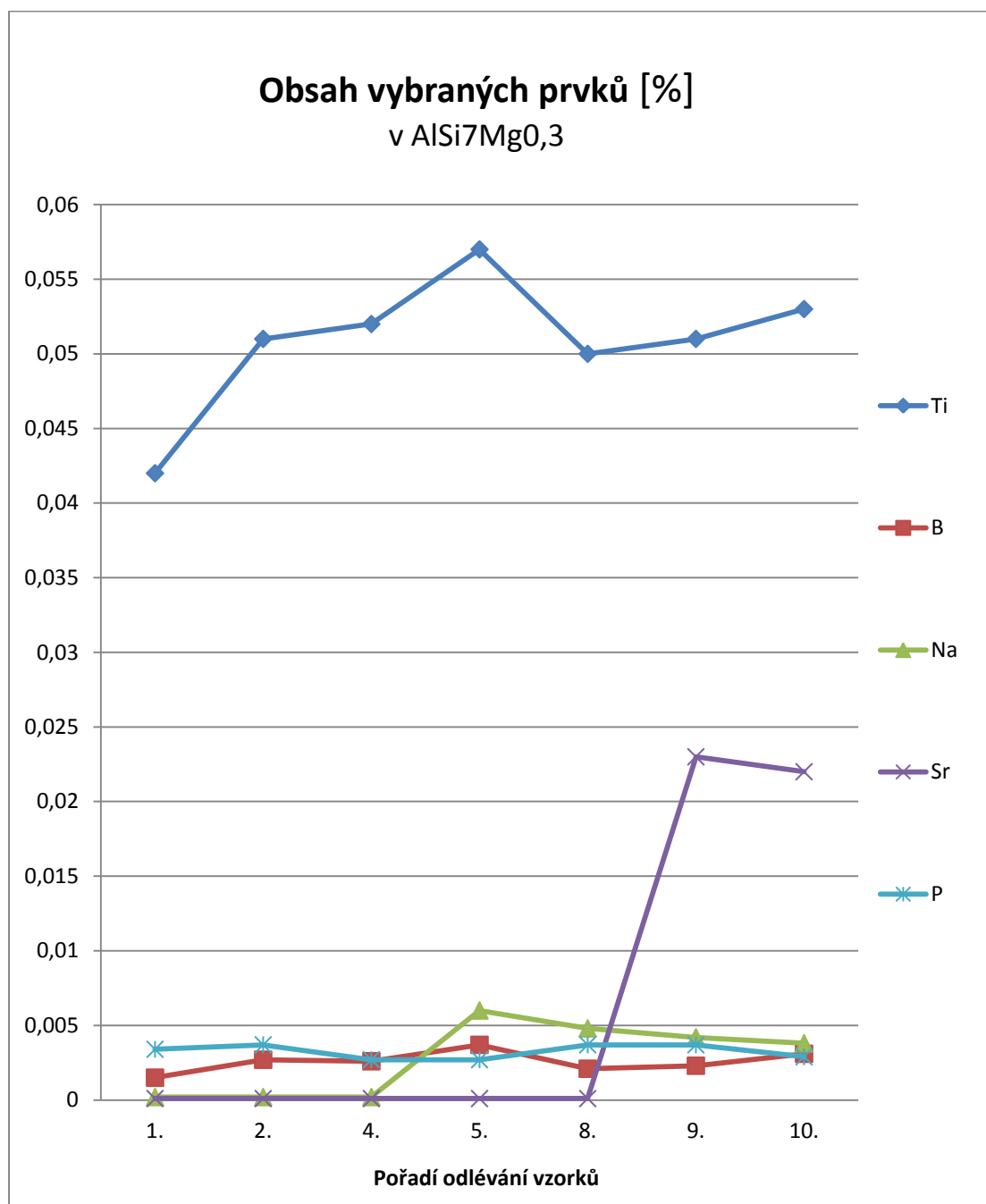
Obr. 20 Diagram tepelného vytvrzování siluminů s obsahem Mg [1].

5.2 Spektrální analýza

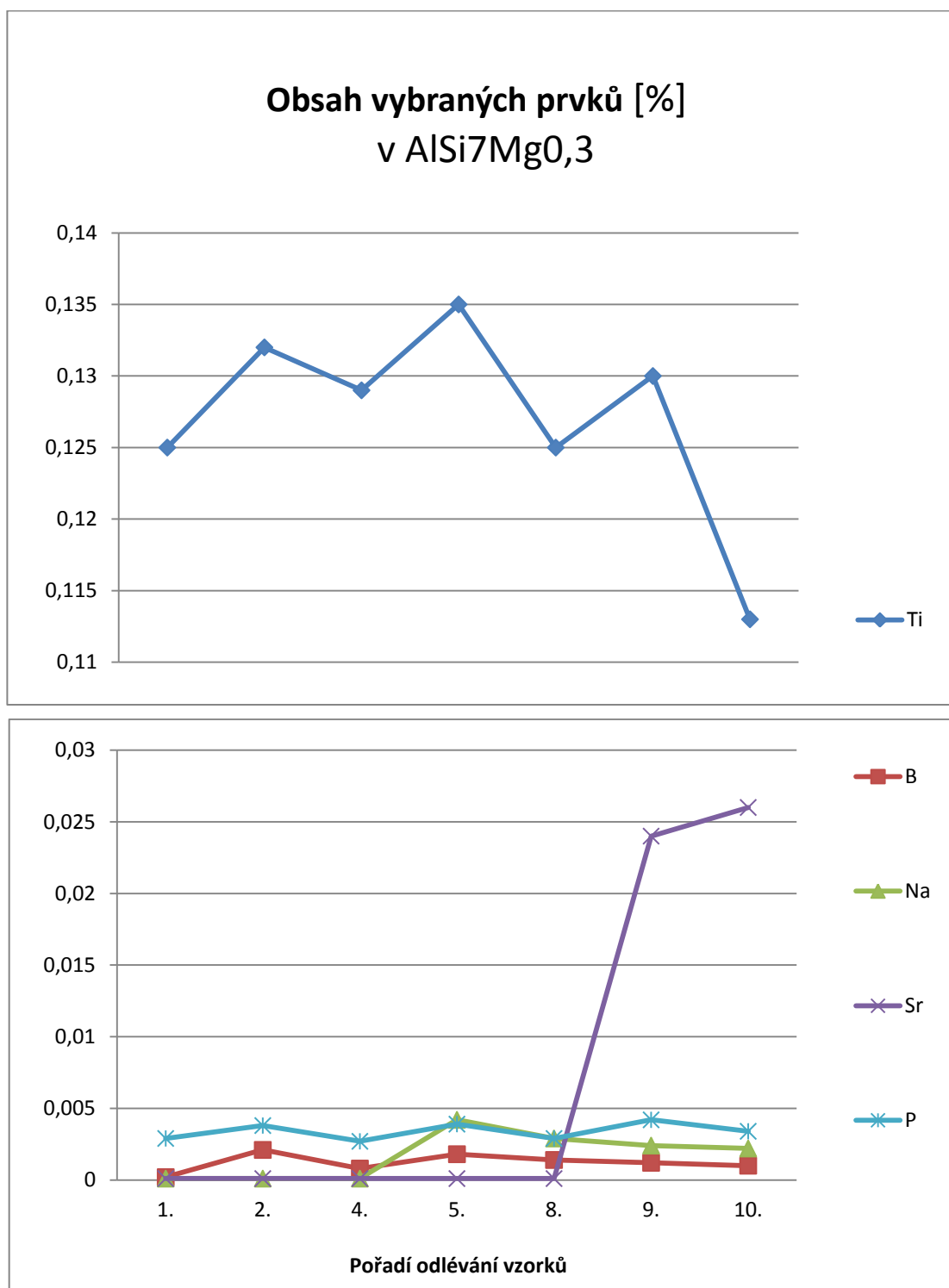
Chemické složení vzorků se zjišťovalo pomocí spektrometru značky Spektromax, kterým firma Aluminium Group disponuje. Vzhledem k tomu, že některá měření následovala v rychlém sledu po sobě, tak nemohly být vyhodnoceny všechny vzorky, nicméně chemické složení v klíčových okamžicích (např. hned po očkování či modifikaci) bylo zjištěno. Chemické složení všech vzorků spadalo do povoleného rozmezí pro dané materiály, ze kterých byly konkrétní vzorky odlity, takže v tomto ohledu nemohlo dojít žádnému výraznému ovlivnění výsledků. Pro výzkum očkování a modifikace je významný především obsah očkovačů (Ti a B), modifikovačů (Na, Sr) a nečistot, které působí proti příznivému účinku těchto prvků (P). Vývoj obsahů těchto prvků je zachycen na obr. 21, 22 a 23.



Obr. 21 Obsah vybraných prvků, které mají vliv na očkování a modifikaci, ve slitině AlSi10Mg(a) v průběhu výroby vzorků (2. očkování Ti + B; 5. modifikace Na; 9. modifikace Sr).



Obr. 22 Obsah vybraných prvků, které mají vliv na očkování a modifikaci, ve slitině AlSi8Cu3 v průběhu výroby vzorků (2. očkování Ti + B; 5. modifikace Na; 9. modifikace Sr).



Obr. 23 Obsah vybraných prvků, které mají vliv na očkování a modifikaci, ve slitině AlSi7Mg0,3 v průběhu výroby vzorků – obrázek byl z důvodu velkého rozdílu v obsahu Ti a ostatních prvků rozdělen na dvě oblasti podle osy y (2. očkování Ti + B; 5. modifikace Na; 9. modifikace Sr).

5.3 Měření naplynění taveniny

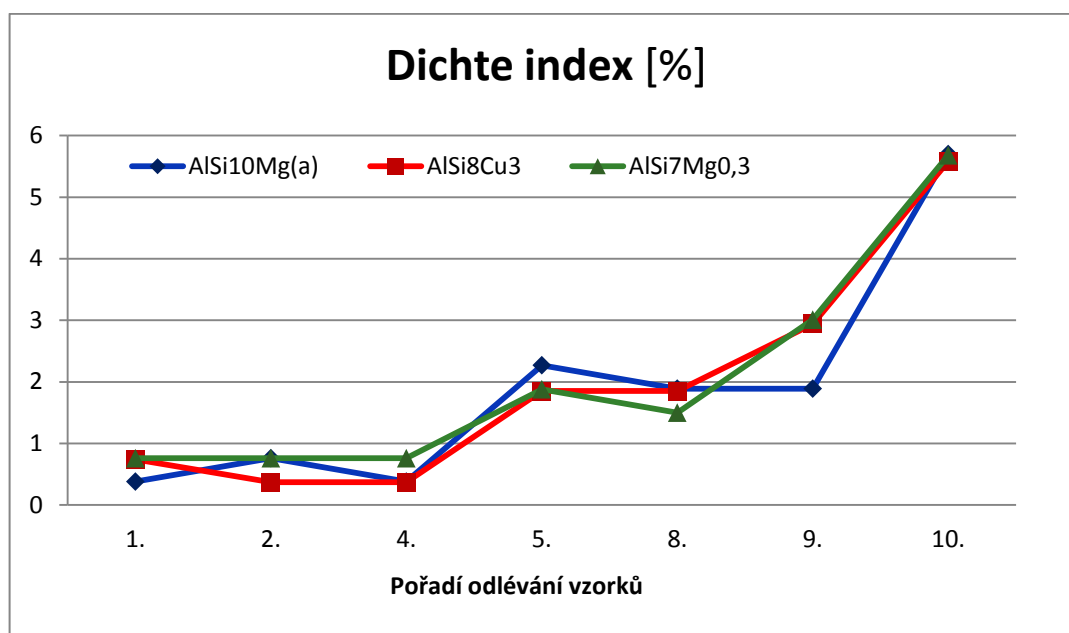
Naplynění taveniny bylo stanoveno metodou dvojího vážení na váze MK2200, která je k tomuto účelu přímo určená. Vzorky byly odebírány vždy po dvou kusech z každého stavu taveniny, ve kterém by se dala očekávat změna naplynělosti (tj. hlavně po přidání očkovačů a modifikovadel). Pomocí přístroje VT3 se jeden ze dvou vzorků vždy nechal tuhnout při normálním tlaku a druhý při sníženém. Princip této metody spočívá v porovnání hustoty vzorku slitiny, který ztuhl při atmosférickém tlaku se vzorkem, který ztuhl při tlaku sníženém. Tato zkouška využívá platnost Sievertsova zákona, který říká, že při snižování tlaku se snižuje rozpustnost vodíku v tavenině a ten se tedy musí vyloučit ve formě bublin, které zůstávají v kovu uzavřeny a snižují tak jeho hustotu [1]. Měření opět nebylo provedeno na všech 10 sériích vzorků a to ze stejného důvodu jako v předchozí kapitole. Ve firmě Aluminium Group funguje systém, v rámci kterého se chemické složení stanovuje ze vzorků pro naplynělost ztuhlých při atmosférickém tlaku. Proto mezi sebou koresponduje počet měření chemického složení a naplynělosti.

Naplyněnost charakterizuje tzv. „index hustoty“ (z německého „Dichte Index“, značený jako DI), který se počítá pomocí vztahu (3, [1]), nicméně váha MK2200 si dokáže určit DI sama, čehož bylo při zjišťování naplynělosti využito.

$$DI = \frac{(\rho_{\text{atm}} - \rho_{\text{vak}})}{\rho_{\text{atm}}} * 100 \quad [\%] \quad (3)$$

ρ_{atm} ... hustota vzorku litého za atmosférického tlaku

ρ_{vak} ... hustota vzorku litého za sníženého tlaku

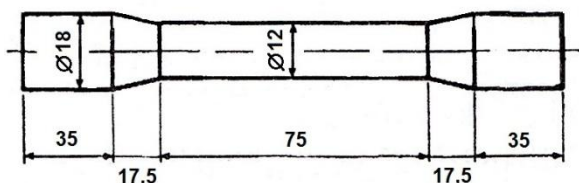


Obr. 24 Závislost naplynělosti taveniny na očkování a modifikaci
(2. očkování Ti + B; 5. modifikace Na; 9. modifikace Sr; 10. přidání Mikra 100)

5.4 Měření pevnosti v tahu

Měření pevnosti bylo provedeno na neobrobených tyčinkách pomocí univerzálního trhačího stroje od firmy WPM. Jelikož byl počet vzorků omezen na pouhé dva kusy (pro jeden materiál, v jednom stavu, litý do jednoho typu formy), tak bylo možno vytvořit pouze jednoduchý aritmetický průměr, který nepřináší dostatečně objektivní zhodnocení celé problematiky a je možno k němu přihlížet jen informativně. Jako dostatečnou skupinu hodnot pro věrohodnější statistické hodnocení by bylo potřeba alespoň 5 až 10 vzorků. Takový počet však nebylo možné ve stanoveném čase při komplexnosti celého pokusu zhotovit. Některé hodnoty jsou proto velmi zavádějící, jelikož zkoušená tyčinka měla v místě lomu nějaký defekt, který zapříčinil její roztržení při nižším zatížení. V některých extrémních by proto bylo asi lepší nahradit aritmetický průměr číslem, které by se více blížilo reálnějšímu z obou měření, jelikož by se tím částečně eliminovala vada vzorku, která by vedla k velkému zkreslení výsledků. Nicméně toto provedeno nebylo, aby byla zachována korektnost práce. Výsledky, u kterých je podezření na výrazné zkreslení (kvůli vadě vzorku nebo jiné chybě měření), jsou označeny na obr. 26 černým „x“ na červeném poli (tento „chybový systém“ je ze stejných důvodů použit i u měření tažnosti

v následující kapitole). Přístroj od firmy WPM umí měřit pouze sílu v N, která je potřebná k přetržení vzorku, proto musely být všechny výsledky přepočítány podle vzorce (4, [1]) na pevnost v MPa.

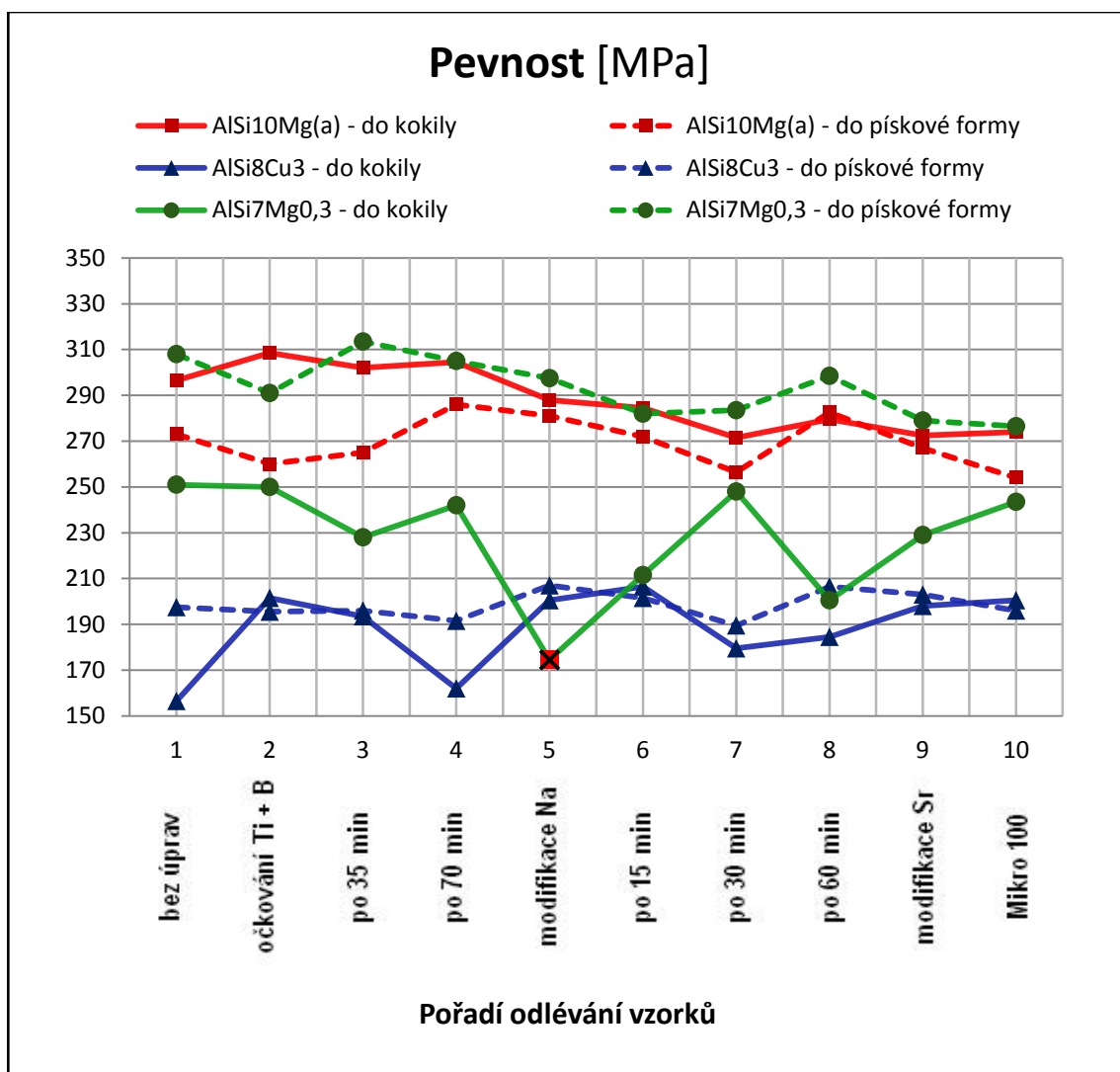


$$R_m = \frac{F_m}{S_0} \quad [\text{MPa}] \quad (4)$$

F_m ... síla pro k přetržení vzorku

S_0 ... plocha průřezu vzorku

Obr. 25 Předlitá trhací tyčinka



Obr. 26 Srovnání pevnosti všech 3 materiálů (body s předpokládanou velkou odchylkou jsou značeny černým „x“ na červeném poli)

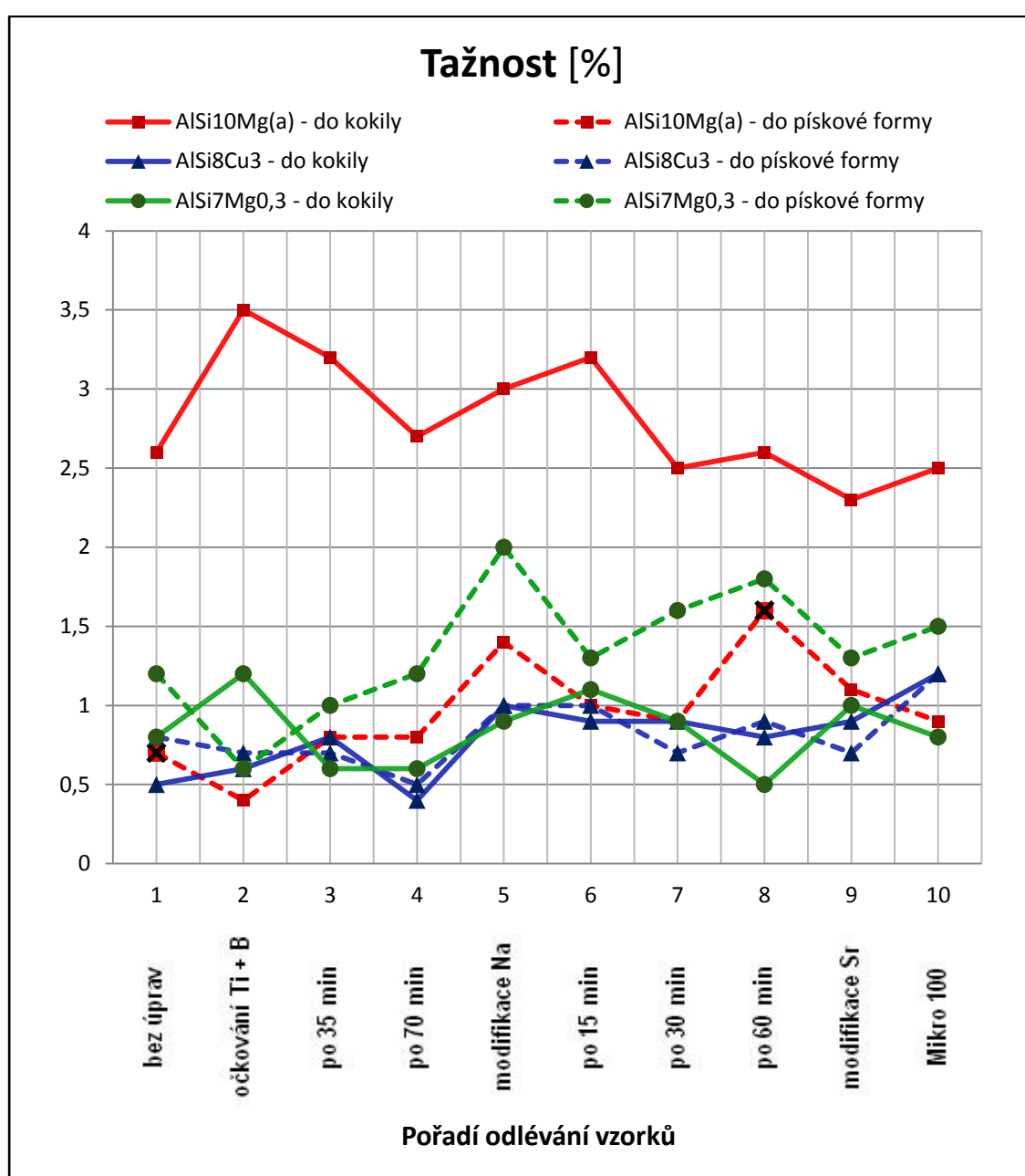
Z naměřených hodnot není vidět jasná závislost pevnosti na očkování ani modifikaci, což je nejspíše způsobeno nedostatečným počtem vzorků. Z výsledků, které jsou k dispozici, se však zdá, že očkování má nevýrazný vliv na pevnost a modifikace způsobuje u obou tepelně vytvrzovaných materiálů mírný pevností pokles. Naopak je tomu u materiálu AlSi8Cu3, na jehož pevnost má modifikace v obou případech pozitivní vliv. Vliv očkování a modifikace na smluvní mez pevnosti $R_{p0.2}$ bohužel nemohl být zkoumán, jelikož trhací stroj ve firmě Aluminium Group již nemá k dispozici všechny své původní funkce.

5.5 Měření tažnosti

Ani stanovování tažnosti se nepodařilo u starého trhacího stroje od firmy WPM zprovoznit. Tažnost tak musela být zjišťována „ručně“ pomocí posuvného měřítka s noniem. Nejdříve byl vyzkoušen oficiálně doporučovaný postup, který spočíval v tvorbě dvou rysek vzdálených od sebe 5cm, jejichž vzdálenost má opětovně přeměřit po přetržení vzorku. Nicméně hliníkové slitiny mají relativně malé tažnosti, takže tímto způsobem nešlo dosáhnout uspokojivých výsledků.

Proto byla vyvinuta jiná metoda, která umožňovala tažnost stanovit o něco přesněji. Všem tyčinkám se nechaly obrobit čelní strany a pak se pomocí dlouhého posuvného měřítka stanovila délka před roztržením. Po tahové zkoušce se obě poloviny vzorku přiložily k sobě a znovu se změřila celková délka. Při výpočtu tažnosti podle vzorce (5, [1]) se uvažovalo, že natahovaná část tyčinky je jen délka zúžené části (tj. 75mm, viz obr. 25), takže se od naměřených hodnot délky celé tyčinky odečetly délky rozšířených konců a délky přechodů z menšího na větší průměr tyčinky.

$$A = \frac{L_n - L_o}{L_o} * 100\% \quad [\%] \quad (5)$$



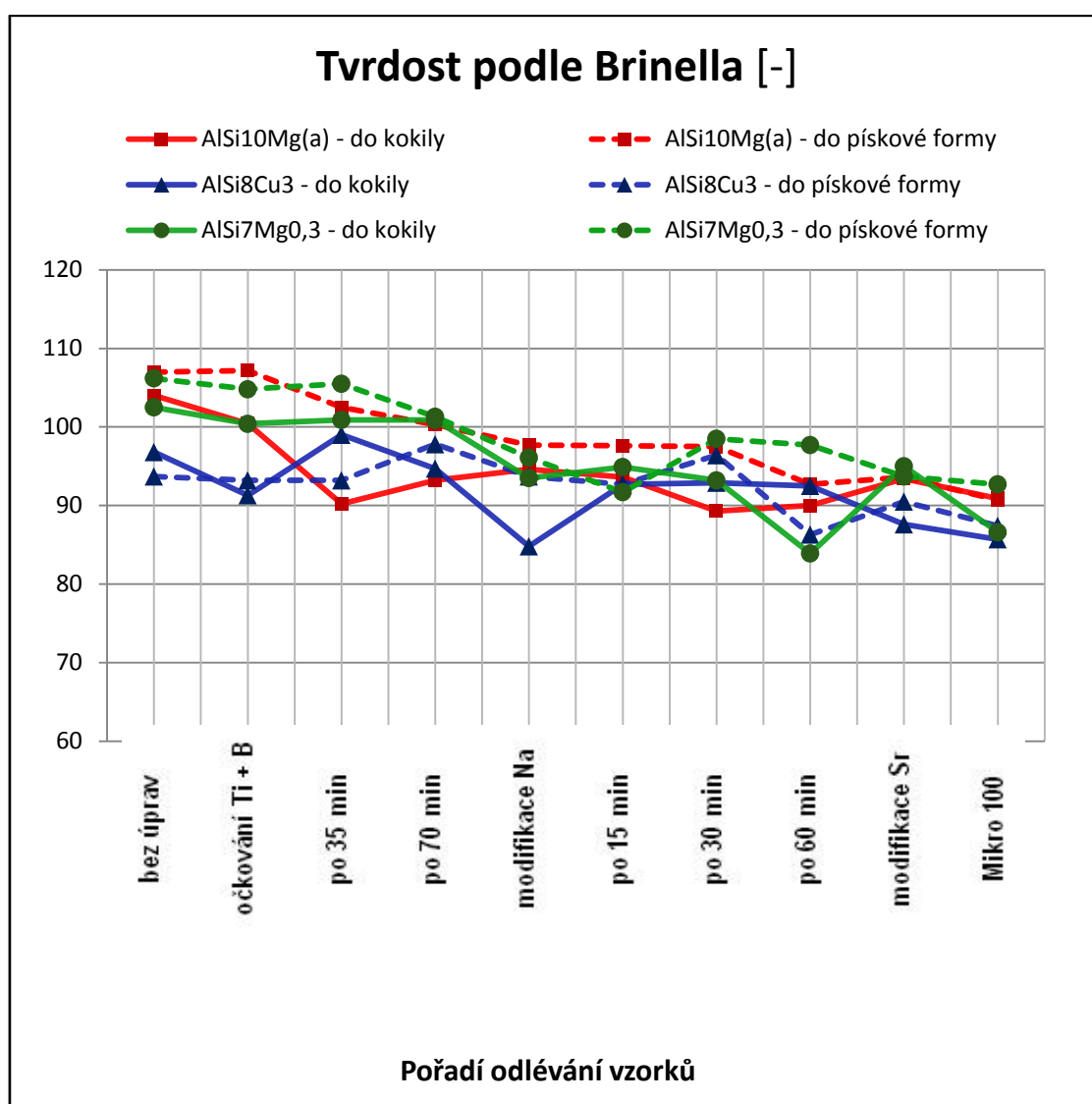
Obr. 27 Srovnání tažnosti všech 3 materiálů (body s předpokládanou velkou odchylkou jsou značeny černým „x“ na červeném poli)

Příznivý efekt očkování a modifikace na tažnost se opět díky malému množství vzorků nedá objektivně hodnotit. Nicméně při pohledu na obr. 27 zaujme zjištění, že očkování působilo pozitivně u všech třech materiálů pouze při lití do kokil, což je v rozporu s teoretickým předpokladem, podle kterého mělo očkování ovlivnit vzorky lité do kokil jen minimálně (u těch je jemnozrnnost zaručena velkou rychlostí ochlazování), kdežto na vzorky odlité do pískových

forem mělo mít významný pozitivní vliv. Jejich tažnost se však podle výsledků měření mírně zhoršila). Účinnost modifikace sodíkem na tažnost je ze všech měřených závislostí na mechanické vlastnosti tou nejlépe pozorovatelnou. Ve všech případech došlo ke zvýšení tažnosti po přidání sodíkové tablety, přičemž výraznější zlepšení bylo dosaženo u vzorků litých do pískových forem. Stroncium se na zvýšení tažnosti projevilo méně výrazně. Zdá se, že náběh jeho modifikačního účinku byl pomalejší, než se při plánování pokusu předpokládáno. Dalším poznatkem, který nám výsledky měření naznačují, by mohl být fakt, že kombinace sodíku a stroncia nedegraduje modifikační účinek (efekt kombinace Na a Sr bude důkladněji prozkoumán při studiu metalografických výbrusů v kap. 5.7.2).

5.6 Měření tvrdosti

Tvrdot zkušných materiálů byla vyhodnocována na jemně vybroušených vzorcích, vyrobených z koncových částí trhacích tyčinek. Byla použita zkouška tvrdosti podle Brinella, která spočívá ve vtlačování ocelové kuličky do materiálu. Podle průměru jamky, kterou kulička do materiálu vytlačí, se pak pomocí výpočtu či převodní tabulky určuje tvrdost. Byla použita zatěžovací síla 1000N a kulička o průměru 10mm, která se nechala působit na vzorek po dobu 20÷30s. Měření každého vzorku bylo prováděno min. 3x, pokud se hodnoty prvních třech měření výrazně lišily, tak byly provedeny další dvě měření a nejvíc odchýlené hodnoty (od průměru) byly vyřazeny.



Obr. 28 Srovnání tvrdosti všech 3 materiálů (body s předpokládanou velkou odchylkou jsou značeny černým „x“ na červeném poli)

Žádná významná závislost hodnot tvrdosti na očkování nebo modifikaci nebyla zaznamenána, což bylo předpokládáno. Nicméně všechny 3 materiály trpěly shodnou klesající tendencí křivky tvrdosti. Tento jev byl nejspíše zapříčiněn vzrůstající naplyněností taveniny (viz obr. 24), což se negativně projevilo na vnitřní homogenitě všech tří materiálů. S přibývajícimi plynovými bublinami se snižovala jejich hustota, a zřejmě proto bylo pro ocelovou kuličku tvrdoměru snazší udělat do nich větší otisk (z čehož plyne podle převodní tabulky nižší tvrdost).

5.7 Výroba a pozorování metalografických výbrusů

Metalografické výbrusy byly zhotoveny z koncových částí přetržených tyčinek po zkoušce pevnosti a tažnosti. Celkově bylo zhotoveno 60 reprezentativních vzorků, které měly poskytnout informace o vnitřní struktuře při všech kombinacích materiálů a technologií.

Výroba formiček a zalévání

Nejprve byly vyrobeny silikonové formičky, do kterých byly vzorky umístěny a zality pryskyřicí. Pro tyto účely byl vyzkoušen adiční silikon Lukoprén N1522 z Lučebních závodů v Kolíně. Ten však po odlití cca 25 vzorků ztratil své separační vlastnosti a formičky se při vyjímání zalitých vzorků rozpadly. Jako náhrada byl zvolen adiční silikon Rebound 25 od americké firmy Smooth-On, který má lepší separační i mechanické vlastnosti (tažnost až 690%), čemuž odpovídá i jeho cena [15]. Vzorky byly nejprve zalévány do Dentacrylu (dvousložková metylmetakrylátová pryskyřice). Později od něj však bylo upuštěno kvůli velkému smrštění, nepříjemnému zápachu a náročnějšímu značení (po vytvrzení je neprůhledný a popisky umístěné přímo na zalévaných vzorcích tak nebylo možno přečíst). Dentacryl byl nahrazen epoxidovou licí pryskyřicí LH 289 vytvrzovanou tvrdidlem H 536 (obojí od firmy HAVEL COMPOSITES). Její doba tuhnutí (6 hodin) značně prodloužila výrobu, nicméně výsledek byl o poznání lepší než při použití Dentacrylu.



Obr. 29 Vzorky zalité do pryskyřice LH 289 připravené k broušení a leštění.

Broušení a leštění

Broušení a leštění vzorků probíhalo na stroji Kompakt 1031 s nástavcem APX 020, díky kterému mohly být vzorky zpracovávány v sériích po 6 kusech. Broušení se provádělo pod vodou a leštění na kotoučích navlhčených technickým lihem. Postup broušení a následného leštění byl tento:

1. Broušení na brusném papíru P 6015min
2. Broušení na brusném papíru P2205min
3. Broušení na brusném papíru P6005min
4. Broušení na brusném papíře P1200 5min
5. Osušení vzorků
6. Leštění s diamantovou pastou D3 (tj.10/7)4min
7. Omytí vzorků lihem
8. Leštění s diamantovou pastou D0,7 (tj. 1/0)3min
9. Omytí vzorků lihem a osušení

V případě, že výsledek u některého ze vzorků nebyl dostačující, tak byl ještě ručně dolešťován s diamantovou pastou D0,7 po dobu 1÷2 min. Podle staršího značení diamantových past je označení D3 značí zrnitost 5/3 (tj. velikost diamantových zrn je větší než 3 mikrony a menší než 5 mikronů) a označení D0,7 značí zrnitost 1/0 (tj. velikost diamantových zrn je větší než 0,7 mikronu a menší než 1 mikron) [16].

5.7.1 Posouzení účinku očkování

Z teoretické přípravy vyplynulo, že pro zjištění velikosti primárních zrn je potřeba vzorky naleptat. Ověřeným postupem je elektrolytické leptání 5% roztokem kyseliny fluoroborité ve vodě [3]. Tato kyselina ani možnost elektrolytického leptání však nebyla ve slévárně Aluminium Group k dispozici.

Další možností pro zvýraznění hranic zrn je leptání roztokem složeným ze 75ml HCl, 25ml HNO₃ a 5ml HF (48%) [17]. Koncentrovanou kyselinu fluorovodíkovou bohužel bez příslušných certifikátů nešlo zakoupit, proto nemohla být účinnost tohoto leptadla ověřena.

Pro zvýraznění makrostruktury lze použít také 10% roztok NaOH ve vodě, ve kterém se má vzorek leptat 5÷10 min [17]. Tento roztok byl namíchan a vyzkoušen, ale ke zvýraznění hranic zrn nedošlo.

Poslední možností tak zůstalo zapůjčení leptadel s obsahem kyseliny fluorovodíkové z laboratoře odboru Slévárenství. K dispozici byla dána 1% kyselina fluorovodíková a leptadlo Fuss (7,5ml HF, 25ml HCl, 8ml HNO₃ a 1000ml destilované vody). Bylo vyzkoušeno leptání pomocí obou roztoků po dobu 15s, 30s, 1min, 2min, 5min, 10min, 15 min a 30min. Avšak ani v jednom z případů nedošlo ke zvýraznění hranic zrn primární fáze.

Kromě samotného leptání bylo problémem také následné pozorování pod mikroskopem, které by mělo probíhat pod polarizovaným světlem [3]. Mikroskop Trino AM 2–T, který vlastní slévárna Aluminium Group, bohužel nedisponuje polarizačním filtrem, což je možná důvod neúspěšného zhodnocení efektu očkování pomocí pozorování velikosti primárních zrn na metalografických výbrusech.

5.7.2 Posouzení účinku modifikace

Vliv modifikace (zvláště modifikace pomocí Na) byl dobře pozorovatelný i bez leptání a fotky všech 60 výbrusů ve zvětšeních 100x a 250x jsou obsaženy v přílohách 1 až 6. Podle očekávání byl u vzorků litych do pískových forem zjištěn výrazný vliv modifikace sodíkem. Zjemnění eutektického křemíku je však dobře patrné i u vzorků litych do kokily. Můžeme tedy konstatovat, že modifikace sodíkem byla ve všech případech úspěšná. Nejmenší vliv měla modifikace na materiál AlSi7Mg0,3 odlévaný do kokily, což je v souladu s faktem, že tento materiál obsahuje nejméně eutektické fáze, tudíž by na něj měla mít modifikace nejmenší vliv.

Podle očekávání při plánování pokusu se struktura eutektického křemíku měla po 15 až 30 minutách výrazně zhoršovat a po hodině od přidání sodíku měl být efekt modifikace už pouze nepatrný. Pozorování vnitřní struktury pod mikroskopem však ukázalo, že vliv sodíku je mnohem déletrvajícím. Po poradě s vedoucím práce byl důvod prodloužené účinnosti sodíku přičten skutečnosti,

že tavenina byla během experimentu v relativním klidu. Byla zavřena v odporové peci, která na rozdíl od indukční s taveninou nijak nemíchá, a vzorky z ní byly odebírány v širokých časových rozestupech. Při běžném provozu slévárny by zřejmě sodík z taveniny vyprchal podstatně dříve.

Bylo by tedy potřeba udělat nový pokus za změněných podmínek. Díky tomu, že efekt modifikace sodíkem trval déle, než bylo očekáváno, tak se v závěru experimentu přidávalo stroncium už do dobře modifikované struktury. Tato nevědomá „chyba“ znemožnila vyhodnocení účinku stroncia, protože po jeho přidání do taveniny už nedošlo k dalšímu zjemnění eutektického křemíku. Takže jediným poznatkem, který přidání stroncia přineslo, bylo ověření možnosti kombinace sodíku a stroncia, která rozhodně nevede k degradaci modifikačního účinku. V případě materiálu AISi10Mg(a) litého do pískových forem došlo dokonce k jistému zjemnění modifikované struktury.

5.8 Použité zařízení a přístroje

Plynová pec Elsko



- pec používaná k tavení housek a vratného materiálu

Elektrická odporová pec



- pec používaná především jako udržovací
- provádí se v ní rafinace, odplynění, očkování a modifikace
- ve firmě Aluminium Group jsou k dispozici ve variantách pro udržování 300 a 500 kg hliníkové taveniny

Odplyňovací stroj FDU Mark 10 MTS 1500 od firmy Foseco [18]



- slouží k odplynění taveniny
- využívá rameno s ponorným rotorem, kterým do kovové lázně vhání malé bublinky dusíku, ty do sebe absorbují vodík a kyslík obsažený v tavenině a vynášejí je na hladinu

Pec tepelného zpracování Elsko – AGS

- slouží k homogenizačnímu žíhání (tj. rozpouštění intermetalických fází)
- pod ní je umístěna lázeň s vodou, do které je okamžitě po ukončení procesu žíhání zanořen koš s odlitky, aby vznikl roztok α – fáze přesycený přísadovým prvkem [1]

Pec tepelného zpracování BDV 1000/KY

- slouží k precipitačnímu vytvrzování („stárnutí“) odlitků s obsahem Mg

Stroj pro výrobu vzorků VT3 a váha pro měření jejich naplynělosti MK2200 [18, 19]

- umožňuje současné tuhnutí dvou stejných vzorků, přičemž jeden tuhne při atmosférickém a druhý při sníženém tlaku
- z takto zhotovených vzorků pak pomocí váhy (s rozlišovací schopností 0,01g a měřícím rozsahem 0÷2200) se vyhodnotí naplynělost taveniny

Stacionární analyzátor kovů SPECTROMAX [20]

- přístroj pro určování chemického složení kovových materiálů s programem zaměřeným na siluminy
- jako pracovní plyn používá argon o tlaku 7 bar a čistotou 99,998%
- frekvence jiskření je nastavitelná v rozmezí 1 – 600 Hz

Univerzální trhací stroj od firmy WPM [18]

- možnost měření pevnosti v tahu (dříve i tažnosti a meze kluzu)
- měření v N, přepočet na MPa se musí provést mimo stroj

Dlouhé posuvné měřítko s noniem [21]

- s přesností měření na 0,02mm
- s měřícím rozsahem 0÷28cm
- bylo použito jako klíčový nástroj k zjištění tažnosti



Tvrdoměr na zkoušku tvrdosti podle Brinella



- slouží k určení tvrdosti podle Brinella
- lze zvolit zatěžovací sílu 500, 1000 nebo 3000N
- ve slévárně Aluminium Group je využíván s ocelovou kuličkou o průměru 10mm a zatěžovací silou 1000N
- velikost otlacení od kuličky se podle tabulky převádí na tvrdost materiálu

Bruska a leštička Kompakt 1031 (s nastavcem APX 020) [22]



- pomocí nastavce umožňuje broušení a následné leštění až 6 vzorků najednou
- opatřena motorem s plynulou regulací otáček v rozmezí 30÷600/min
- zajišťuje dokonalé odplavování částic
- má možnost souběžného i protiběžného broušení a leštění

Inverzní metalografický mikroskop TRINO AM 2-T-DV530 [23]



- určený pro pozorování kovových materiálů
- disponuje 4 objektivy, které poskytují spolu s širokouhlými okuláry (WF10x) zvětšení 100x, 250x, 400x a 1000x (s imerzním olejíčkem)

ZÁVĚR

Cílem práce bylo prozkoumat vliv očkovacích a modifikačních prvků na strukturu a vlastnosti podeutektických hliníkových slitin typu Al-Si. Očkování se používá ke zjemnění primární fáze a modifikace kvalitativně upravuje tvar eutektického křemíku. Oba tyto metalurgické zásahy by měly působit příznivě na většinu mechanických i technologických vlastností slitiny. Teoreticky byl tento vliv probádán v dostatečné míře v první části práce a tyto poznatky pak byly využity při naplánování praktického experimentu.

Praktická část této práce byla provedena ve spolupráci se slévárnou Aluminium Group, a.s. na třech, jmenovanou firmou nejčastěji používaných, hliníkových slitinách (AlSi10Mg(a), AlSi8Cu3 a AlSi7Mg0,3). Na přání vedení slévárny byly vzorky z těchto slitin vyrobeny jak gravitačním litím do kokily, tak gravitačním litím do pískových forem, aby bylo možno zahrnout do výzkumu také vliv rychlosti ochlazování.

Při vyhodnocování mechanických vlastností bylo zjištěno, že počet vyrobených vzorků nebyl dostatečný pro to, aby bylo možno přesvědčivě prokázat všechny závislosti, které si práce vytyčila za cíl zjistit. Uspokojivě byl pozorován pouze pozitivní vliv modifikace taveniny sodíkovými tabletami Eutektal 201, která u všech zkoušených materiálů zlepšila tažnost. Navíc byla potvrzena možnost kombinace sodíku a stroncia při modifikování.

Metalografické vyhodnocení úspěšnosti očkování a modifikace bylo provedeno pouze pro modifikaci, jelikož na rozdíl od primárních zrn byla struktura eutektického křemíku velmi dobře pozorovatelná i bez leptání. Zviditelnění hranice zrn primární fáze u slitiny typu Al-Si je podle většiny autorů velmi obtížné, což dokládá i praktická část této práce. Vzorky se zřejmě nepodařilo správně naleptat a navíc nebyl k dispozici mikroskop s polarizačním filtrem, který je podle některých zdrojů ke sledování α -fáze potřebný.

Doplňkový úkol práce spočíval v optimalizaci výrobního procesu úpravou časových prodlev mezi přidáváním očkovacích a modifikačních přípravků. Praktická část práce však v tomto ohledu nepřinesla očekávané výsledky. Vzhledem k nenalezení velikosti primárních zrn nemohlo být odeznívání očkovacího efektu vůbec hodnoceno.

Při zjišťování doby odeznívání efektu modifikace bylo zjištěno, že se struktura eutektika ani po hodině od přidání sodíkových tablet nijak znatelně nezhoršila, což bylo nejspíše zapříčiněno zamezením neustálého pohybu lázně díky použití odporových pecí, které na rozdíl od indukčních pecí taveninou nemíchají, a relativně pomalé výrobě zkušebních vzorků, která neodpovídala běžnému provozu slévárny. Bylo by potřeba provést delší pokus a ideálně v něm také simulovat běžnou výrobu (odebírat z pecí kov např. každé 2÷3 minuty nebo taveninu pravidelně promíchávat).

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie neželezných slitin*. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
2. GRÍGEROVÁ, Tatiana, Ivan LUKÁŠ a Rudolf KOŘENÝ. *Zlívarenstvo neželezných kovov*. 1. vyd. Bratislava: Hurbanovo nám. 3: Západoslovenské tlačiarne, 1988. ISBN 063-566-88.
3. PEŠEK, Jakub. *Vlivu metalurgických a technologických parametrů na mechanické vlastnosti slitin hliníku*. Brno, 2013. Diplomová práce. VUT Brno FSI.
4. Hliník: Historie hliníku. In: *Alinvest* [online]. 2014 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.alinvest.cz/hlinik/historie-hliniku>
5. Od nedostatku k přebytku díky inovaci - lehce z historie hliníku. In: *Inovační portál Zlínského kraje* [online]. 2012 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.inovacnipodnikani.cz/aktuality/chemie-a-materialy/?id=1159>
6. MICHNA, Štefan. *Encyklopedie hliníku*. Děčín: Adin, s.r.o., 2005, 722 s. ISBN 80-890-4188-4.
7. Alloy Standards: Aluminium and aluminium alloys - all grades. In: *EUROPEAN STEEL AND ALLOY GRADES* [online]. 2014 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: http://www.steelnumber.com/en/standard_alloy_all_grades_eu.php?type_id=2
8. Metalurgie neželezných slitin. *ČVUT FS: Ústav strojírenské technologie* [online]. 2014 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://u12133.fsid.cvut.cz/podklady/MPL/Metalurgie%20slitin%20neželezných%20kovů.pdf>
9. Grain refinement mechanism in an Al–Si–Mg alloy with scandium. *ScienceDirect* [online]. 2012 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0925838812011784>
10. Role of zirconium and impurities in grain refinement of aluminium with Al-Ti-B. *Materials Science and Technology* [online]. 1997, roč. 13, č. 9 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://search.proquest.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/docview/201116712?accountid=17115>
11. Influence of Vanadium on the Microstructure of A319 Alloy. *Indian Institute of Metals* [online]. 2011, roč. 64, 4-5 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://link.springer.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/s12666-011-0109-2>

12. The basics of Aluminium modification. In: *Aluminiumindustry.org* [online]. 2013 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.aluminiumindustry.org/en/basics-aluminium-modification.html>
13. Hliník. In: *HISTORIE CHEMIE* [online]. 2011 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/chemlat/hlinik.html>
14. PROBAT - FLUSS MIKRO 100. In: *Schaefer Chemische Fabrik GmbH* [online]. 2009 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.schaeferchem.de/Spezialanwendungen.html>
15. Rebound® Self Thickening Brush-On Silicone Rubbers. In: *Smooth-On* [online]. 2011 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: http://www.smooth-on.com/Silicone-Rubber-an/c2_1115_1132/index.html
16. Diamantové pasty 5g. In: *Metalografický obchod: spotřební materiály pro přípravu výbrusů* [online]. 2014 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.metalograficky-obchod.cz/lesteni/diamantove-pasty-5g-d-07.htm>
17. ŽÁK, Jan. *Nauka o materiálu: Návody do cvičení*. 1. vyd. Brno: Vojenská akademie Antonína Zápotockého, 1965.
18. Kvalita. In: *Aluminium Group a.s.: Slévárna barevných kovů* [online]. [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.aluminiumgroup.cz/home.php?page=kvalita>
19. Electronic density balance mk 2210. In: *MK* [online]. [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: http://www.mk-gmbh.de/english/weighing_scale_LC.htm
20. Technické vybavení katedry 637. In: *VŠB-TU Ostrava* [online]. [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://katedry.fmmi.vsb.cz/637/soubory/zarizeni637.pdf>
21. Posuvná měřítka s noniem. In: *Mitutoyo CZ - 17001* [online]. 2013 [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.mitutoyo.cz/ebook/index-cz.html#/185/zoomed>
22. Bruska a leštička KOMPAKT 1031. In: *Isotek* [online]. [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: http://www.isotek.sk/bruska_KOMPAKT_1031-1.pdf
23. Mikroskop Arsenal inverzní metalografický TRINO AM 2-T-DV530 100-1600x. In: *IN Optik* [online]. [cit. 2014-05-28]. Dostupné z: <http://www.inoptik.cz/p/mikroskop-arsenal-inverzni-metalograficky-trinokularni-am-2-tdv530-100-1600x>

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

R_m	[MPa]	Mez pevnosti
$R_{p0,2}$	[MPa]	Smluvní mez pevnosti
A	[%]	Tažnost
HB	[-]	Tvrдость podle Brinella
DAS	[-]	Dendrit Arm Spacing („vzdálenost sekundárních větví dendritu“)
ρ	[kg/m ³]	Hustota
DI	[-]	Dichte Index („index hustoty“)
KF	[-]	Kornfeinung („zjemnění zrna“)

7 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 - Mikrostruktura materiálu AlSi10Mg(a) litého do kokily

Příloha 2 - Mikrostruktura materiálu AlSi10Mg(a) litého do pískových forem

Příloha 3 - Mikrostruktura materiálu AlSi8Cu3 litého do kokily

Příloha 4 - Mikrostruktura materiálu AlSi8Cu3 litého do pískových forem

Příloha 5 - Mikrostruktura materiálu AlSi7Mg0,3 litého do kokily

Příloha 6 - Mikrostruktura materiálu AlSi7Mg0,3 litého do pískových forem

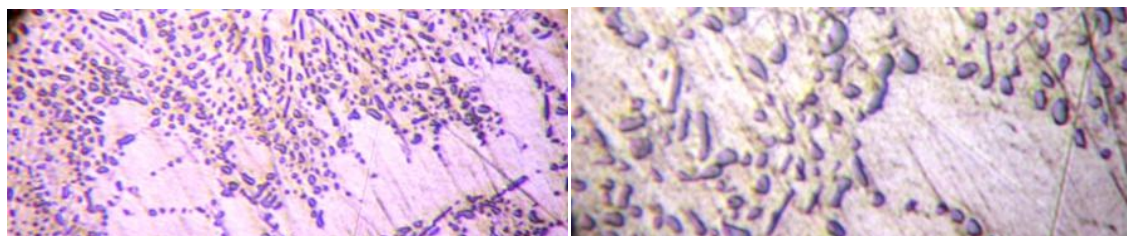
Příloha 1 – Mikrostruktura materiálu AlSi10Mg(a) litého do kokily

- zvětšení 100x (levý sloupec) a zvětšení 250x (pravý sloupec)
- vzorky jsou řazeny v pořadí, v jakém se odlévaly podle plánu výroby vzorků (viz tab. 7)

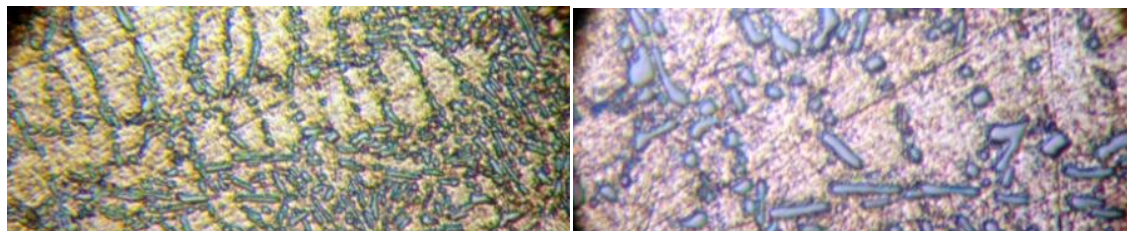
1. vzorek (pokusně leptán 10% NaOH pod dobu 5 minut)



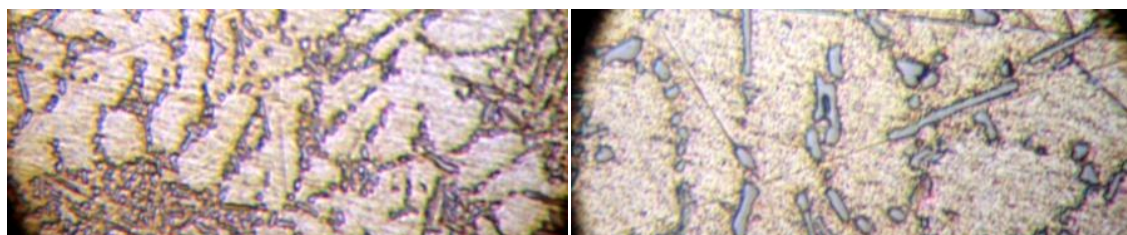
2. vzorek



3. vzorek (pokusně leptán 10% NaOH po dobu 2 minut)



4. vzorek

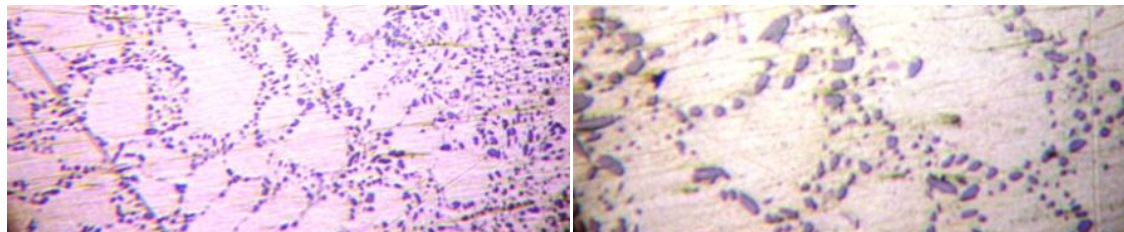


5. vzorek

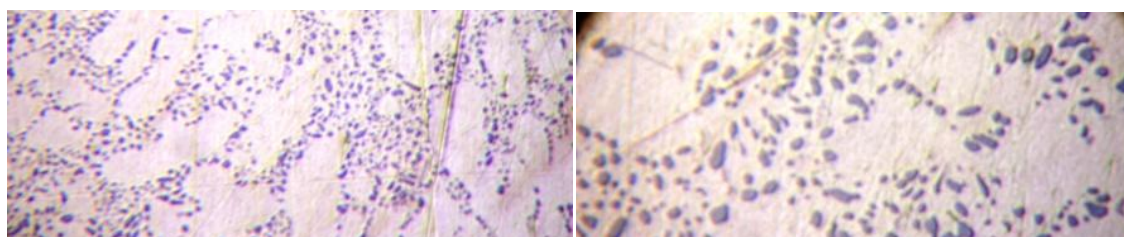


Příloha 1 (pokračování)

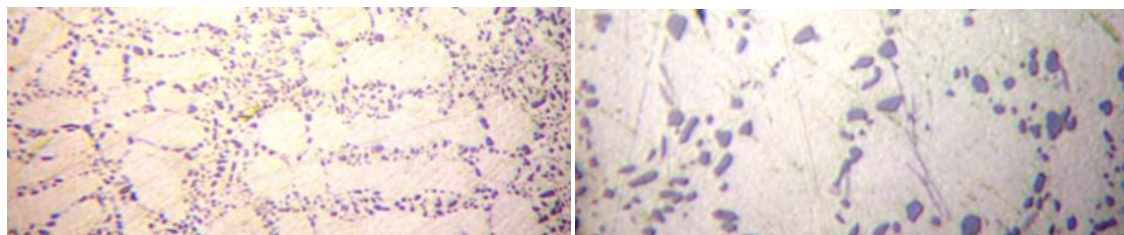
6. vzorek



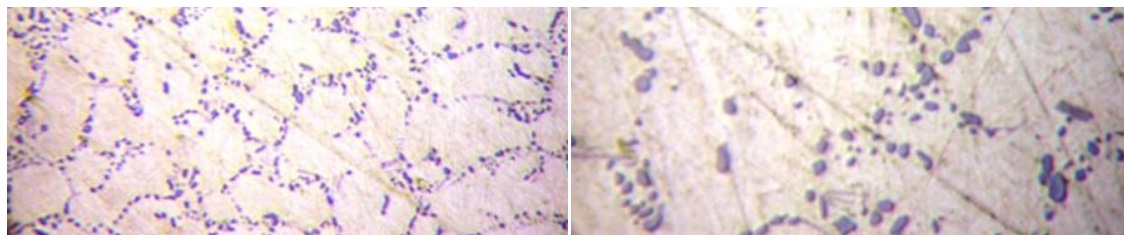
7. vzorek



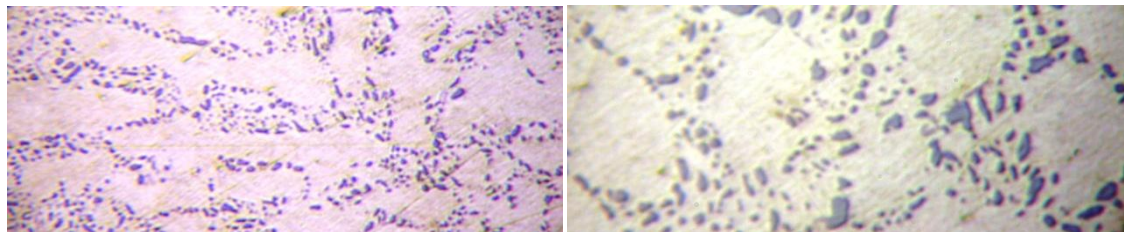
8. vzorek



9. vzorek



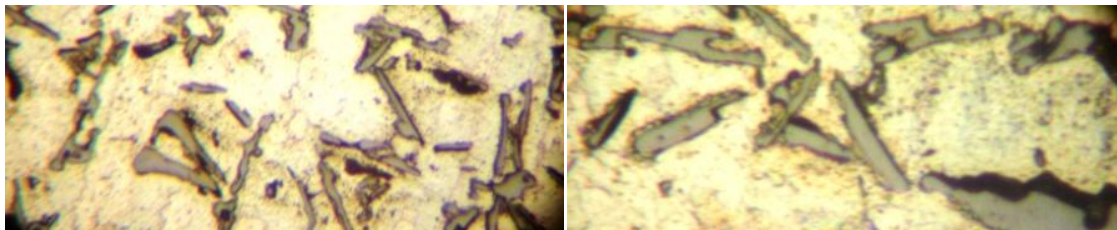
10. vzorek



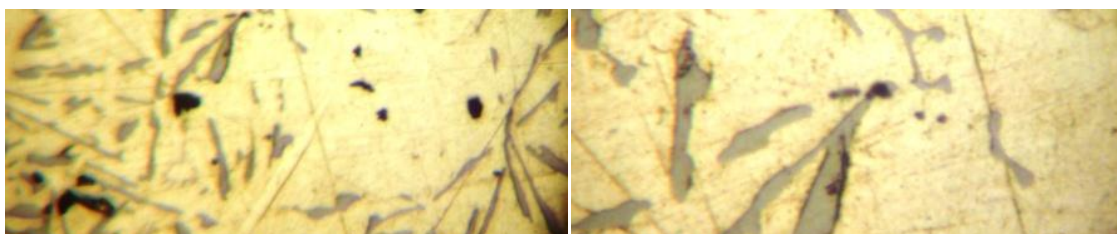
Příloha 2 – Mikrostruktura materiálu AlSi10Mg(a) litého do pískových forem

- zvětšení 100x (levý sloupec) a zvětšení 250x (pravý sloupec)
- vzorky jsou řazeny v pořadí, v jakém se odlévaly podle plánu výroby vzorků (viz tab. 7)

1. vzorek (pokusně leptán leptadlem FUSS po dobu 15 minut)



2. vzorek



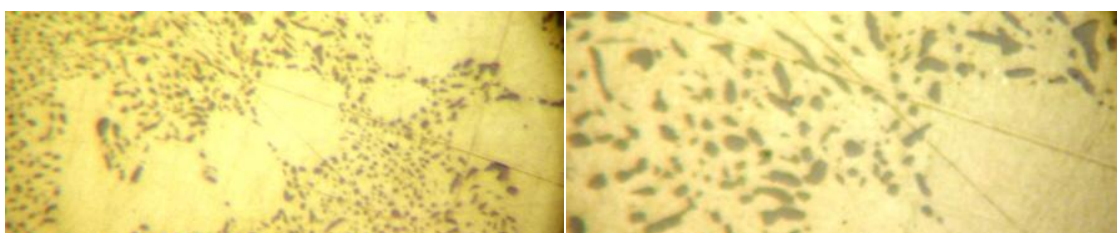
3. vzorek



4. vzorek

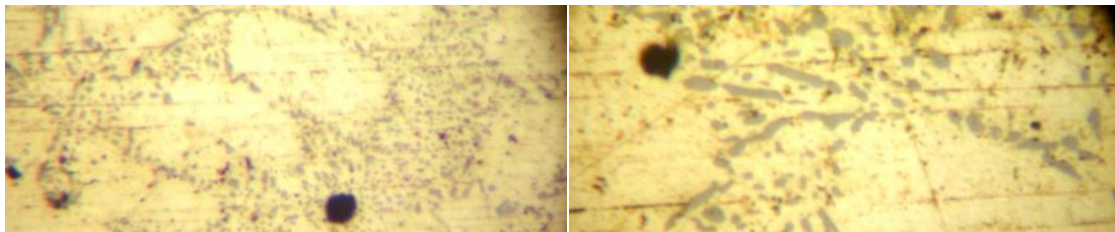


5. vzorek

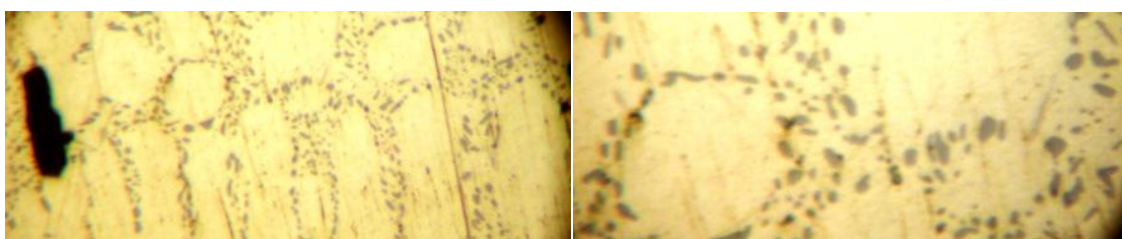


Příloha 2 (pokračování)

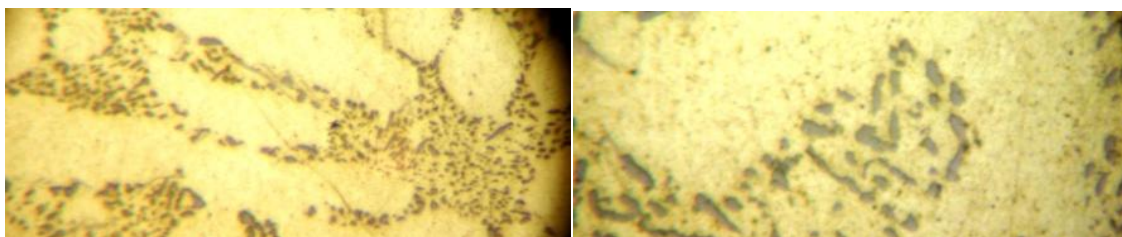
6. vzorek



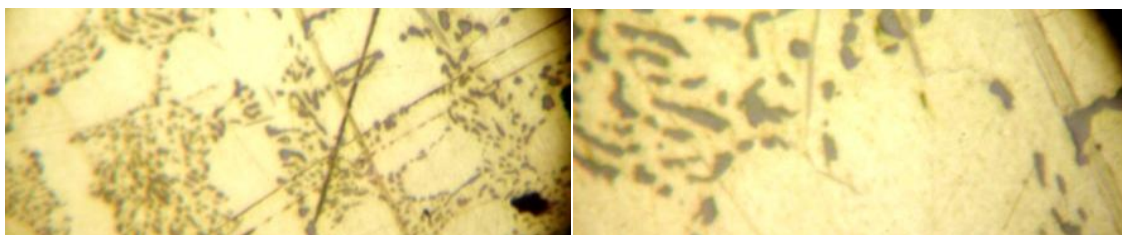
7. vzorek



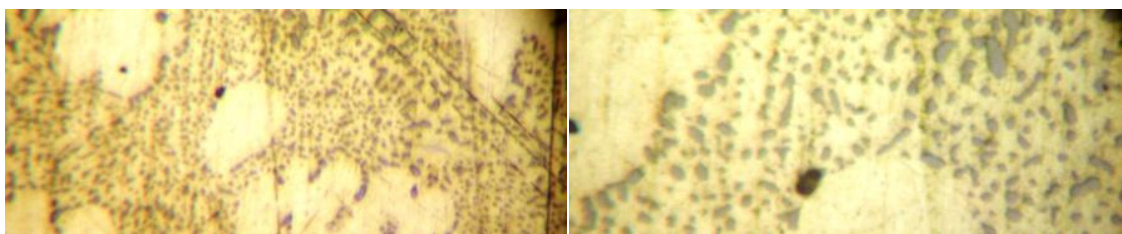
8. vzorek



9. vzorek



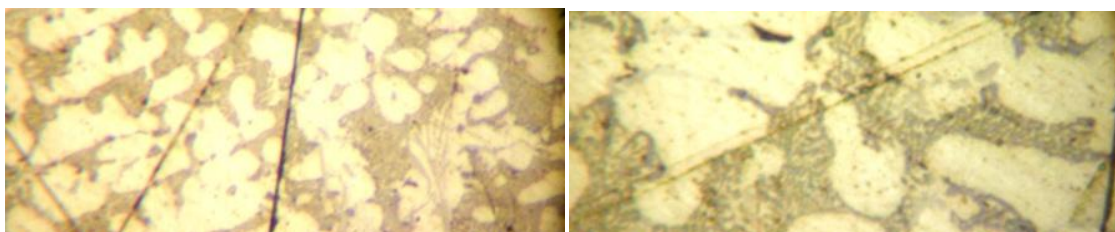
10. vzorek



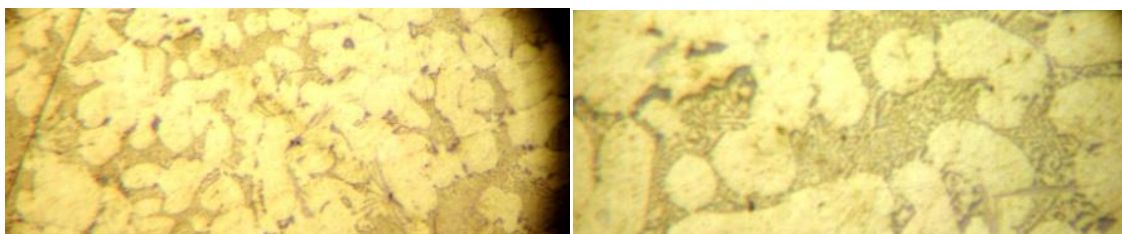
Příloha 3 – Mikrostruktura materiálu AlSi8Cu3 litého do kokily

- zvětšení 100x (levý sloupec) a zvětšení 250x (pravý sloupec)
- vzorky jsou řazeny v pořadí, v jakém se odlévaly podle plánu výroby vzorků (viz tab. 7)

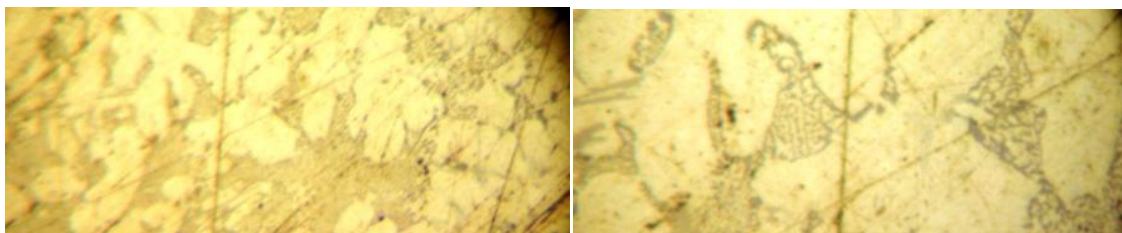
1. vzorek



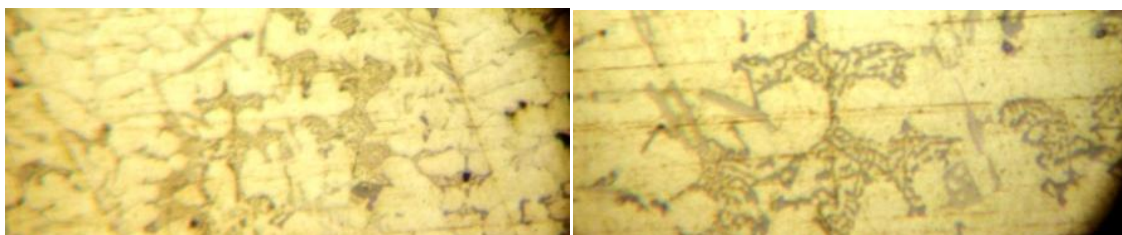
2. vzorek



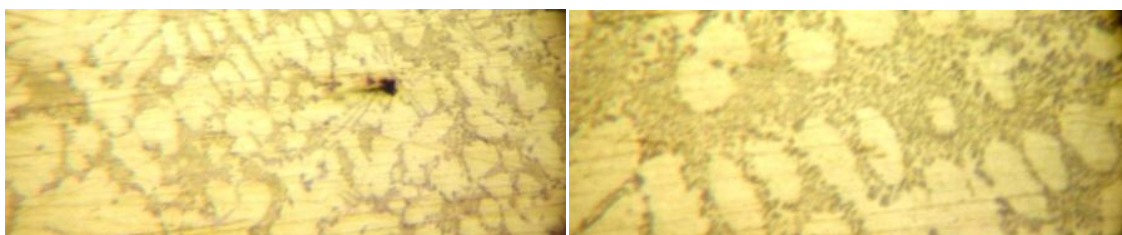
3. vzorek



4. vzorek

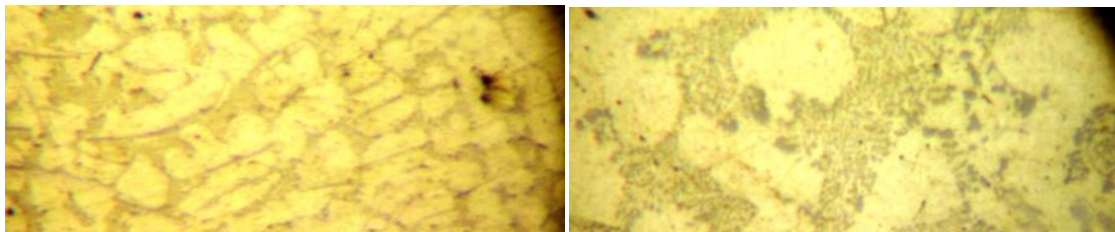


5. vzorek

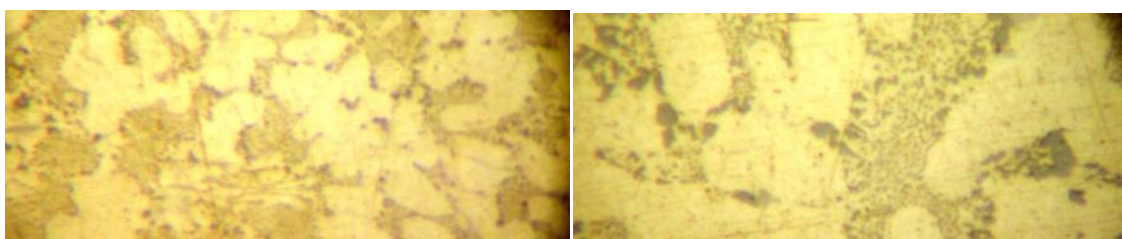


Příloha 3 (pokračování)

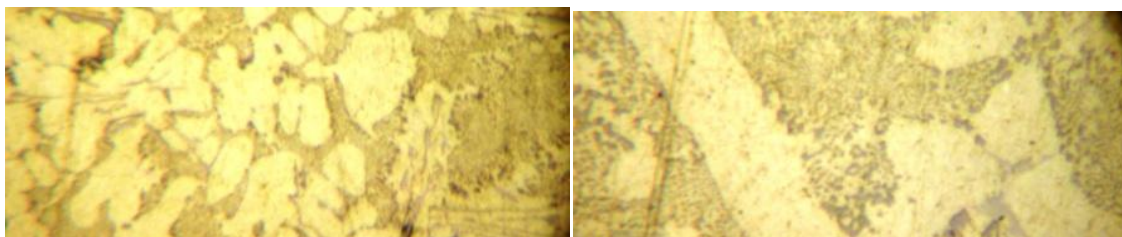
6. vzorek



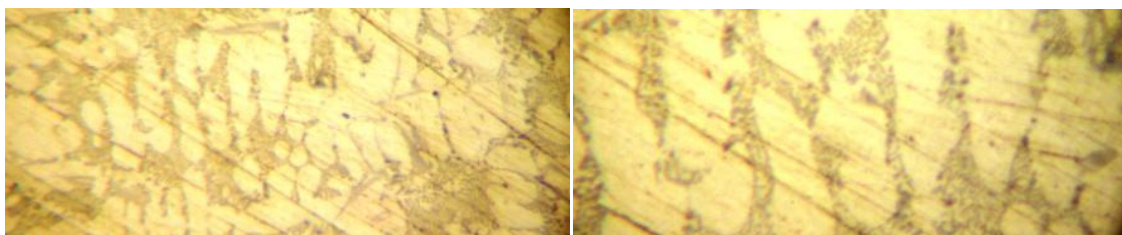
7. vzorek



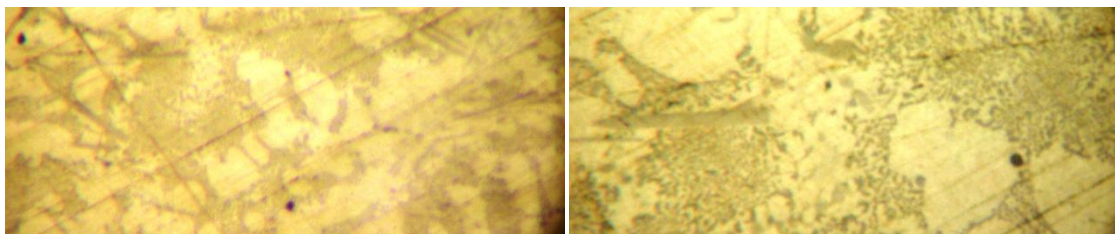
8. vzorek



9. vzorek



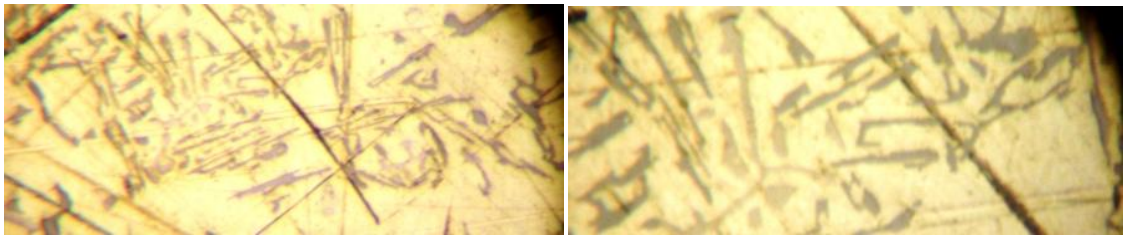
10. vzorek



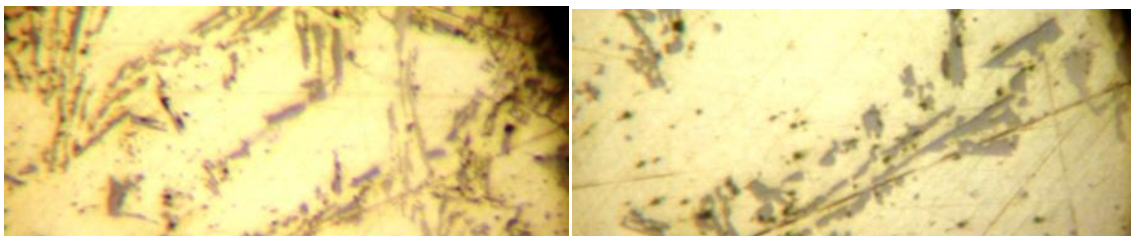
Příloha 4 – Mikrostruktura materiálu AlSi8Cu3 litého do pískových forem

- zvětšení 100x (levý sloupec) a zvětšení 250x (pravý sloupec)
- vzorky jsou řazeny v pořadí, v jakém se odlévaly podle plánu výroby vzorků (viz tab. 7)

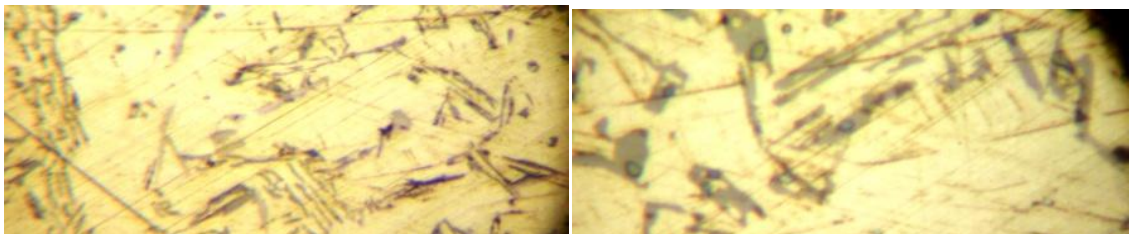
1. vzorek



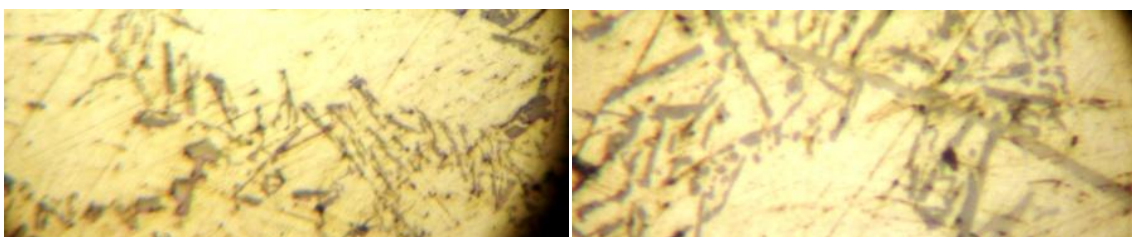
2. vzorek



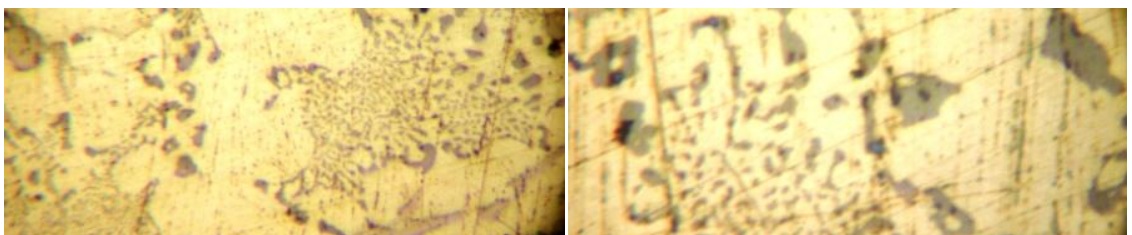
3. vzorek



4. vzorek

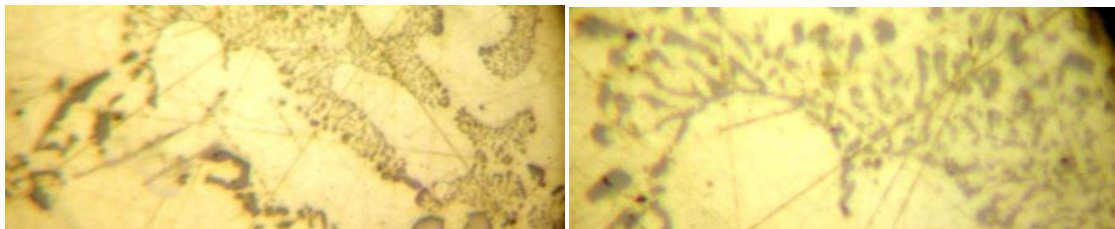


5. vzorek

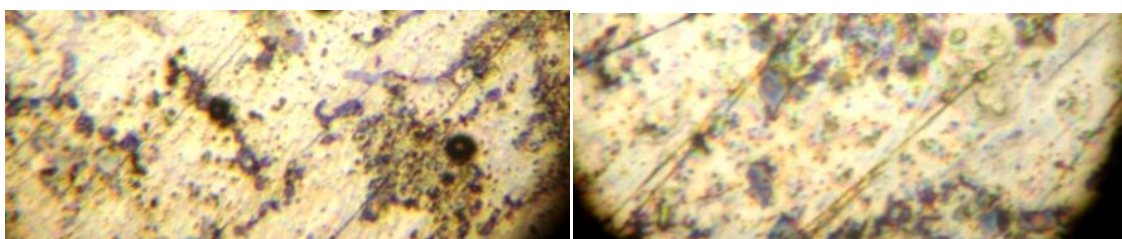


Příloha 4 (pokračování)

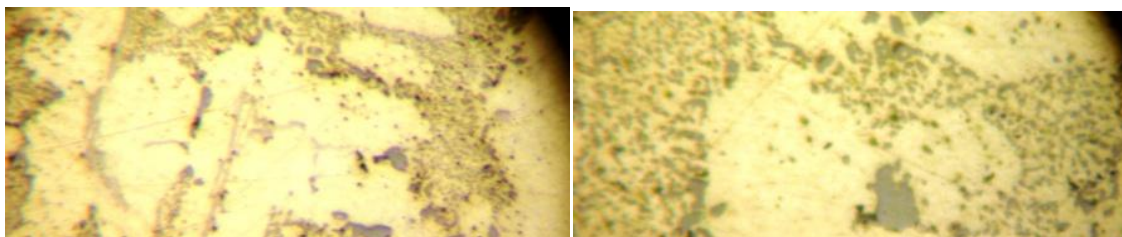
6. vzorek



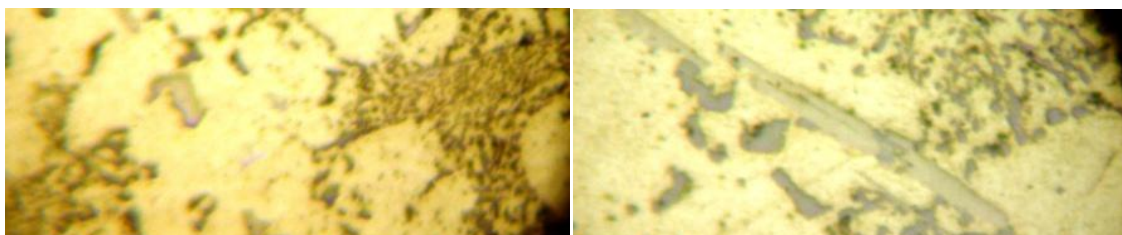
7. vzorek



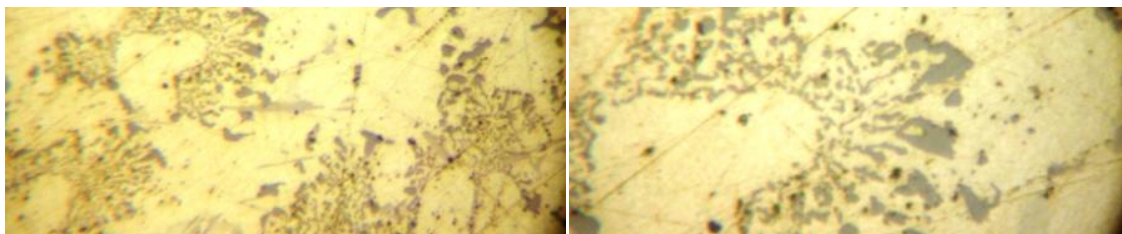
8. vzorek



9. vzorek



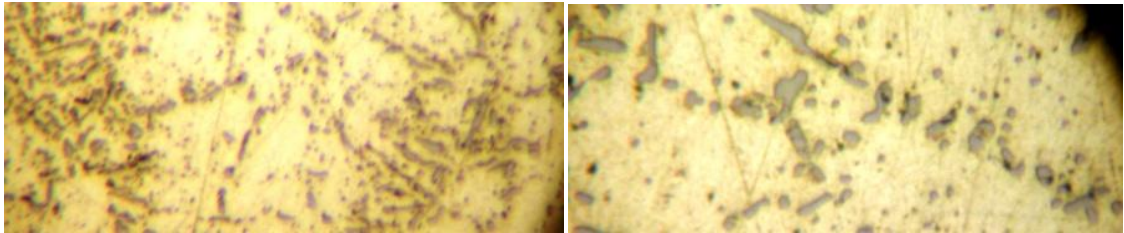
10. vzorek



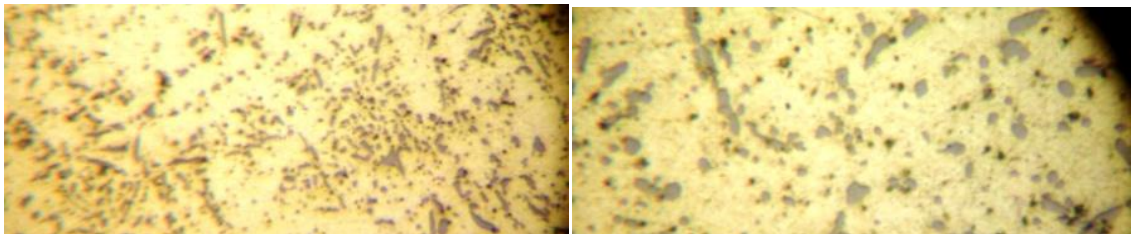
Příloha 5 – Mikrostruktura materiálu AlSiMg0,3 litého do kokily

- zvětšení 100x (levý sloupec) a zvětšení 250x (pravý sloupec)
- vzorky jsou řazeny v pořadí, v jakém se odlévaly podle plánu výroby vzorků (viz tab. 7)

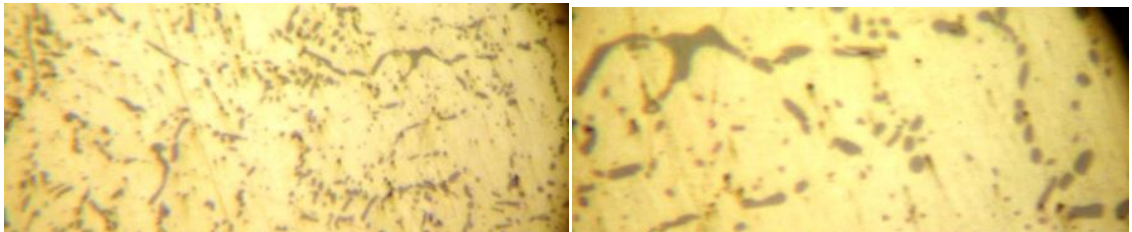
1. vzorek



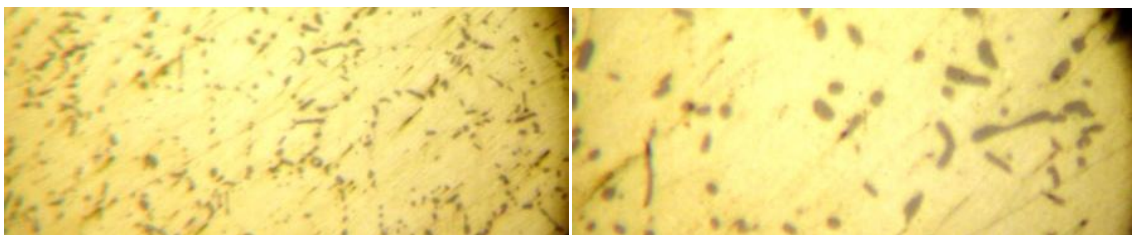
2. vzorek



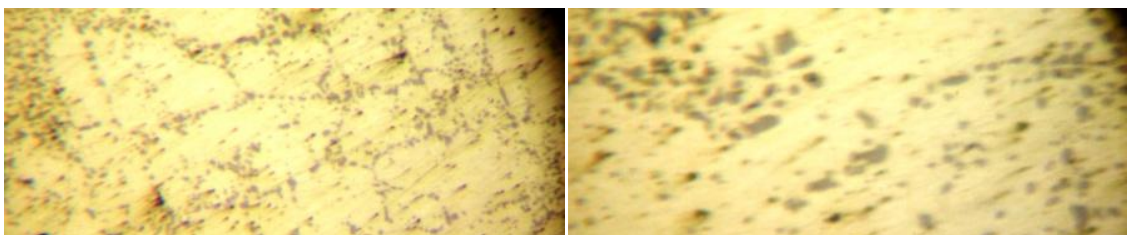
3. vzorek



4. vzorek

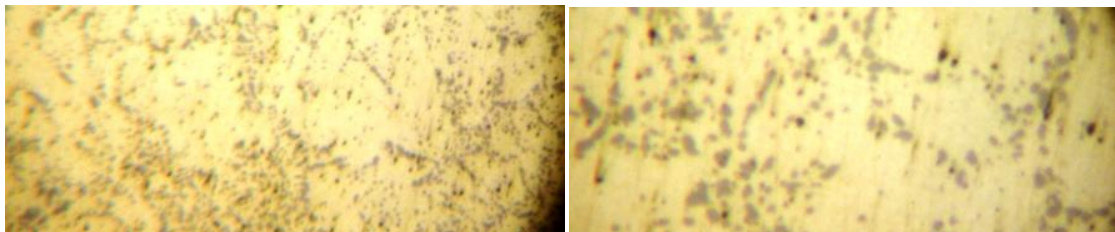


5. vzorek

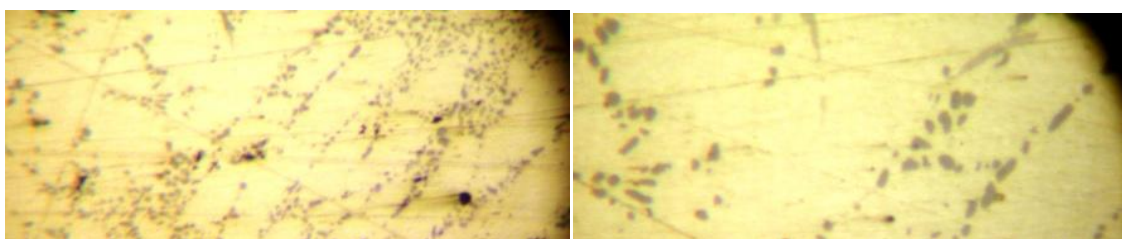


Příloha 5 (pokračování)

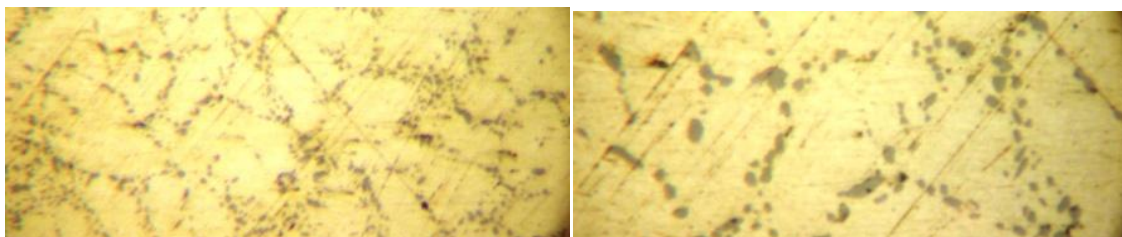
6. vzorek



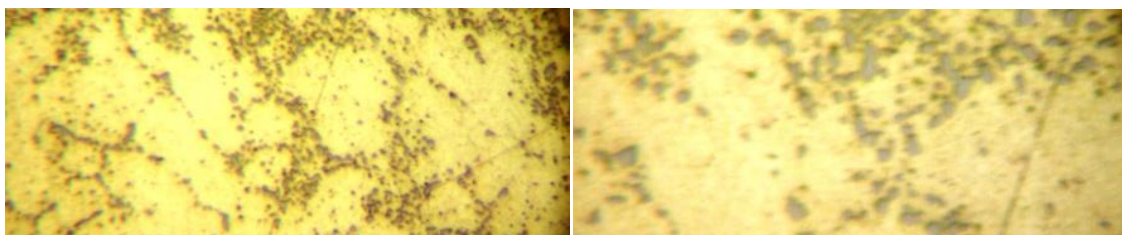
7. vzorek



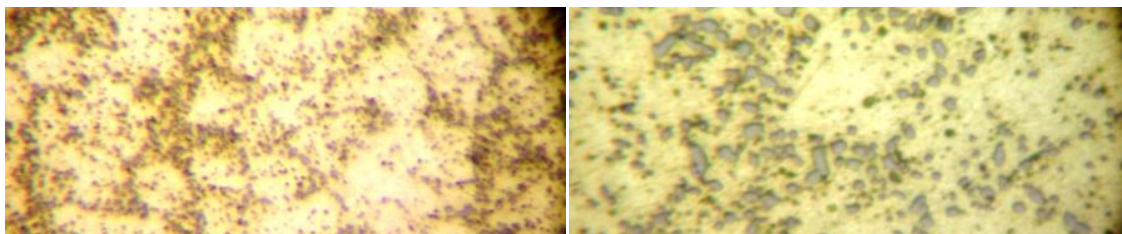
8. vzorek



9. vzorek



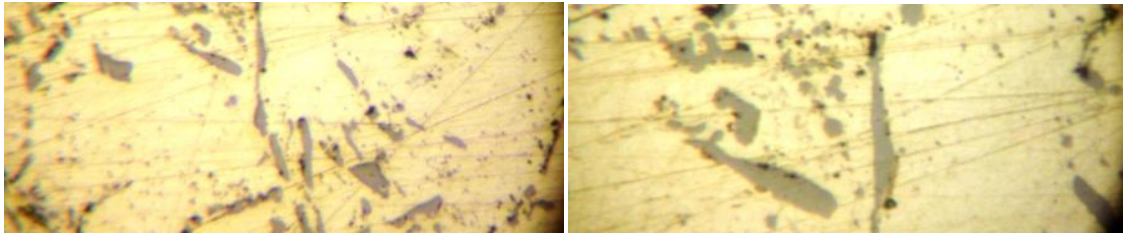
10. vzorek



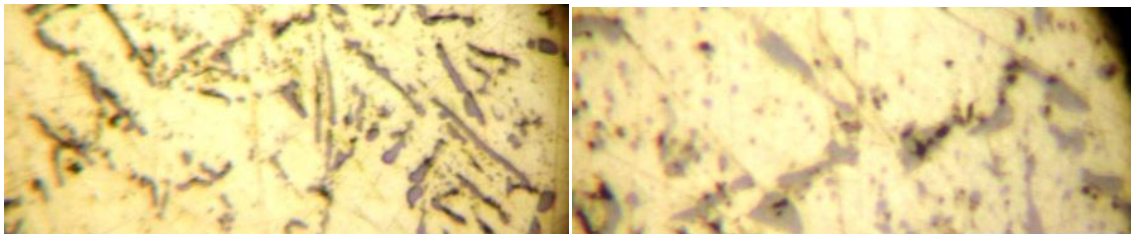
Příloha 6 – Mikrostruktura materiálu AlSiMg0,3 litého do pískových forem

- zvětšení 100x (levý sloupec) a zvětšení 250x (pravý sloupec)
- vzorky jsou řazeny v pořadí, v jakém se odlévaly podle plánu výroby vzorků (viz tab. 7)

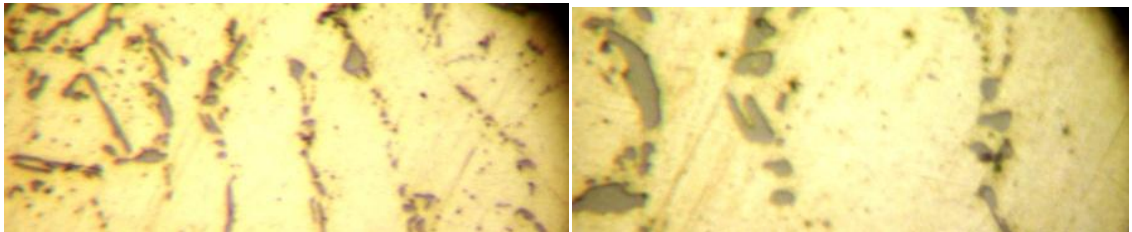
1. vzorek



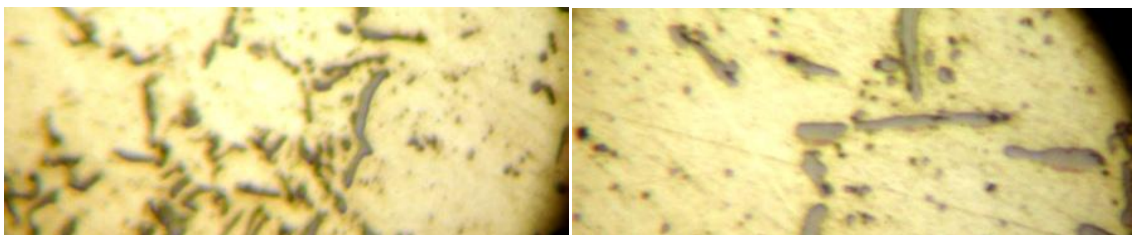
2. vzorek



3. vzorek



4. vzorek

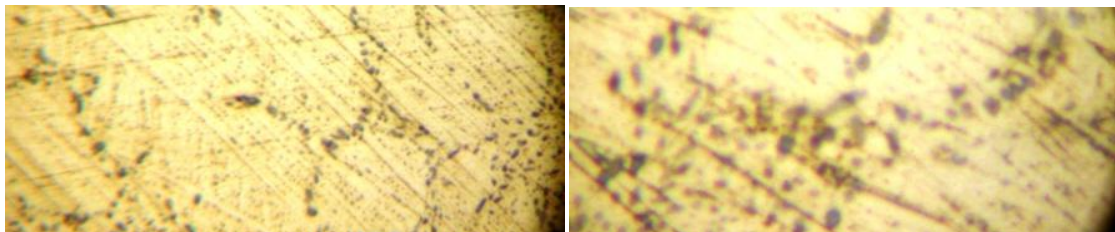


5. vzorek

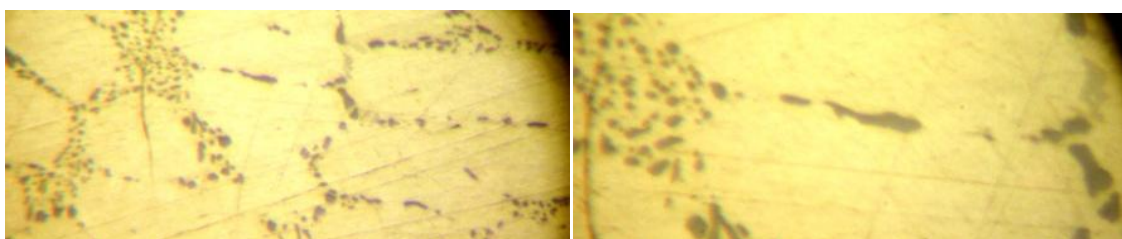


Příloha 6 (pokračování)

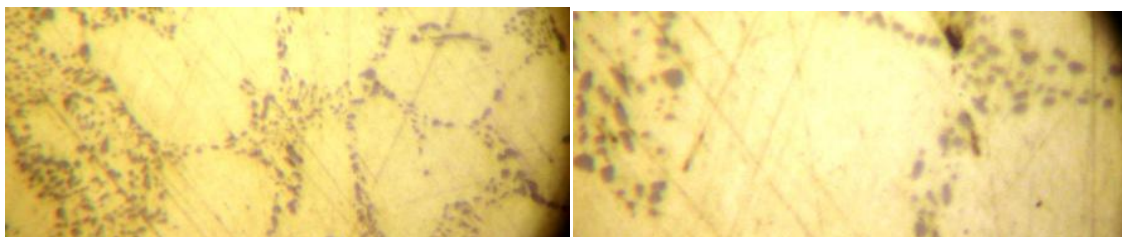
6. vzorek



7. vzorek



8. vzorek



9. vzorek



10. vzorek

