



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

Krystalizace slitin mědi

Bakalářská práce

Studijní program: B2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301R000 – Strojní inženýrství
Autor práce: **Jan Zajíc**
Vedoucí práce: prof. Ing. Iva Nová, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechanical Engineering ■

Crystallization of copper alloys

Bachelor thesis

Study programme: B2301 – Mechanical Engineering
Study branch: 2301R000 – Mechanical Engineering
Author: **Jan Zajíc**
Supervisor: prof. Ing. Iva Nová, CSc.



Tento list nahradte
originálem zadání.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Abstrakt

Bakalářská práce je rozdělena do dvou částí – teoretickou a experimentální. Teoretická část je zaměřena na charakteristiku mědi a jejích slitin, které nacházejí široké průmyslové uplatnění a patří mezi nejdůležitější neželezné kovy současnosti. Charakteristika a vlastnosti mědi a jejích slitin je zpracována na základě prostudované literatury. Experimentální část se zabývá odlitím destiček ze slitin CuZn30 a elektrovodné mědi do pískové formy a následně jejich metalografickým rozbohem zahrnujícím výbrus a leptání, pozorování struktury na světelném mikroskopu a zkoušku tvrdosti.

Klíčová slova: měď, mosaz, bronz, metalografický rozbor, krystalizace

Abstract

Bachelor thesis is divided into two parts – theoretical part and experimental part. Theoretical part is focused on properties of copper and copper alloys, which find great use in industry and belongs to one of the most important nonferrous metal of today. Properties of copper and copper alloys are processed on the base of examined literature. Experimental part is followed up to casting of two slabs, one from alloy CuZn30 and the second one from electrolytic copper to sand mold and their metallographic analysis which contain of grinding and corroding, observing structure on light microscope and hardness test.

Key words: copper, brass, bronze, metallographic analysis, crystallization

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. Ing. Ivě Nové, Csc. a Ing. Jiřímu Machutovi, Phd. z katedry strojírenské technologie TU Liberec za trpělivost a připomínky, které mi velmi pomohli k napsání této bakalářské práce

Obsah

Obsah

1 Úvod.....	8
2 Teoretická část práce.....	9
2.1 Měď.....	9
2.1.1 Vlastnosti mědi.....	9
2.1.2 Výroba mědi.....	10
2.1.3 Využití.....	11
2.2 Mosaz.....	11
2.2.1 Rovnovážný diagram Cu-Zn.....	12
2.2.2 Mechanické vlastnosti.....	14
2.2.3 Příměsi.....	14
2.2.4 Mosaz k tváření.....	15
2.2.5 Mosazi ke slévání.....	16
2.3 Bronzy.....	17
2.3.1 Cínové bronzy.....	17
2.3.2 Hliníkové bronzy.....	18
2.3.3 Beryliové bronzy.....	20
2.3.4 Olověné bronzy.....	20
2.3.5 Niklové bronzy.....	21
2.3.6 Křemíkové bronzy.....	22
2.3.7 Manganové bronzy.....	23
3 Experimentální část práce.....	24
3.1 Úvod.....	24
3.2 Příprava pískových forem.....	24
3.3 Metalurgická příprava taveniny.....	25
3.4 Stanovení složení slitiny pomocí spektrálního analyzátoru.....	27
3.5 Příprava a metalografické pozorování vzorků.....	28
3.5.1 Vzorek A, slitina CuZn 30.....	31
3.5.2 Vzorek B.....	32
3.6 Měření tvrdosti odlitků.....	34
3.7 Zhodnocení výsledků.....	36
4 Závěr.....	38
5 Seznam použité literatury.....	40

1 Úvod

Měď a její slitiny jsou silně spjatý s historií lidstva. Nakonec jedna ze slitin mědi, bronz, dala název celé jedné epoše naší historie a to době bronzové, která v Evropě trvá zhruba od 2000 př. n. l. do 800 př. n. l.. Užívání slitin mědi má ale nepřetržitou tradici až dodnes a v posledním století naopak výroba mědi stoupá.

Asi 45 % světové produkce mědi je dnes využíváno na výrobu slitin. Jejich příznivé vlastnosti jim zajišťují uplatnění ve všech možných oborech na výrobky všech možných tvarů a velikostí. Používají se v elektronice díky svým vodivým nebo odporovým vlastnostem, ve stavebnictví díky svým antikorozním vlastnostem nebo ve strojírenství například na výrobu ložisek díky odolnosti proti opotřebení. Zpracovávají se sléváním nebo tvářením. Ne všechny slitiny jsou ale vhodné na všechno a je třeba pečlivě studovat jejich vlastnosti, které jsou dány jejich složením a krystalickou strukturou.

V oblasti slévárenství odlitky ze slitin mědi nachází stále větší uplatnění v různých průmyslových odvětvích. Jejich výroba je poměrně drahá a technicky náročná, jejich využití je spojeno s vysokou tepelnou vodivostí a odolností proti korozi. Pro slévárenské účely se používají obě známé skupiny slitin mědi – bronzы a mosazi. Bronzы používají se pro výrobu vysoce namáhaných součástí, věnce ozubených kol, šneková kola, pouzdra, sedla čerpadel, armatury pro vysoké tlaky. Mosazi se používají pro výrobu ozubených kol, speciálních matic, ložiskových pouzder, částí čerpadel, armatur, dobře odolávají mořské vodě. V současné době se elektrovodná měď začíná mimořádně používat při výrobě speciálních, velmi drobných odlitků.

V současné době se pracovníci na Katedře strojírenské technologie - Technická univerzita v Liberci zabývají metalurgickým výzkum mědi a jejich slitin. S tímto výzkumem úzce souvisí tato bakalářská práce, která je zpracována na téma: “Krystalizace slitin mědi“.

2 Teoretická část práce

2.1 Měď

2.1.1 Vlastnosti mědi

Měď je růžovohnědý nepolymorfni kov krystalizující v krychlové plošně středěné soustavě. Měď má hustotu 8940 kg/m^3 a taví se při teplotě 1083°C což jí řadí mezi kovy se střední teplotou tání. Dobře se tváří i pájí, má dobrou odolnost proti korozi a to i ve slané vodě a jiných agresivních prostředích. Z kovů pak má po stříbru nejlepší tepelnou i elektrickou vodivost. Nevýhodou pak je špatná obrobiteľnosť z dôvodu lepení na obráběcí nástroje. V tabulce 1 je uveden přehled hodnot základních fyzikálních veličin čisté mědi.

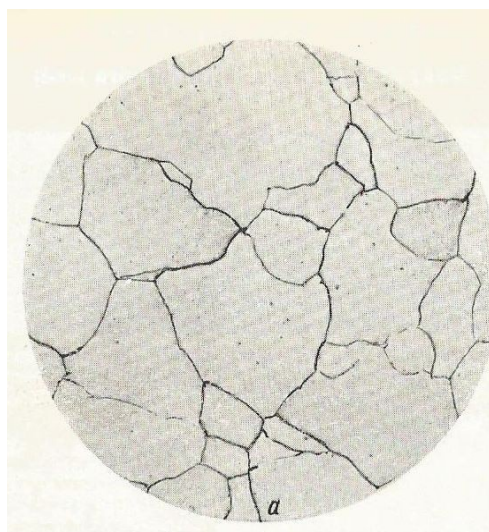
Tabulka 1.: Fyzikální vlastnosti čisté mědi

Číslo	Veličina	Hodnota	Jednotka
1.	Atomové číslo	29	-
2.	Atomová hmotnost m_A	63,55	-
3.	Atomový poloměr	128	pm
4.	Elektronová konfigurace	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	-
5.	Oxidační číslo	I, II, III, IV	-
6.	Krystalová struktura	krychlová, plošně centrovaná	-
7.	Hustota	8940	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
8.	Tvrđost	3	podle Mohsovy stupnice
9.	Magnetické chování	Diamagnetické	-
10.	Teplota tání	1084,62 (1357,77)	$^\circ\text{C}$ (K)
11.	Teplota varu	2562 (2835,15)	$^\circ\text{C}$ (K)
12.	Molární objem	$7,11 \cdot 10^{-6}$	m^3/mol
13.	Elektrická vodivost	$58,108 \cdot 10^6$	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
14.	Měrný elektrický odpor	16,78	$\text{n}\Omega \cdot \text{m}$
15.	Tepelná vodivost	386	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
16.	Molární skupenské teplo tání	13	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

17.	Molární skupenské teplo varu	307	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
18.	Molární Měrná tepelná kapacita	24,44	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Mechanické vlastnosti čisté mědi jsou dány její krystalickou mřížkou. S typem krystalické mřížky úzce souvisí i její tvářitelnost. Za normálních nebo snížených teplot jsou tvárnost a houževnatost čisté mědi velice dobré. Vlivem zvyšující se teploty trvale klesají u mědi pevnostní a kolem teploty 500°C i plastické vlastnosti. Z tohoto důvodu se měď tváří buď zastudena nebo za teplot 800 až 900°C . Vlivem tváření zastudena se zvyšuje pevnost a klesá tažnost.

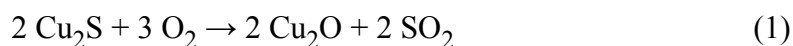
Na obr. 1 je uvedena mikrostruktura čisté mědi.



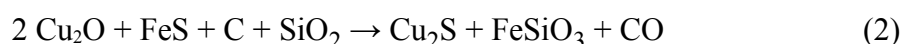
Obr. 1: Mikrostruktura čisté mědi zvětšeno $100\times$ [3]

2.1.2 Výroba mědi

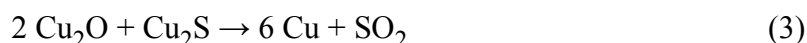
Měď se získává ze sulfidických rud (obsahuje i FeS), které jsou bohaté na železo, ale obsahují jen asi 1% mědi. Proto se v prvním kroku vytěžená ruda nejprve drtí a pak koncentruje, díky čemuž obsah mědi stoupne na 15 až 20 %. Následně se ruda praží, čímž se z ní odstraňuje síra a sulfidy se převádějí na oxidy, dle následující chemické rovnice:



Dále se odstraňuje vzniklý oxid SO_2 . V druhém kroku se přidá koks a oxid křemičitý a v plamenné nebo šachtové peci za teploty zhruba 1400°C je oxid měďnatý z minulého kroku opět převeden na sulfid. V tomto kroku se projevuje i přítomnost FeS (ze sulfidické rudy). Celá tato procedura probíhá proto, aby bylo odstraněno železo ve formě křemičitanu železnatého. Sulfid měďnatý se pak usazuje na dně pece. Těto usazenině se říká měděný lech. Celý chemický proces lze popsat touto chemickou reakcí:



V závěrečném kroku se roztavený lech vlije do konvertoru a při vhnání stlačeného vzduchu zbytky sulfidu železnatého přecházejí na oxid, čímž vytvářejí strusku. Poté probíhá oxidace sulfidu měďnatého na oxid měďnatý, který spolu se sulfidem měďnatým reaguje a vylučuje se čistá měď.



Dále se měď čistí elektrolytickým procesem.

2.1.3 Využití

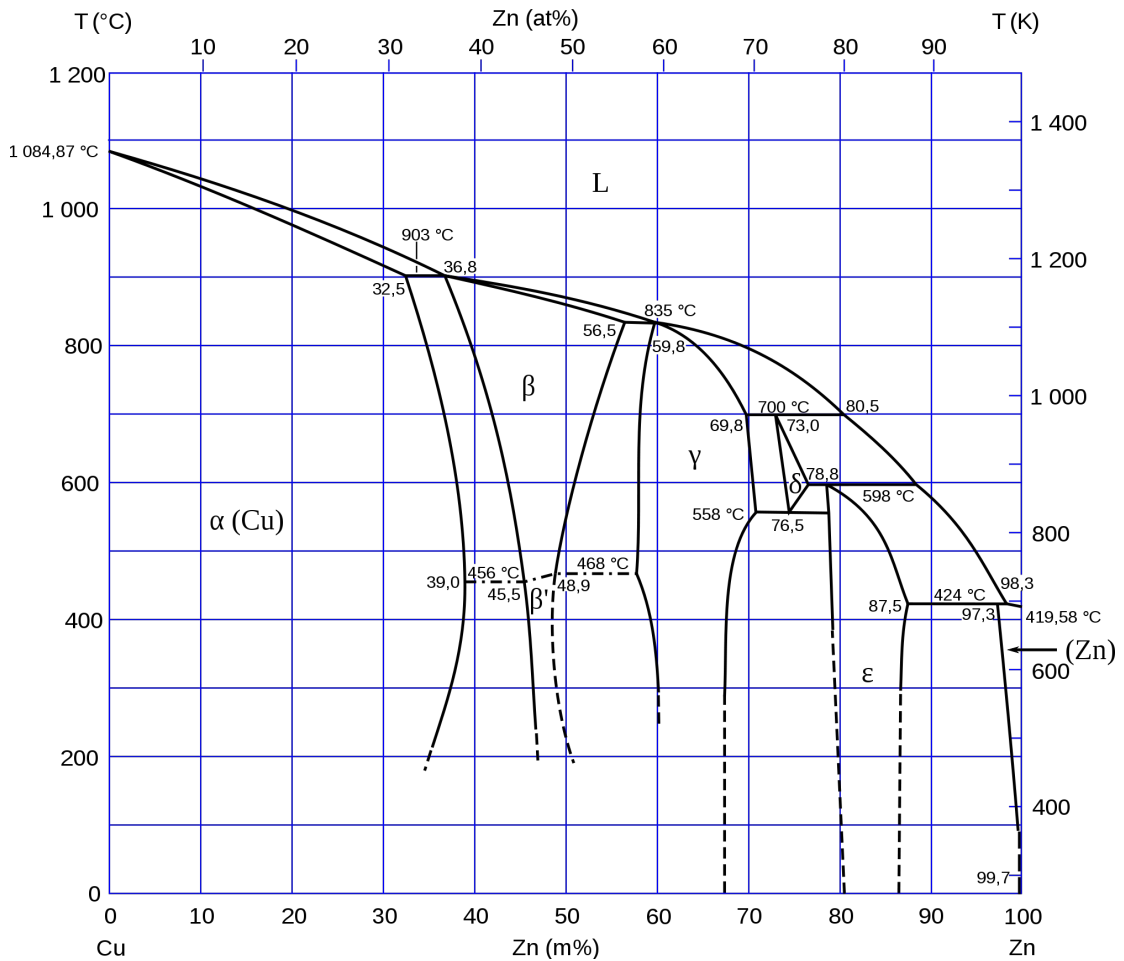
Čistá měď se využívá díky své elektrické zejména v elektrotechnice na výrobu elektrických vodičů nebo díky své tepelné vodivosti například na výrobu kotlů a chladičů. Téměř 45% mědi je také využíváno na výrobu slitin, které mají velmi široké využití v průmyslu.

2.2 Mosaz

Mosazi jsou slitiny mědi a zinku. Mimo tyto dva prvky obsahují ještě jisté množství nečistot nebo také určitý obsah přísad, které mají za cíl zlepšit vlastnosti slitiny podle toho k čemu je určena. Na výrobu mosaz je spotřebováno zhruba 25% světové produkce mědi. Mosazi rozlišujeme podle způsobu zpracování na slévárenské a tvářené. Samostatnou kapitolu pak tvoří tvrdé pájky.

2.2.1 Rovnovážný diagram Cu-Zn

Na Obr. 2 uveden binární diagram Cu-Zn

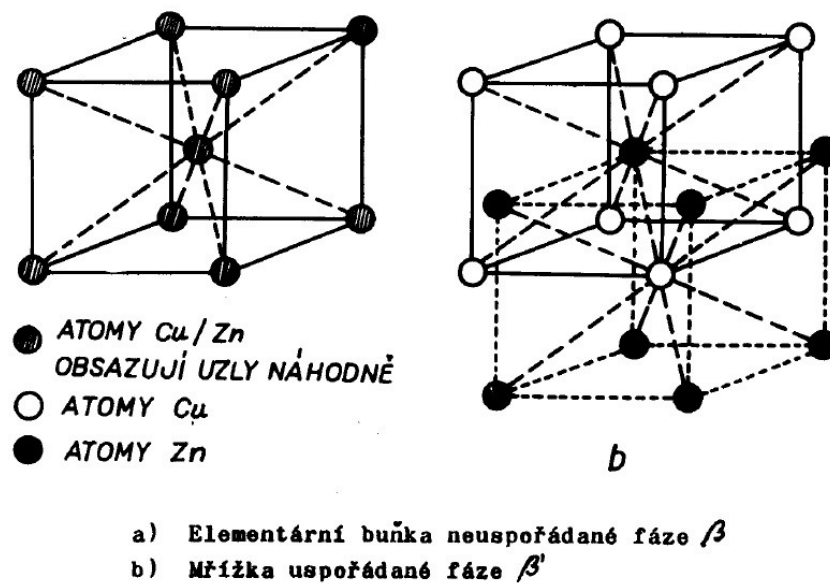


Obr. 2: Binární diagram Cu-Zn [4]

Fáze α (tuhý roztok zinku v mědi) má krychlovou plošně středěnou mřížku stejně jako měď a rozpouští maximálně 39% zinku za teploty kolem 456°C. Rozpustnost zinku s klesající teplotou klesá na 33%. Ve slitinách s vyšší koncentrací zinku se za pokojových teplot zachovává přesycený tuhý roztok α a proto mají slitiny až do koncentrace 39% homogenní strukturu.

Slitiny s koncentrací zinku 32% až 36% zinku krystalizují za peritektické reakce kolem teploty 903°C, kde část primárně vyloučených krystalů fáze α reaguje s taveninou za vzniku krystalů fáze β . Při poklesu teploty se poměr množství obou druhů krystalů mění (podíl fáze β se zmenšuje) a po snížení teploty pod 456°C existuje ve slitině už pouze krystaly tuhého roztoku α . Největší pevnost má kombinace fází α a β s obsahem zinku 45%.

Přeměna fáze β na fázi α způsobuje pokles houževnatosti. U slitin, které mají koncentraci zinku 36 až 56% existuje po ztuhnutí pouze fáze β . Fáze β má krychlovou prostorově středěnou krystalickou mřížku s náhodným rozmístění atomů mědi a zinku a je poměrně dobře tvárná. Při teplotě mezi 454°C a 468°C přechází v uspořádanou fázi β' která má krychlovou prostorově středěnou krystalickou mřížku s atomy mědi v rozích a atomy zinku ve středu elementární mřížky. Fáze β' je tvrdá a křehká. Slitiny v rozmezí 39% až 45% zinku mají výslednou heterogenní strukturu složenou z krystalů tuhého roztoku α a fáze β' . Slitiny s obsahem zinku od 45% do 50% mají homogenní strukturu složenou pouze z fáze β' . Pokud je ve slitině větší množství zinku než 50% je výsledná struktura složena z fází β' a γ . Na Obr. 3 uvedeny krystalické struktury fáze β a β' .



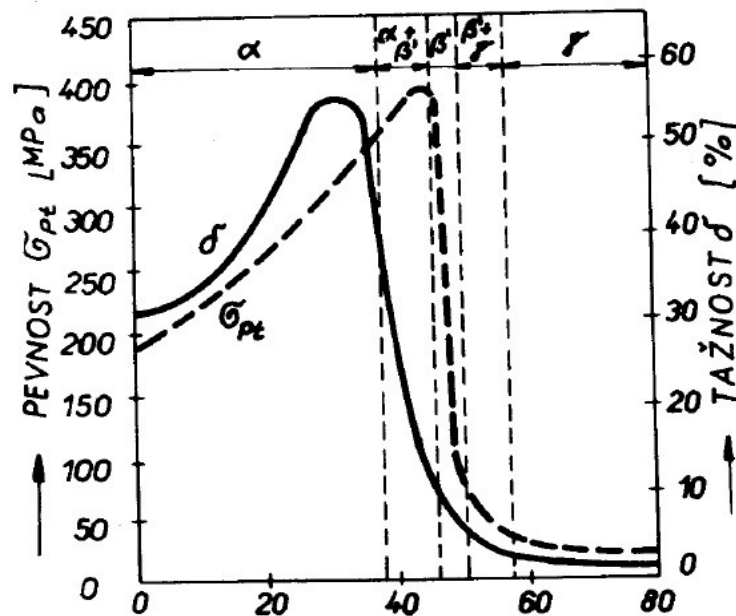
Obr. 3: Krystalická struktura fáze β a β' [1]

Fáze γ je elektronová chemická sloučenina Cu_5Zn_8 . Má krychlovou krystalickou mřížku a je velice tvrdá a křehká.

Slitiny s obsahem zinku nad 45% se v praxi vzhledem ke svým vlastnostem až na malé výjimky nepoužívají.

2.2.2 Mechanické vlastnosti

Se vzrůstajícím obsahem zinku ve slitině stoupá pevnost v tahu a tvrdost a do koncentrace zinku 30 až 35% i tvárnost. Slitinám, s heterogenní strukturou $\alpha+\beta'$, se tvrdost a pevnost s rostoucím obsahem zinku ve slitině dále zvyšuje, ale klesá tažnost, což je zapříčiněno přítomností tvrdé a křehké fáze β' . Pokud je přítomna pouze fáze β' (45 až 50% zinku) případně $\beta'+\gamma$ (více než 50% zinku), vzrůstá tvrdost, tažnost klesá na nepatrné hodnoty a snižuje se pevnost v tahu. homogenní mosazi (α) jsou tedy měkké a dobře tvárné za tepla i za studena, ale podobně jako u čisté mědi se u nich projevuje pokles plastických vlastností při teplotách kolem 500°C a zpracovávají se proto převážně za studena. Heterogenní mosazi ($\alpha+\beta'$) jsou pevnější a tvrdší ale podstatně méně tvárné. Zlepšení plastických vlastností nastává kolem teploty 700°C, proto se protlačují nebo lisují za tepla. Na Obr. 4 uveden vliv obsahu zinku na mechanické vlastnosti mosazi.



Obr. 4: Vliv obsahu zinku na mechanické vlastnosti mosazi [1]

2.2.3 Příměsi

Mosazi obsahují různé příměsi ať už žádoucí nebo nežádoucí. Příměsi mají v mosazi podobné účinky, jako v mědi tedy například síra snižuje tvárnost za tepla. Pro zlepšení vlastností slitiny se používají legury. Upřesňující název těchto mosazí je odvozen od prvku, který je krom mědi a zinku zastoupen v největším množství.

Cínové mosazi obsahují od 0,5 do 1,5% cínu. Legování cínem zvyšuje korozní odolnost proti mořské vodě, proto se cínové mosazi používají na výrobu lodních zařízení.

Manganové mosazi s obsahem manganu 3 až 4% se pro své dobré antikorozií mechanické vlastnosti používají na výrobu součástí zámořských lodí.

Hliníkové mosazi mají obsah hliníku 3 až 3,5% a jsou tvrdé, pevné a mají dobré antikorozií vlastnosti.

Niklové mosazi s obsahem zinku 14 až 18% mají vysokou odolnost proti korozi. Po tváření za studena se používají na výrobu pružin. Jsou také známi po obchodním názvem alpaka, new silver nebo argentin a díky své barvě imitující stříbro jsou používány na výrobu dekoračních předmětů. Slitina se 45% niklu a 5% manganu je známa jako konstantan a je používána jako odporový materiál.

Křemíkové mosazi obsahují 3% křemíku. Jsou dobře tvářitelné zastudena i zatepla a dobře odolávají korozi. Přídavek 3% olova snižuje smykové tření a takové slitiny jsou pak používány na výrobu ložisek.

Olovené mosazi se dobře obrábí, ale mají špatnou tvárnost a houževnatost. Obvykle se používají slitiny s 1 až 2% olova. Používají se na méně namáhaná kluzná ložiska a pouzdra.

Mosazi obsahující 50% mědi a 25 až 30% stříbra případně ještě další prvky jako nikl a mangan se používají jako pájky.

2.2.4 Mosaz k tváření

K tváření se používají jednofázové mosazi α (s obsahem zinku do 37%) a dvoufázové mosazi $\alpha+\beta$ (s obsahem zinku od 37 do 42%) se s níženou tvářitelností.

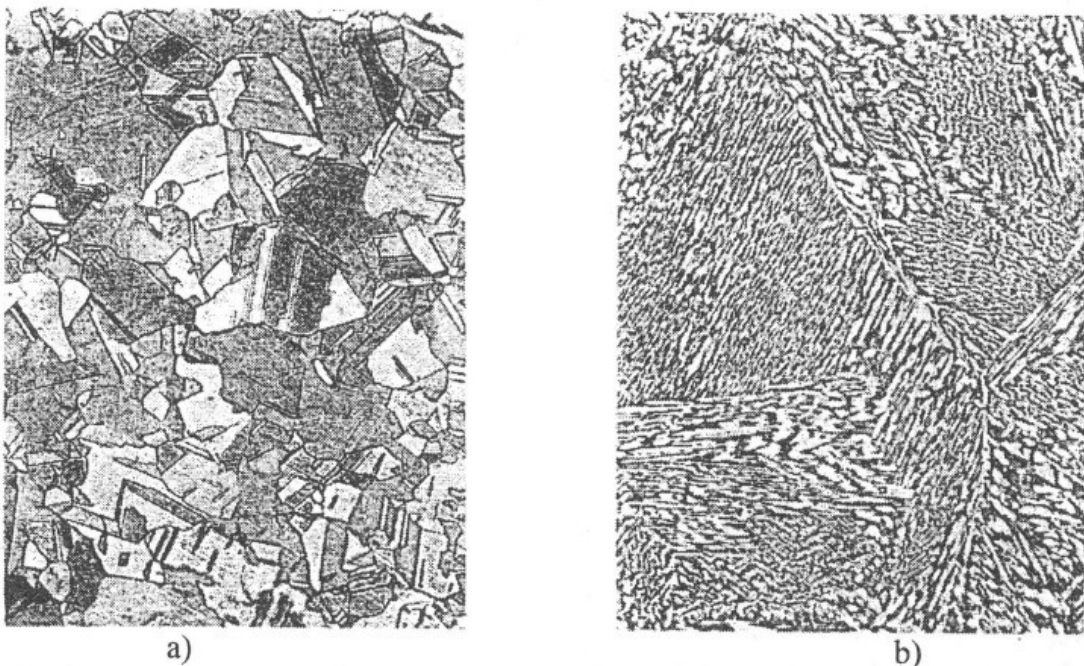
Jednofázové mosazi jsou dobře tvářitelné za studena. Mají typicky žlutou barvu, která se se snižujícím obsahem zinku mění na barvu čisté mědi. S rostoucím zastoupením zinku ve slitině roste pevnost, tvrdost a tažnost mosazi, snižuje se ale tepelná a elektrická vodivost. Mosazi tvářené za studena mohou mít oproti vyžíhanému stavu i dvakrát vyšší mez pevnosti i kluzu, ale klesá tažnost. Velký vliv na mez kluzu má velikost zrn, kdy s klesající velikostí zrn roste mez kluzu. Mosazi s větší hrubostí mají horší plastické vlastnosti. Mosazi dosahují největší tažnost při obsahu zinku okolo

30%. Tyto slitiny jsou však velice náchylné na nečistoty, zejména na olovo, které zhoršuje zpracovatelnost za tepla. Mosazi s obsahem zinku od 14% do 20% se nazývají tombaky a mají dobrou tvářitelnost zastudena. Velice dobře také odolávají korozi, zvláště pak korozi pod napětím. Nejlepší tvářitelnost zastudena pak mají mosazi s obsahem zinku 30%, které jsou využívány například k výrobě nábojnic.

Dvoufázové mosazi $\alpha+\beta$ se využívají pouze k tváření za tepla. Oproti jednofázovým mosazím nejsou citlivé na příměsi a naopak se do nich některé prvky záměrně přidávají. Jsou ale velmi náchylné ke korozi, zejména pak korozi pod napětím vnějším namáháním, nebo i vnitřním pnutím například po tváření zastudena. Nejlepší ochranou proti této korozi je vyžhání mosazi na teplotu 250 až 300°C.

Z mosazí určených k tváření se vyrábějí hlavně plechy, trubky, dráty které se dále zpracovávají tažením a tlačením, ražením a lisováním.

Na Obr. 5 uvedena mikrostrukturu jednofázové a dvoufázové mosazi



Obr. 5: Struktura mosazí zvětšena 100× a) jednofázová mosaz α b) dvoufázová mosaz $\alpha+\beta$ [6]

2.2.5 Mosazi ke slévání

Nejlepší slévárenské vlastnosti mají mosazi se strukturou β , což odpovídá slitinám se zhruba 40% zinku. Běžně se ale používají slitiny s obsahem zinku od 20 do 55%

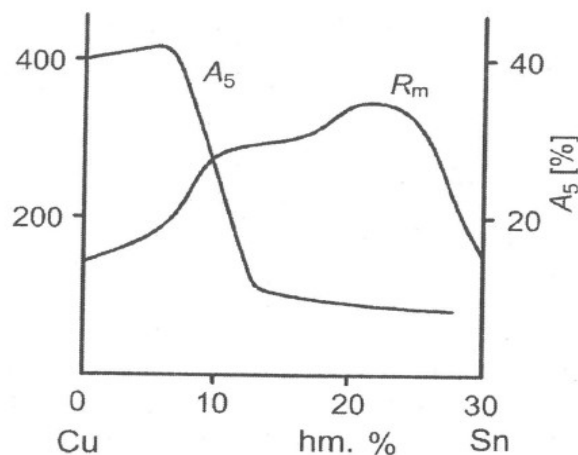
zinku. Krom zinku mohou mosazi ke slévání obsahovat 2 až 3% olova a dále například hliník a křemík

2.3 Bronzy

Jako bronz jsou označovány slitiny mědi se všemi kovy kromě zinku. Jejich název je odvoze od prvku, který je ve slitině krom mosazi nejvíce zastoupen. Bronzy mají špatnou elektrickou vodivost, ale dobře odolávají korozi.

2.3.1 Cínové bronz

Cínové bronz jsou slitiny mědi a cínu. Obvykle neobsahují více než 33% cínu. Cínové bronz určené k tváření obvykle obsahují 6 až 8%, ve výjimečných případech až 12% cínu. S rostoucím obsahem cínu roste pevnost, tvrdost a tažnost až do 8% cínu kdy se tažnost začíná výrazně snižovat. Tvářením za studena se mechanické vlastnosti zlepšují. Do těchto slitin se přidává olovo, které sice snižuje plastické vlastnosti, ale zvyšuje vlastnosti pevnostní. Tyto slitiny se používají k výrobě pružin, membrán, pro elektrotechnický a chemický průmysl a na namáhaná pouzdra kluzných ložisek. Cínové bronz pro tváření se obvykle homogenizačně žihají při teplotě 700°C a jsou následně rychle ochlazeny, čímž se zvyšuje jejich mez pevnosti. Na Obr. 6 uvedeny vlastnosti cínového bronzu v závislosti na obsahu cínu.

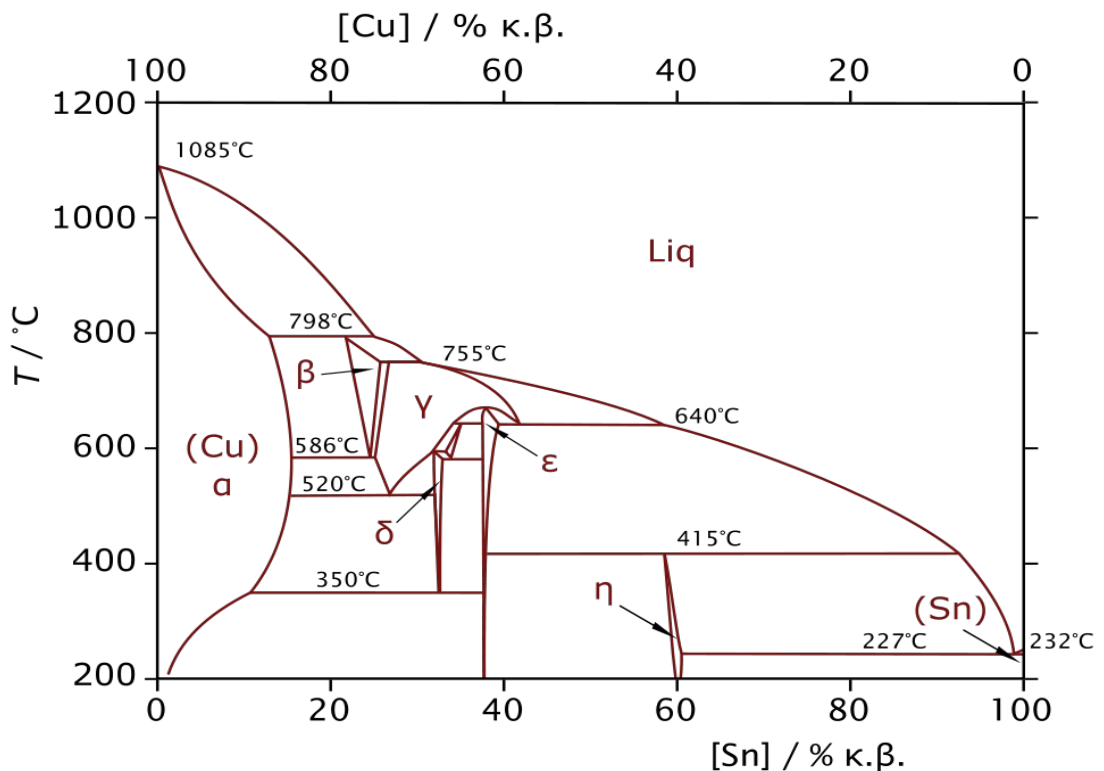


Obr. 6: Mechanické vlastnosti cínového bronzu v závislosti na obsahu cínu[6]

Cínové bronz ke slévání mohou obsahovat až 20% cínu. Nejběžnější je slitina, která obsahuje 5% cínu, 5% zinku a 5% olova. Pokud hrozí vyšší namáhání, zvyšuje se obsah cínu i zinku ve slitině a navíc se přidává nikl. Odlitky z cínového bronzu

se používají v místech, kde jsou namáhány třením, vysokými tlaky nebo jako ložisková pouzdra při malých rychlostech. Vnitřní pnutí odlitků se snižuje žháním při teplotě 350°C.

Binární diagram cínového bronzu je značně složitý. Fáze α je tuhý roztok cínu v mědi. Největší rozpustnost má cín za teploty 520°C a to 15,6%. S klesající teplotou se rozpustnost snižuje. Fáze β má krychlovou prostorově středěnou mřížku. Fáze β je elektronová sloučenina Cu_5Sn a má krychlovou plošně středěnou mřížku. Fáze δ je elektronová sloučenina $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ s kubickou krystalickou mřížkou a je velice tvrdá a křehká. Fáze ε je elektronová sloučenina Cu_3Sn , která krystalizuje v ortorombické mřížce. Na Obr. 7 uveden binární diagram Cu-Sn.



Obr. 7: Binární diagram Cu-Sn [4]

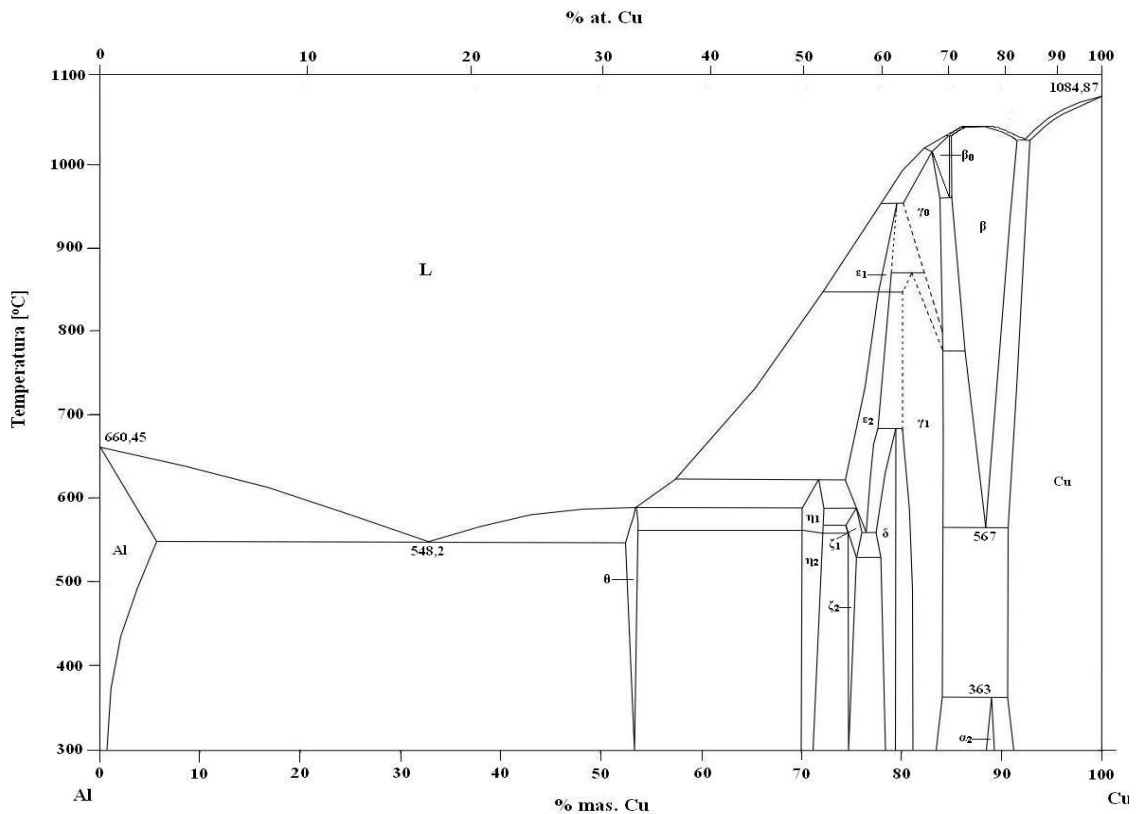
2.3.2 Hliníkové bronzy

Hliníkové bronzy jsou slitiny mědi a hliníku. Nejčastěji se vyskytují slitiny s obsahem hliníku 5 až 7%, které jsou velice dobře tvářitelné. Slitiny s obsahem hliníku 10 až 12% dosahují vysokých pevností, které ale při dalším zvýšení obsahu hliníku prudce klesají. Dobré mechanické vlastnosti si hliníkové bronzy s vyšším obsahem hliníku udržují až do 300°C, než se začnou rychle zhoršovat. Mají také velmi dobrou

korozivzdornost a to i v kyselinách a louzích. Hliníkové bronzы jsou také označované jako žáruvzdorné, protože snáší teploty až 800°C.

Hliníkové bronzы ke slévání mají prakticky stejné složení i využití jako slitiny k tváření.

Na Obr. 8 uveden binární diagram Cu-Al.



Obr. 8: Binární diagram Cu-Al [4]

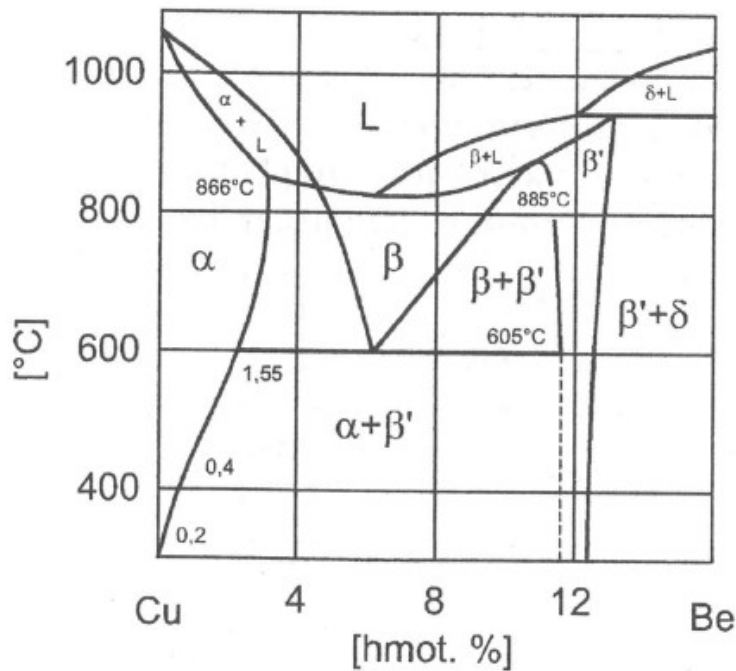
Z hliníkových bronzů se vyrábějí například armatury na přehřátou páru, výfukové ventily motorů, ozubená kola a jiné vysoce zatěžované součásti. Jejich mechanické vlastnosti se také dále zlepšují vhodnou tepelnou úpravou. Díky dobré tepelné vodivosti a mechanickým vlastnostem za zvýšených teplot se také používají na výrobu elektronických součástí, které se při provozu zahřívají. Částečně také nahrazují dražší beryliové bronzы a vyrábějí se z nich nejiskřivější nástroje.

Slitiny mědi a hliníku jsou až do obsahu hliníku 9% jednofázové. Fáze α má dobrou tažnost, ale nízkou pevnost. Slitiny s vyšší koncentrací hliníku pak obsahují fáze β nebo γ', což jsou elektronové sloučeniny, u kterých klesá tažnost a roste tvrdost.

2.3.3 Beryliové bronzy

Beryliové bronzy jsou slitiny mědi a berylia. Osahují 0,5 až 2,3% berylia i když neběžnější slitiny mají 2%. Jsou dobře vytvrditelné, odolávají korozi, opotřebením teplotě a jsou nemagnetické a tvárné. Vyrábí se z nich pružiny pracující v korozním prostředí, u kterých je požadována vysoká elektrická vodivost (beryliové bronzy dosahují asi 50% vodivosti mědi) a nejiskřivost, případně nejiskřivé nástroje.

Na Ob. 9 uveden binární diagram Cu-Be

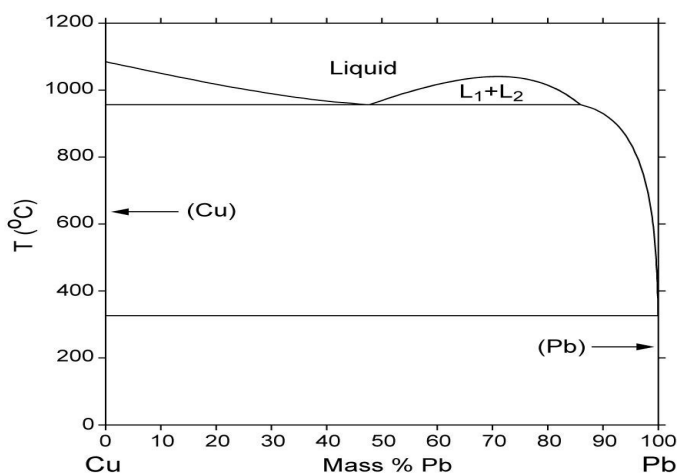


Obr. 9: Binární diagram Cu-Be [6]

2.3.4 Olověné bronzy

Olověné bronzy jsou slitiny mědi a olova. V praxi se vyskytují slitiny s obsahem až 38% olova. Tyto slitiny se vyznačují sníženou hodnotou koeficientu smykového tření a jsou používány na vysoce namáhaná kluzná ložiska, která snášejí vysoké rychlosti. Olověné bronzy mají také dobrou tepelnou vodivost, ale malou pevnost a tažnost. Tyto vlastnosti se dále zlepšují přidáváním legur, kterými jsou hlavně nikl a křemík.

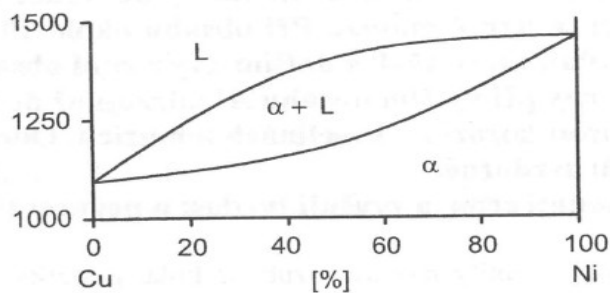
Na Obr. 9 uveden binární diagram Cu-Pb.



Obr. 10: Binární diagram Cu-Pb [4]

2.3.5 Niklové bronzy

Niklové bronzy jsou slitiny mědi a niklu. Jsou spolu neomezeně rozpustné, takže lze plynule měnit vlastnosti slitiny pomocí plynulé změny chemického složení. Nejvyšší pevnosti dosahuje slitina s koncentrací niklu 70%, ale současně má nejnižší tažnost. Niklové bronzy jsou vytvrditelné a mají dobrou korozní odolnost. Na Obr. 11 uveden binární diagram Cu-Ni.

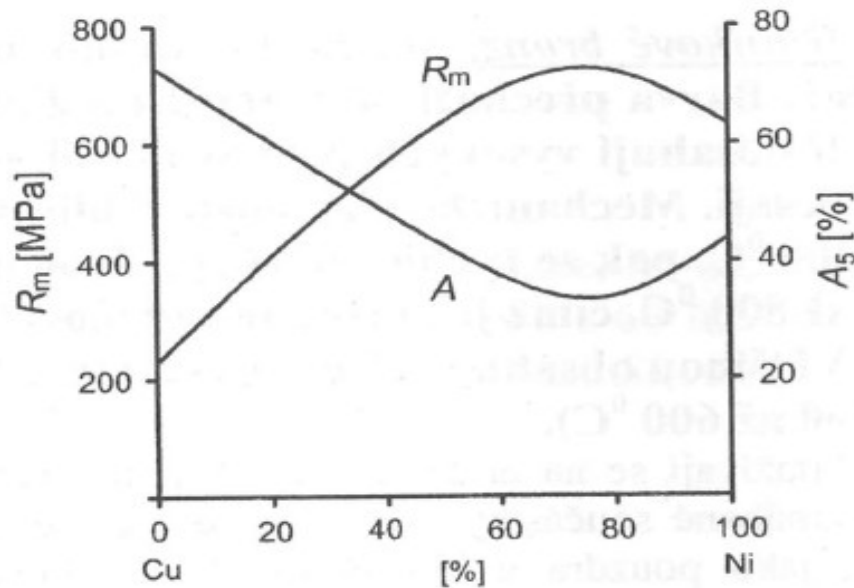


Obr. 11: Binární diagram Cu-Ni [6]

Niklové bronzy se často používají jako odporové materiály. Slitina známá jako konstantan, která má 45% niklu a navíc obsahuje 1,5% manganu, se vyznačuje stálostí svého elektrického odporu v širokém rozpětí teplot, díky čemuž se používá jako odporový materiál pro tenzometry. Další slitinou mědi a niklu je například cupronikl,

který obsahuje až 30% niklu a díky vysoké korozivzdornosti při dostatečné pevnosti se používá na výrobu kondenzátorových potrubí, potrubí vedoucí slanou vodu nebo turbinové lopatky.

Na Obr. 12 uveden graf závislosti mechanických vlastností slitin Cu-Ni v závislosti na obsahu Ni.

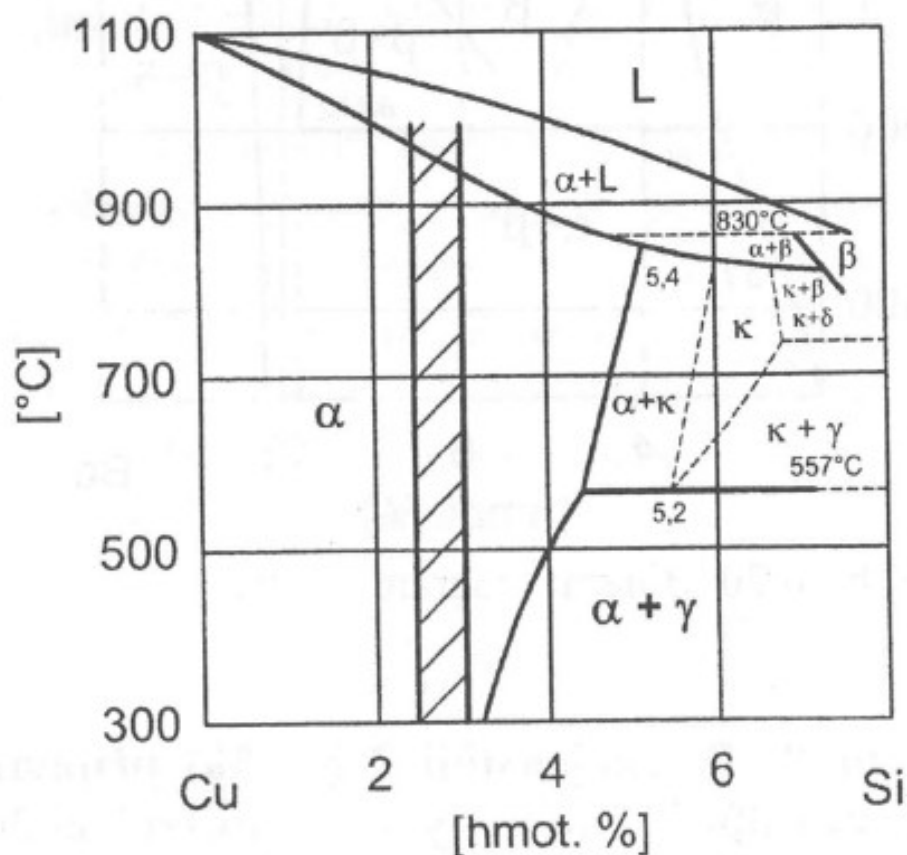


Obr. 12: Mechanické vlastnosti slitiny Cu-Ni v závislosti na obsahu Ni

2.3.6 Křemíkové bronzy

Křemíkové bronzy jsou slitiny mědi a křemíku. Tyto slitiny obsahují zhruba 3,5% křemíku případně malou přísadu niklu, který zvyšuje mechanické a antikoroziční vlastnosti slitiny. Křemíkové bronzy jsou velmi dobře obrobitelné a tvářitelné zatepla i zastudena. Další výhodnou vlastností těchto slitin je možnost precipitačního vytvrzování. Mají také velmi dobré mechanické vlastnosti, a proto se využívají k výrobě pružin pracujících ve slané vodě nebo za zvýšených teplot.

Na Obr. 13 je uveden binární diagram Cu-Si.



Obr. 13: Binární diagram Cu-Si, šrafovaná oblast je oblast v praxi používaných slitin [6]

2.3.7 Manganové bronzы

Manganové bronzы jsou slitiny mědi a manganu. Tyto slitiny se využívají jako odporový materiál pro měřicí přístroje. Jejich výhodou je stálost odporu po velmi dlouhé časové intervaly a používají se proto, například jako etalony pro velmi přesné měření. Umělým stárnutím se odstraňují vlivy tváření zastudena a dosahuje se ustálené struktury. Známé jsou především slitiny novokonstan, rezistin nebo manganin. Zvláštní jsou také Heuslerovy slitiny, které obsahují minimálně 20% manganu a minimálně 9% hliníku a jsou feromagnetické i přesto, že žádná ze složek slitiny feromagnetické vlastnosti nemá.

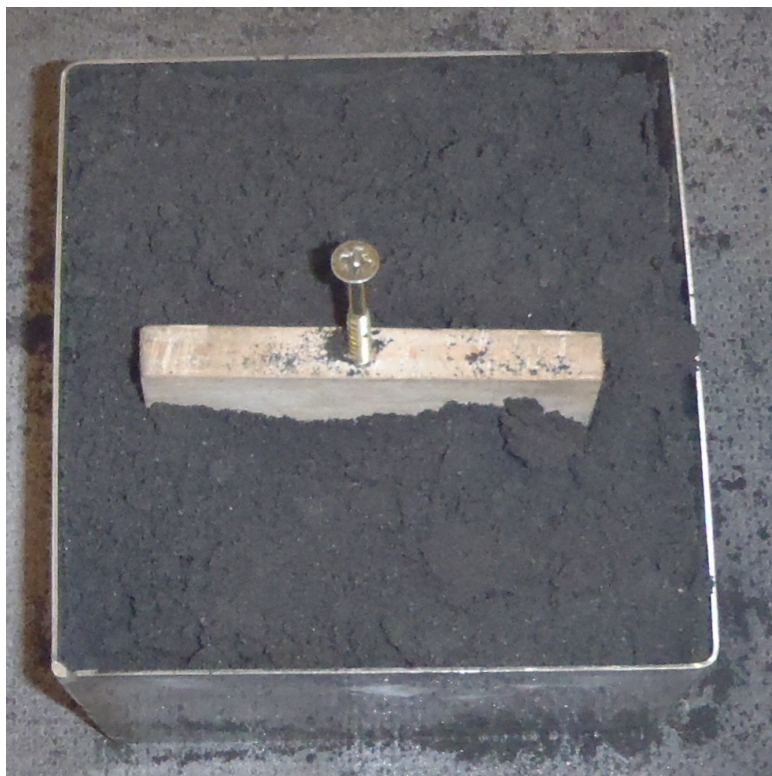
3 Experimentální část práce

3.1 Úvod

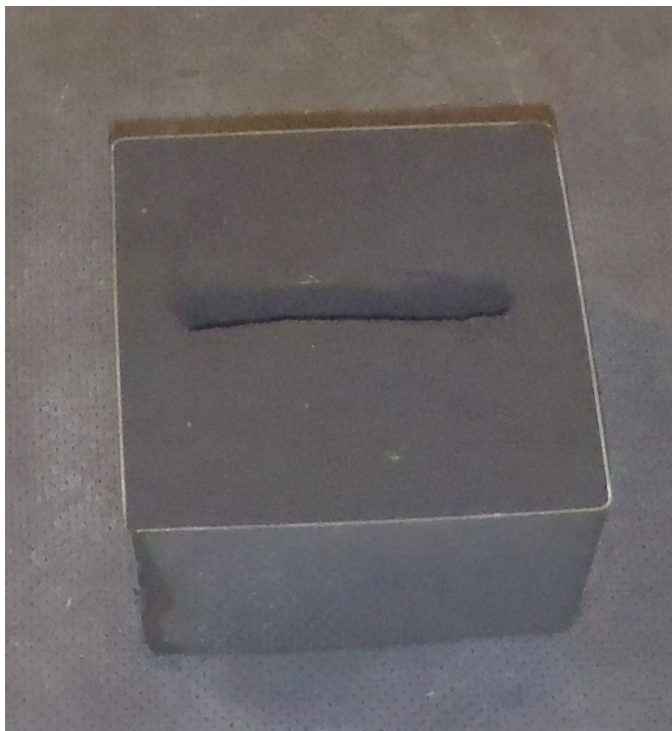
Cílem experimentální části bylo sledování krystalizace slitiny CuZn30 a elektrovedné mědi, které byly odlévány do pískové bentonitové formy. Odlitky byly voleny jednoduchého tvaru 80×80×10 mm. Z těchto odlitků byly odebrány vzorky pro metalografické pozorování. Dále byly měřeny tvrdosti těchto odlitků.

3.2 Příprava pískových forem

Pískové formy byly vyrobeny z formovací směsi (křemenné ostřívo, bentonitové pojivo, 3,5 % vody). Rozměry formy byly 110×110×80 mm. Na obr. 14 a 15 je uvedena příprava pískové formy a hotová forma.



Obr. 14: Příprava pískové formy



Obr. 15: Hotová písková forma

3.3 Metalurgická příprava taveniny

Pro tavení obou slévárenských materiálů (CuZn30 a elektrovodné mědi) byla použita elektrická odporová pece typ 11016S CLASIC (na Obr. 16). Vnitřní rozměry pece jsou 450x600 x 400 mm, maximální teplota, kterou lze získat v pracovním prostoru pece je 1550 °C (maximální rychlost ohřevu je 200 °C/hod a minimální je 10°C/hod, rychlost ochlazování v peci je od 150 °C/hod do 10 °C /min).



Obr. 16: Pec 11016S CLASIC

Oba slévárenské materiály byly vloženy a taveny v elektrické peci v grafitových kelímcích. Režim tavení elektrické pece byl zvolen s postupným ohřevem na koncovou teplotu 1150°C. Pro snížení obsahu vodíku v tavenině bylo na dno kelímku přidáno dřevěné uhlí. Před odléváním byla tavenina metalurgicky ošetřena (byla stažena struska a změřena teplota) a taveniny byla odlita do pískové formy, viz obr. 17 a 18. Pro teploty byl použit digitální teploměr (GTH 1100 – Digitalthermometer, NiCr-Ni, -50 až + 1150 °C), výrobce Greisinger electronic). Teplota lití byla volena cca 50°C nad teplotu likvidu odlévané slitiny (odlévaného kovu).



Obr. 17: Lití taveniny do formy



Obr. 18: Destička chladnoucí po nalití

Po vychladnutí byly destičky vyjmuty z pískové formy, očištěny a byl odříznut nálietek. Destičky po vyjmutí z formy a odříznutí náliťku jsou na obr. 19 a 20.



Obr. 19 Odlitá destička ze slitiny CuZn 30



Obr. 20: Odlitá destička z elektrovodné mědi

3.4 Stanovení složení slitiny pomocí spektrálního analyzátoru

Stanovení chemického složení slitin vzorků bylo provedeno s použitím analyzátoru, respektive spektrometru CCD *Q4 TASMEN* (fa. Bruker), viz Obr. 21. Výsledek spektrální analýzy ukazuje tabulka 2.

Tabulka 2: chemické složení slitin určené pomocí spektrometru Q4 TASMAN

Chemické složení [hmot. %]									
Prvek	Zn	Sn	Al	Si	Mn	Ni	Pb	Cu	Ostatní
Vzorek A	31,00	0,59	0,650	0,042	0,64	0,18	0,47	66,30	0,128
Vzorek B	0,006	2,99	0,005	0,180	0,002	0,06	0,01	96,65	0,095



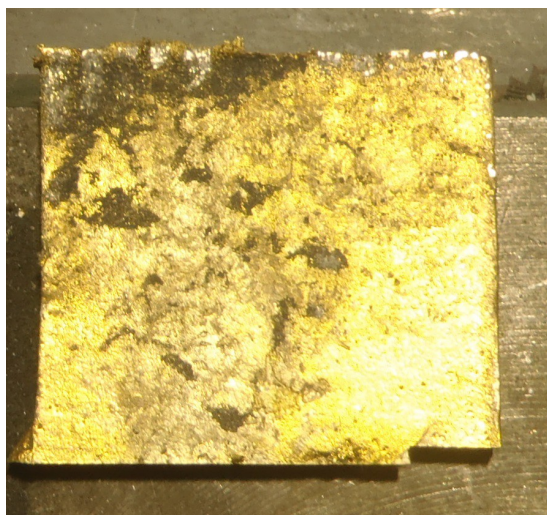
Obr. 21: Analyzátor Q4 TASMAN

3.5 Příprava a metalografické pozorování vzorků

Pro metalografické pozorování byly vzorky připraveny běžným postupem (byly broušeny, leštěny a leptány). Na obr. 22 je ukázka průběhu přípravy vzorků pro metalografické pozorování. Zalévací hmota byla Dentakryl. Z odlitků byly vyříznuty vzorky obvykle o velikosti cca 1000 mm³, viz obr. 23.



Obr. 22: Vzorky připravené na zalití Dentakrylem. Vlevo vzorek A vpravo vzorek B



Obr. 23: Destička ze slitiny A po odříznutí vzorku

Po důkladném ztuhnutí Dentakrylu, je možno metalografický vzorek dále podrobit k broušení, leštění a leptání. Na obr. 24 je ukázka broušení a na obr. 25 jsou hodnoty broušení. Broušení probíhalo s použitím metalografických papírů o zrnitosti 120, 240, 400, 800. Pro leštění byl použit plstěný leštící kotouč a byla použita diamantová pasta. Zařízení pro broušení a leštění bylo nastaveno na hodnotu 150 otáček za minutu a čas broušení případně leštění na jednu minutu. Proces leštění byl opakován, dokud nebyl zrcadlově lesklý povrch vzorků bej nejjemnějších rýh. Pak byly vzorky naleptány speciálně připraveným leptadlem, aby byla zviditelněna krystalická struktura a mohla být pozorována na světelném mikroskopu Neophot 21.

Použité leptadlo

Leptadlo	2g dvojchroman draselný, 8 ml kyselina sírová, 4 ml nasycený roztok NaCl a 100 ml destilovaná voda
-----------------	---



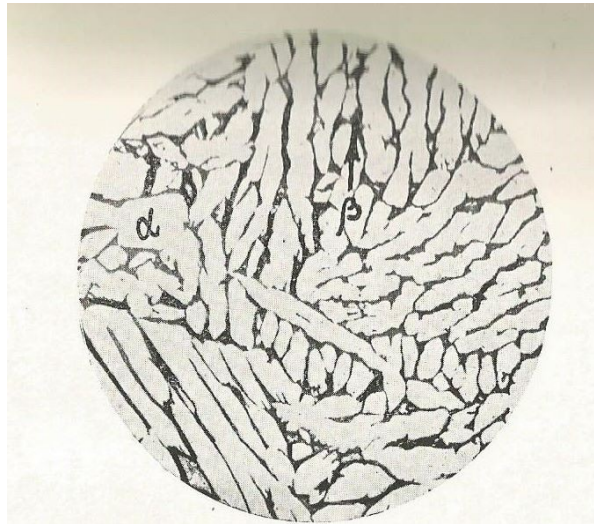
Obr. 24 Broušící zařízení během broušení



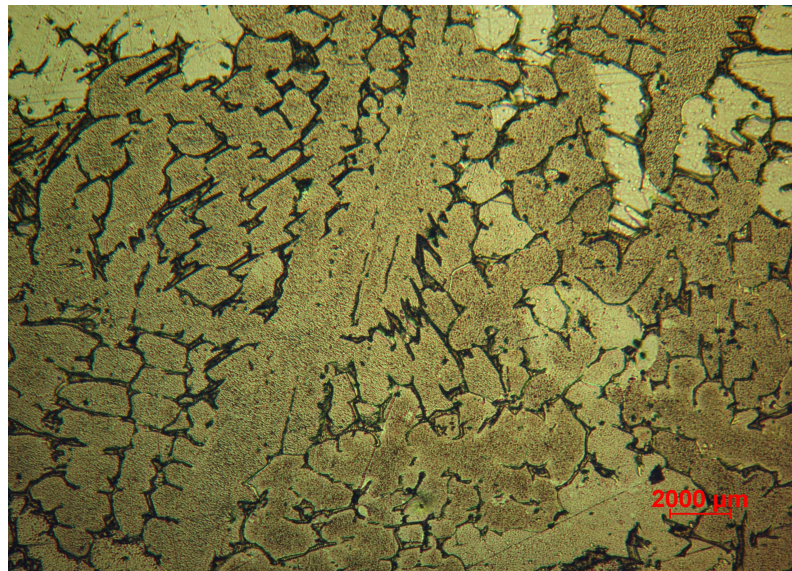
Obr. 25: Nastavené parametry broušícího zařízení

3.5.1 Vzorek A, slitina CuZn 30

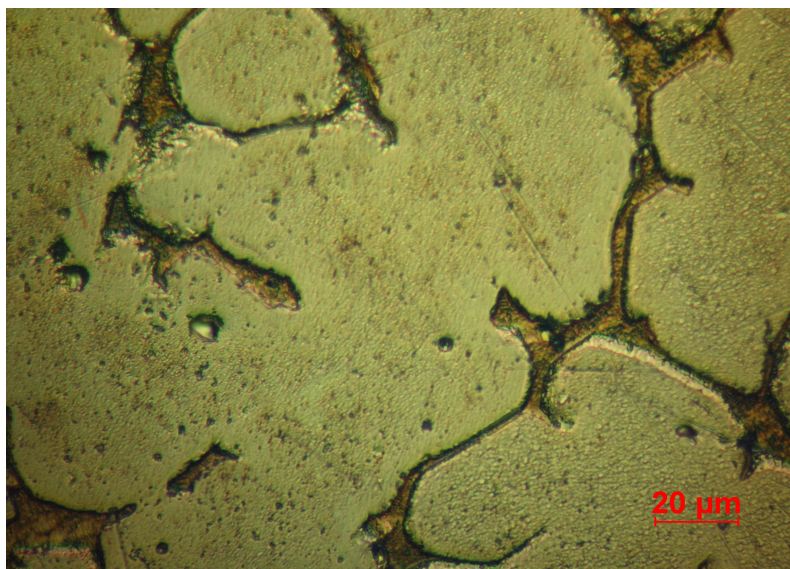
Na základě obrázků získaných použitím světelného mikroskopu, lze konstatovat následující. Mikrostrukturu vzorku A, lze do jisté míry srovnat s mikrostrukturou slitiny CuZn38, která je v metalurgii známá pod označením Ms 62, viz obr. 26. Na obrázcích z mikroskopu, viz obr. 27 až obr. 29, je ve struktuře fáze α (světlé oblasti) a fáze β , jako tmavá oblasti mezi krystaly tuhého roztoku α . Fáze α je tuhý roztok zinku v mědi.



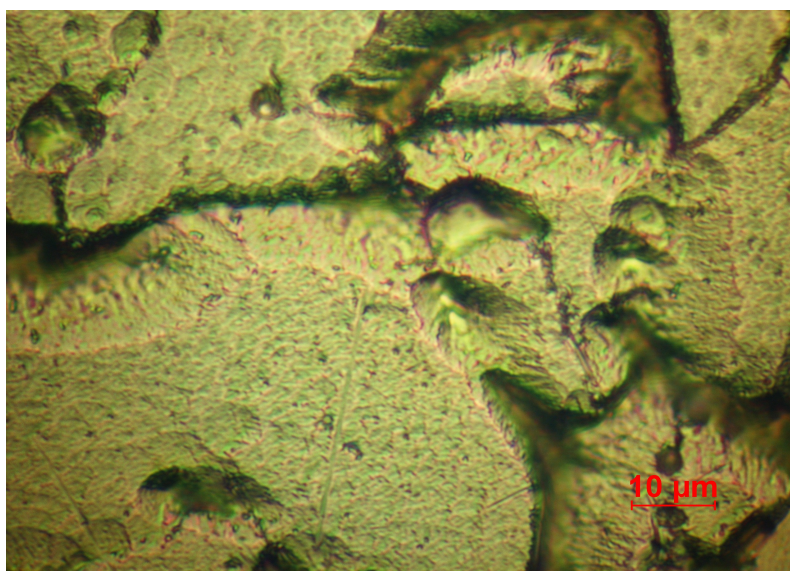
Obr. 26: Mikrostruktura lité mosazi Ms62 (cca 40% zinku) zvětšená 150× [3]



Obr. 27: Struktura vzorku A (CuZn 30,) zvětšení: 100×



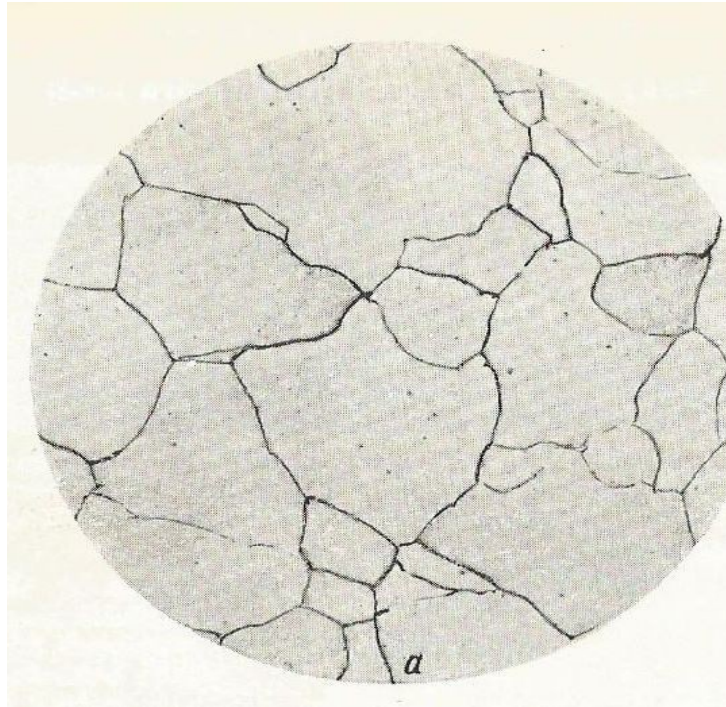
Obr. 28: Struktura vzorku A. Zvětšení: 50×10



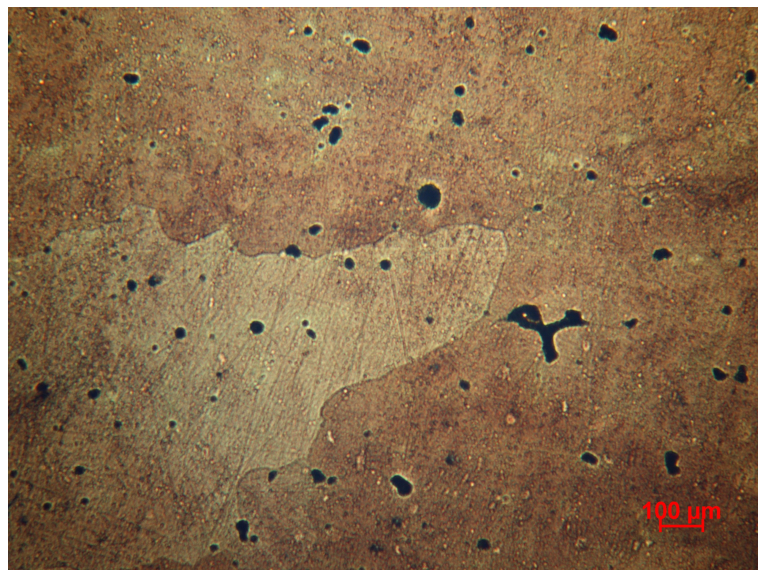
Obr. 29: Struktura vzorku A. Zvětšení 50×20

3.5.2 Vzorek B

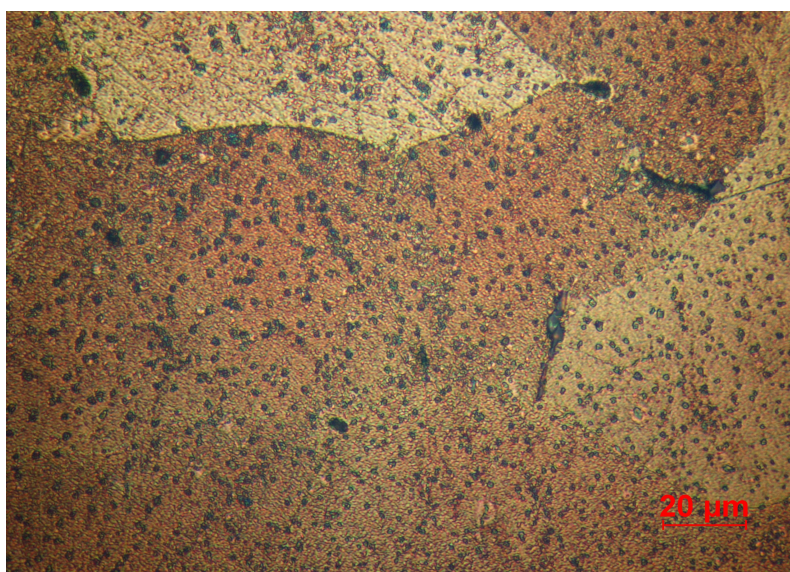
Z obrázků mikrostruktury získaných prostřednictvím aplikace světelného mikroskopu je možno provést toto hodnocení mikrostruktury. Mikrostruktura vzorku B (elektrovodná měď), viz obr. 31 až obr. 33, obsahuje krystalickou strukturu. Bylo zjištěno, že příměs (cca 3 % cínu) nemají výrazný vliv na mikrostrukturu elektrovodné mědi a ta odpovídá mikrostruktuře čisté mědi (viz obr. 30). Lze předpokládat, že tmavé částice (tvaru tmavých teček) jsou plynové vměstky, které byly způsobeny použitím neodpovídající metalurgické přípravy taveniny.



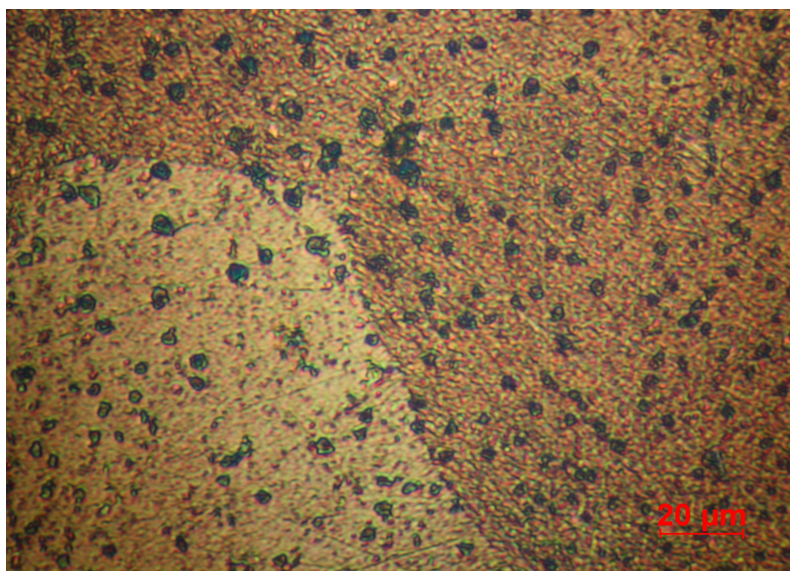
Obr. 30: Mikrostruktura mědi zvětšeno 100× [3]



Obr. 31: Struktura vzorku B. Zvětšení: 100×



Obr. 32: Struktura vzorku B. Zvětšení 50×10

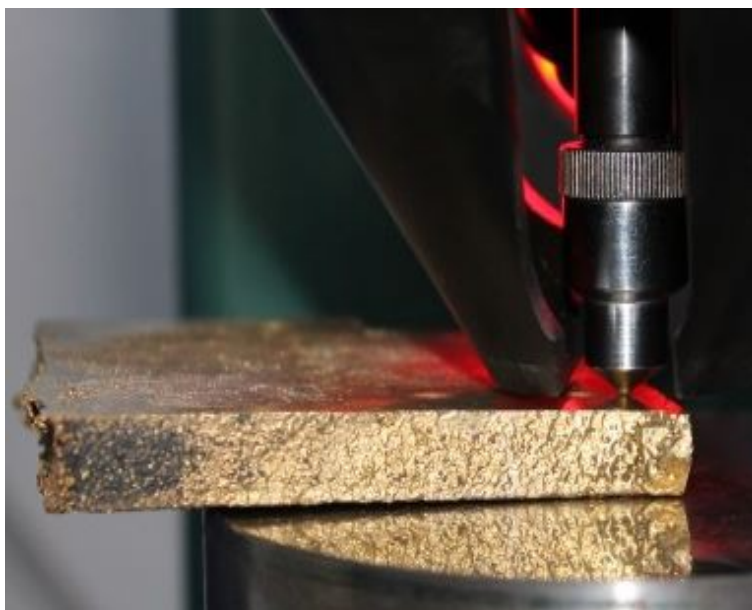


Obr. 33: Struktura vzorku B. Zvětšení: 50×20

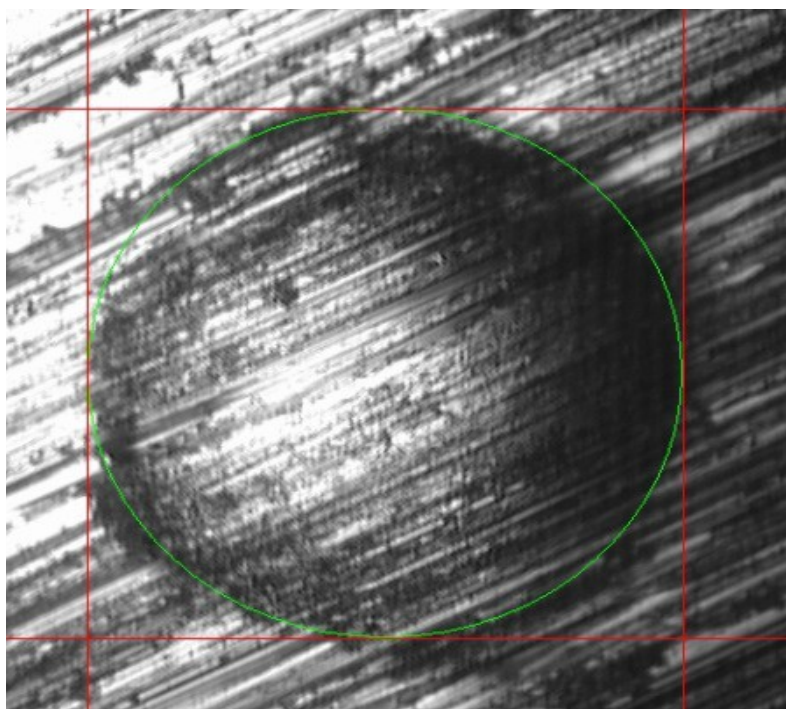
3.6 Měření tvrdosti odlitků

Měření tvrdosti odlitků ze slitin mědi a elektrovedné mědi bylo provedeno dle normy metodou podle Brinella (ČSN EN ISO 6506-1). Samotné měření je znázorněno na obr. 34. Pro měření tvrdosti neželezných kovů se používá indentor – kulička o průměru 2,5 mm o zátěžné síle 62,5 kp (613 N). Před měřením byl povrch odlitých destiček obroušen z důvodu výskytu nerovností povrchu, které se vytvořily během lití slitin mědi do pískové formy. Pro vyhodnocení provedených vpichů byl použit modul LabNET.CCD, u kterého je během vyhodnocování živý

přenos obrazu z kamery. Na Obr. 35 je ukázka vyhodnocení tvrdosti u elektrovodné mědi pomocí modulu LabNET.CCD.



Obr. 34: měření tvrdosti podle Brinella



Obr. 35: vyhodnocení měření tvrdosti elektrovodné mědi modulem LabNET.CCD.

Naměřené hodnoty tvrdosti odlitků ze slitin mědi, které byly odlévány do bentonitové pískové formy, jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3.: Měření tvrdosti odlitků

Měření tvrdosti odlitků metodou HBW (ø2,5 mm, F = 62,5 kp, tj. 612,9 N)

Slitina	Označení měřených míst tvrdosti					Výběrový průměr tvrdosti HBW	Výběrová směrodatná odchylka tvrdosti HBW	Variační koeficient [%]
	1	2	3	4	5			
CuZn30	65	69	71	73	71	69,80	2,71	3,88
Elektrovodná Cu	47	54	52	57	45	51,00	4,43	8,68

Výběrový průměr se spočítá jako aritmetický průměr naměřených hodnot. K výpočtu byl použit vzorec:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (4)$$

jedná se tedy o součet všech hodnot vydělený jejich počtem.

Výběrová směrodatná odchylka se vypočítá podle vzorce:

$$s = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}. \quad (5)$$

Směrodatná odchylka je tedy odmocnina průměr druhých mocnin odchylek od průměru.

3.7 Zhodnocení výsledků

Odlévání slitin mědi je velmi náchylné na vliv okolní atmosféry (vodík, kyslík, dusík). Proto je třeba věnovat velkou pozornost metalurgické přípravě taveniny. Také písková bentonitová forma ovlivňuje kvalitu odlitků, vyšší obsah vody ve slévárenské formě přispívá ke vzniku bublin a odvařenin na povrchu odlitku. Písková slévárenská forma vykazuje nižší schopnost akumulace tepla, proti formě kovové. Odlitky v pískové formě tuhnou pomaleji a tím dosahují větší velikost krystalů.

Vzorek A – slitina CuZn30, se používá ve firmě Preciosa Kamenický Šenov. Je to typická slitiny pro tvářenání, avšak z důvodu leštitelnosti je v této firmě používána pro odlévání. Na obr. 23 jsou na metalografickém snímku krystaly fáze α (tuhý

roztok zinku v mědi) a tmavá místa je fáze β . Jak je z výše uvedených obrázků zřejmé. Krystaly tuhého roztoku α mají tvar rozvětvených dendritů, jejich šíře dosahuje velikosti cca 190 μm .

Vzorek B - elektrovodná měď, obsahuje 3% cínu. Obsah cínu nebyl na struktuře na světelném mikroskopu patrný. Příměsí v elektrovodné mědi bylo možné určit pouze ze spektrální analýzy, protože žádná z příměsí nebyla zastoupena v dostatečném množství, aby výrazněji ovlivnila strukturu vzorků.

Struktura odlitku z elektrovodné mědi po odlití do pískové formy obsahuje světlé oblasti s obsahem CuO_2 . S přítomností kyslíku se zvyšuje množství eutektika (soustava $\text{Cu} - \text{CuO}_2$). Hodnocením přímo na mikroskopu bylo zjištěno, že krystaly mají polyedrický mohutný tvar a dosahují délky od 450 μm do 790 μm . Některé tvary dendritů jsou polyedrického tvaru o rozměrech cca 660 μm .

Naměřené hodnoty tvrdosti obou materiálů (CuZn30 a elektrovodné mědi) odpovídají tabelárním hodnotám uváděným v materiálovém listu [10], [11].

4 Závěr

Bakalářská práce byla vypracována na téma „Krystalizace slitin mědi“. Práce byla vypracována na základě prostudované literatury a experimentální část byla řešena na základě provedených experimentů na Katedře strojírenské technologie, FS - TU v Liberci.

Bakalářská práce je rozdělena do dvou částí – teoretickou a experimentální. Teoretická část je věnována charakteristice mědi a jejím slitinám, které nacházejí široké průmyslové uplatnění.

Experimentální část byla zaměřena na metalografický rozbor vzorků ze dvou odlitků (ze slitiny CuZn30 a elektrovodné mědi).

Experimentální část zahrnuje vlastní výrobu odlitků ze slitin mědi (CuZn30, elektrovodná), které byly odlévány do pískové, bentonitové formy se záměrem výroby odlitků, jednoduchého tvaru – desky 80 x 80 x 10 mm. Vyhodnocením těchto odlitků je možno vyslovit tyto dílčí závěry:

Výroba odlitků ze slitin mědi vyžaduje důslednou metalurgickou přípravu taveniny a tavící agregát, který umožní dosažení vyšší teploty, než je teplota tání mědi 1083 °C. K tomu v podmínkách katedry strojírenské technologie dobře posloužila elektrická odporová pec typu 11016S CLASIC

Pro výrobu kvalitních odlitků ze slitin mědi je nutno taveninu pečlivě metalurgicky ošetřit, v tomto případě bylo použito dřevěné uhlí, což se neprojevovalo ve všech případech odlévání účelné, viz struktura elektrovodné mědi. Je nutno využít komerčně dodávané rafinační a dezoxidační prostředky.

Charakter a velikost krystalů odlitků ze slitin mědi souvisí s typem slévárenské formy a s její tepelnou akumulací. Díky tomu, že písková forma je kapilárně pórovité těleso, vykazuje nižší hodnotu tepelné akumulace, než forma kovová, která je velmi dobrým vodičem a akumulátorem tepla.

Hodnoty tvrdosti vyrobených odlitků (měřeno HBW, kulička $\varnothing 2,5$ mm, zátěžná síla $F = 62,5$ kp; cca 613 N) odpovídají teoretickému předpokladu, že v pískové formě probíhá tuhnutí, resp. krystalizace odlitků pomaleji a tím lze předpokládat větší krystaly, než by vznikly při tuhnutí této slitiny v kovové formě. Tvrdost odlitků

vyrobených v pískové formě by měly být o něco nižší než tvrdost odlitků vyrobených v kovové formě.

Pro další výzkum by bylo vhodné, aby byly provedeny experimenty při odlévání do kovové formy studené a přehřáté alespoň na teplotu 200°C až 300 °C. A současně by bylo za vhodné věnovat zvýšenou pozornost metalurgické přípravě taveniny a pokud možno využít rafinačních prostředků.

5 Seznam použité literatury

- [1] DORAZIL, E.: Nauka o materiálu II. [Skripta]. Vysoké učení technické v Brně, 1979.
- [2] ROUČKA, J.: Odlévání neželezných kovů [Podklady pro výuku], Brno 2006.
- [3] MALCEV, M.V., BARSUKOVA, T.A, BORIN, F.A: Metalografia neželezných kovov a zliatin. 1. vyd. STNL Praha, 1963.
- [4] Technické podklady ze stránky www.commons.wikipedia.org.
- [5]. DAVIS, J.R: Cooper and cooper alloys, ASM International Staff , 2001
- [6] MACHEK, V., SODOMKA, J.: Speciální kovové materiály. [Skripta]. České vysoké učení technické v Praze, 2008.
- [7] PÍŠEK, F. a kol.: Nauka o materiálu I/3 Neželezné kovy. 1.vyd Československá akademie věd Praha, 1975.
- [8] [2] ROUČKA, J.: metalurgie neželezných kovů. [Skripta]. CERM, s.r.o. Brno 2004. ISBN 80-214-2790-6.
- [9] SEDLÁČEK, V.: Neželezné kovy a slitiny, 1. vyd. Praha 1979.
- [10] DAVENPORT, V. G. a kol.: Extractive metallurgy of cooper, ELSEVIER SCIENCE Ltd, Oxford 2002.
- [11] ČSN 423210 Slitina mědi CuZn30.
- [12] ČSN 423001 Měď elektrovodná