



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

# OVLÁDÁNÍ VELIKOSTI ZRNA A MORFOLOGIE EUTEKTIKA SLITIN AL-SI

CONTROL OVER GRAIN SIZE AND MORPHOLOGY OF EUTECTICS OF AL - SI ALLOYS

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Richard Malatin

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Ladislav Zemčík, CSc.

BRNO 2016



# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav strojírenské technologie  
Student: **Richard Malatin**  
Studijní program: Strojírenství  
Studijní obor: Základy strojního inženýrství  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Ladislav Zemčík, CSc.**  
Akademický rok: 2015/16

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 bakalářské práce:

## Ovládání velikosti zrna a morfologie eutektika slitin Al-Si

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Mechanické vlastnosti slitin Al-Si jsou významně ovlivňovány velikostí zrna a morfologií eutektika. Do výrobní praxe jsou proto zaváděny metody, které umožňují velikost zrna a morfologii eutektika slitin Al-Si ovládat.

### Cíle bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je odborná rešerše shrnující zkušenosti s očkovaním a modifikací slitin Al-Si.

### Seznam literatury:

Campbell, J. (1997): Castings. 1st ed. Oxford : Butterworth Heinemann. 289 p.

Michna, Š. aj. (2005): Encyklopedie hliníku. 1. vyd. Děčín : Alcan, 700 s.

Djurdjević, MB., Odanović, Z., Pavlović-Krstić, J. (2010): Melt quality control at aluminum casting plants. Metalurgija-Journal of Metallurgy, Vol 16 (1), p.63-76.

Campbell, J., Harding, RA. (1994): The Liquid Metal. In TALAT Lecture 3202, Brussels : European Aluminium Association.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16.

V Brně, dne 5. 11. 2015



prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.  
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan



**Abstrakt**

Táto práca sa zameriava na problematiku ovládania veľkosti zrna a morfológie eutektika zliatín Al-Si, určených pre odlievanie. Hlavnou náplňou predkladanej rešeršnej práce je pochopiť mechanizmus kryštalizácie a vzniku eutektika v hliníkových zliatinách s prehľadom o aktuálnych trendoch v riešení danej problematiky.

**Summary**

This work will be focused on problematics of controlling the grain size and morphology of eutectics of Al-Si alloys intended for casting. The main content of this work is to understand the mechanism of crystallization and formation of eutectic in aluminium based alloys with overview of actual trends in solving the issue.

**Klíčová slova**

zliatiny Al-Si, modifikácia, veľkosť zrna

**Keywords**

Al-Si alloys, modification, grain size

MALATIN, R. *Ovládání velikosti zrna a morfologie eutektika slitin Al-Si*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 30 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Ladislav Zemčík, CSc..

Prehlasujem, že som túto prácu vypracoval celkom samostatne, pod vedením prof. Ing. Ladislava Zemčíka, CSc. V práci som uviedol všetky literárne pramene, zdroje a publikácie z ktorých som čerpal.

Richard Malatin

Veľmi rád by som sa poďakoval pánovy prof. Ing. Ladislavovi Zemčíkovi, CSc. za vedenie práce, cenné odborné rady a pripomienky pri vypracovávaní práce.

Richard Malatin



# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Prehľad zliatin hliníka</b>	<b>3</b>
2.1	Zliatiny hliníka na tvárnenie . . . . .	3
2.2	Zliatiny hliníka pre odliatky . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Kryštalizácia zliatin Al-Si</b>	<b>6</b>
3.1	Systém Al-Si . . . . .	6
3.2	Kryštalizácia taveniny . . . . .	7
3.2.1	Nukleácia zárodkov . . . . .	7
3.2.2	Rast kryštálov . . . . .	8
3.2.3	Typy priebehu tuhnutia . . . . .	9
3.3	Eutektická premena . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Možnosti ovlivňovania veľkosti zrna a morfológia eutektia zliatin Al-Si</b>	<b>10</b>
4.1	Ovládanie veľkosti zrna primárnej štruktúry . . . . .	10
4.1.1	Zjemnenie zrna chemickými prvkami . . . . .	10
4.1.2	Vliv rýchlosti ochladzovania . . . . .	12
4.2	Modifikácia eutektika . . . . .	13
4.2.1	Vliv Fosforu . . . . .	15
4.3	Kontrola úspešnosti modifikovania zliatin . . . . .	16
4.3.1	Termická analýza . . . . .	16
<b>5</b>	<b>Metalurgia zliatin Al-Si</b>	<b>19</b>
5.1	Taviace agregáty . . . . .	19
5.1.1	Elektrické pece . . . . .	19
5.1.2	Palivové pece . . . . .	20
5.2	Rafinácia taveniny . . . . .	20
5.3	Očkovanie a modifikácia . . . . .	21
5.4	Odplyňovanie . . . . .	22
5.4.1	Prefukovanie taveniny . . . . .	23
5.4.2	Vákuum . . . . .	23
5.4.3	Pretavovanie . . . . .	24
<b>6</b>	<b>Tepelné spracovanie zliatin Al-Si</b>	<b>25</b>
6.1	Žihanie . . . . .	25
6.2	Vytvrdzovanie . . . . .	25
<b>7</b>	<b>Záver</b>	<b>28</b>

# 1. Úvod

Hliník sa v priemysle začal využívať asi pred 100 rokmi, čo je oproti oceli a meďi, ktoré ľudstvo pozná dlhé storočia až tisícročia, relatívne krátka doba. Napriek tomu si stihol vydobyť titul druhého najpoužívanejšieho kovu v priemysle. Je to vďaka jeho unikátnej kombinácii vlastností, ako je napríklad nízka hustota, relatívne vysoká pevnosť a odolnosť voči korózií. Tieto, ale aj ďalšie jeho vlastnosti ho predurčujú k širokému využitiu v priemysle a to najmä v dopravnom priemysle. [1] [2]

Letecký priemysel je asi najlepší reprezentant využiteľnosti hliníka, respektíve zliatín hliníka. Materiál konštrukcie lietadla je tvorený zhruba z 2/3 hliníkovými zliatinami. Aj keď je snaha o používanie ešte ľahších zliatín na báze horčíku, uhlíkovými a sklenenými vláknami, z dôvodu nízkej hmotnosti a dobrých mechanických vlastností a to predovšetkým pri veľmi nízkych teplotách, je hliník v leteckom priemysle nenahraditeľný . [1]

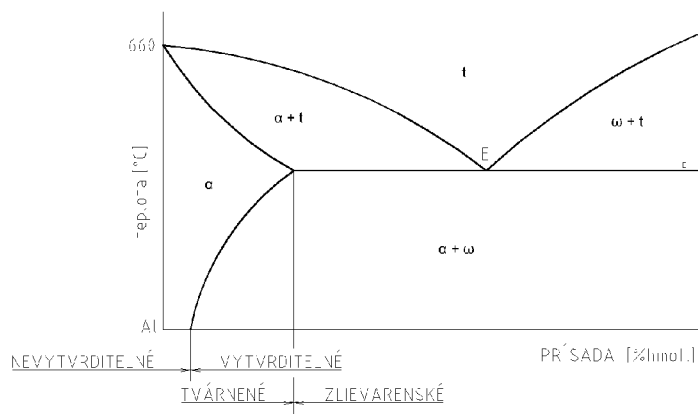
Pri dnešnom trende zlepšovania využiteľnosti paliva a znižovania emisií spaľovacích motorov je hliník tiež jedna z ciest v automobylom priemysle. Nemenej dôležité pri automobiloch sú aj vlastnosti ako výborná tepelná vodivosť, korozivzdornosť, dobrá obrábateľnosť a nízka cena, vďaka čomu sa hliník dokáže uplatniť v aplikáciach rôznorodého charakteru. Dôležitú rolu hrá hliník aj v kozmonautike a to predovšetkým kvôli extrémne vysokej cene dopravy 1kg materiálu na obežnú dráhu, ktorá sa pohybuje rádovo v tisíc-kach až desaťtisíckach dolárov za kilogram. [1]

O hliníku a jeho dôležitosti a využiteľnosti sa dá napísať veľmi veľa ale to by nebolo na tému tejto bakalárskej práce a preto v nasledujúcich kapitolách sa budem užšie zameriavať na témy úzko spojené s technológiou odlievania hliníkových zliatín.

## 2. Prehľad zliatin hliníka

Zliatiny hliníka sa najčastejšie delia podľa spôsobu spracovania alebo podľa schopnosti zvýšenia pevnosti tepelným spracovaním - vytvrdzovaním. Hliníkové zliatiny sa delia podľa spôsobu spracovania na zliatiny hliníka na tvárnenie alebo zliatiny hliníka pre odliatky. [2]

Druhé kritérium závisí na chemickom zložení zliatiny, polohy zliatiny v príslušnom binárnom diagrame a mierou presýtenia tuhého roztoku. Aby bola zliatina vytvrditeľná, musí binárny diagram vykazovať zmenu rozpustnosti závislej na teplote. Podľa polohy v binárnom diagrame teda rozlišujeme zliatiny vytvrditeľné a zliatiny nevytvrditeľné. [2]



Obrázek 2.1: Schéma všeobecného rovnovážneho diagramu binárnych zliatin hliníka

### 2.1. Zliatiny hliníka na tvárnenie

Od týchto zliatin sa požaduje predovšetkým dobrá schopnosť tvárnenia, ako za tepla, tak aj za studena. Podľa normy EN 573-1 ich rozdeľujeme do 9 kategórií podľa hlavného legujúceho prvku. [1]

Tabulka 2.1: Rozdelenie podľa EN 573-1. [4]

Hlavný legujúci prvok	Označenie série
Hliník čistoty minimálne 99,00%	1000
Meď	2000
Mangán	3000
Kremík	4000
Horčík	5000
Horčík a kremík	6000
Zinok	7000
Iné prvky	8000
Nepoužitá skupina	9000

## 2.2. Zliatiny hliníka pre odliatky

Sú určené na výrobu tvarových odliatkov a preto sa od nich vyžadujú čo najlepšie zlievarenské vlastnosti. Mechanické vlastnosti bývajú horšie, ako u zliatín určených pre tvárnenie. Výsledné mechanické vlastnosti závisia nielen od chemického zloženia, ale aj od spôsobu odlievania a dodatočnej tepelnej úpravy. [1] [2]

Oproti iným kovovým zliatinám majú hliníkové zliatiny niekoľko výhod:

- Nízka teplota tavenia
- Jediný rozpustný plyn je vodík (ktorý možno vhodnými technologickými postupmi minimalizovať)
- Vynikajúce zlievarenské vlastnosti, najmä, ak je zliatina eutektická alebo blízko eutektického zloženia
- Dobrá chemická stabilita
- Dobré povrchové vlastnosti odliatku

Za nevýhodu sa dá považovať objemové zmrastenie pri tuhnutí, ktoré sa pohybuje od 3,5% až 8,5% [4]

Podľa ASM(ASM Internacional-The Materials Information Society), delíme zlievarenské zliatiny hliníka na základe obsahu legujúceho prvku alebo prvkov do šiestich základných typov. [1]

1. **Al - Cu** zliatiny. Obsah meďi je okolo 4 - 5 %. Sú tepelne spracovateľné. Veľmi dobrých pevnostných vlastností za vyšších teplôt sa dá dosiahnuť dodatočným legovaním Ni a Mg. Nevýhodou týchto zliatín je horšia zlievateľnosť a malá korózná odolnosť.
2. **Al - Cu - Si** zliatiny. V prevahe je buď meď alebo kremík. Pri obsahu meďi nad 3 % sú tepelne spracovateľné. Zliatiny s obsahom kremíku 10 % a viac sú uplatniteľné tam, kde sa požaduje nízky koeficient rozťažnosti. Oteruvzdorné zliatiny môžu dosahovať obsah kremíku až 22 %.
3. **Al - Si** zliatiny. Delia sa podľa obsahu kremíku na podeutektické(do 12 % Si), eutektické(12 % Si) a nadeutektické(nad 12 % Si). Sú dobre zlievateľné a odolné voči korózii.
4. **Al - Mg** zliatiny. Majú dobrú korozivzdornosť v morskej vode, sú zvariteľné a dobre mechanicky obrobiteľné. Nevýhoda je zlá zlievateľnosť a náchylnosť k oxidácií pri procese tavenia.
5. **Al - Zn - Mg** zliatiny. Charakteristické pre tieto zliatiny sú dobré mechanické vlastnosti už pri liatom stave. Maximálne pevnostné vlastnosti sa dajú dosiahnuť prirodzeným stárnutím zhruba po 20 až 30 dňoch. Nevýhody týchto zliatín je zlá zlievateľnosť a náchylnosť tvorby trhlin za tepla.



## 2.2. ZLIATINY HLINÍKA PRE ODLIATKY

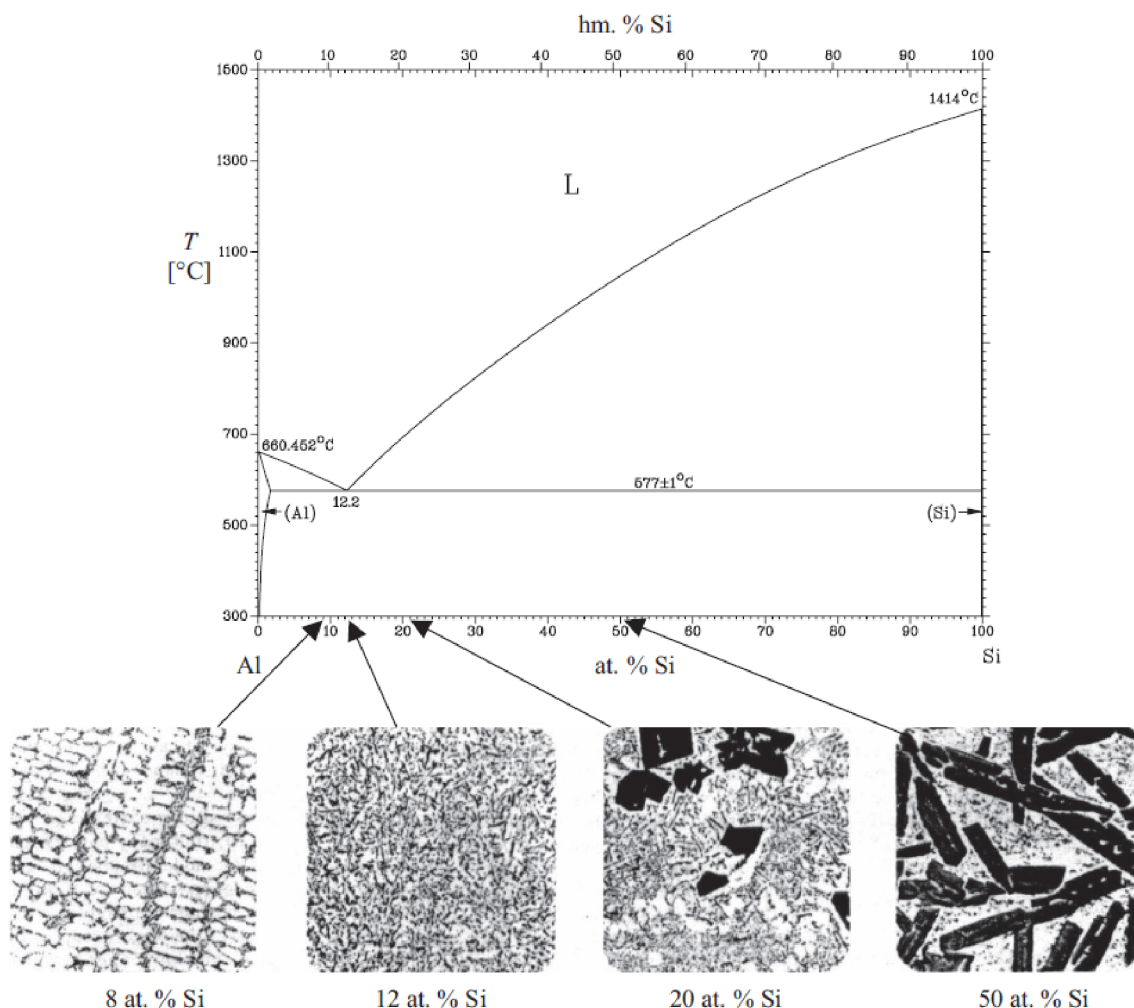
6. **Al - Sn** zliatiny. Tieto zliatiny obsahujú zhruba 6 % cínu a sú primárne určené na výrobu klzných ložisiek. Problém je dlhý interval kryštalizácie a možnosť segregácie cínu. V ČSN normách nenájdeme zástupcu tohto typu zliatiny.

### 3. Kryštalizácia zliatin Al-Si

Hliník ako základný kov pre hliníkové zliatiny je prvok s atómovým číslom 13 a patrí medzi kovy s nízkou hustotou ( $2,6989 \text{ g.cm}^3$  [1]) a strednou teplotou tavenia ( $660,4^\circ\text{C}$  [1]). Samostatný hliník je veľmi mäkký a málo pevný a preto sa hliník leguje jedným alebo častejšie viacerými prvkami. Hliník kryštalizuje v kubickej plošne centrovanej mriežke(FCC).

#### 3.1. Systém Al-Si

Hliník spolu s kremíkom tvoria jednoduchý eutektický systém s dvoma fázami v tuhom skupenstve. Tvorí sa substitučný tuhý roztok kremíka v hliníku  $\alpha$  a diamantový kubický kremík. Eutektická premena prebieha pri teplote  $577^\circ\text{C}$  so zložením 12,2 at.% Si. Zliatiny hliníka a kremíka sa tiež nazývajú silumíny. Kremík je hlavným legujúcim prvkom ktorý výrazne zlepšuje zlievarenské vlastnosti.[1]



Obrázek 3.1: Fázový diagram systému Al-Si a charakteristiky mikroštruktúr zliatin s rôznym obsahom kremíku. [1]

## 3.2. Kryštalizácia taveniny

Kryštalizácia je fázová premena s rastom riadeným prenosom tepla. Pri ochladzovaní taveniny pod teplotu tavenia nastáva prechladenie taveniny a vznik zárodokov novej fázy ktorá je termodinamicky stabilnejšia. Pri dostatočnom podchladení vznikajú stabilné zárodky, ktoré naďalej rastú. Vznik zárodokov sa tiež nazýva aj nukleácia, ktorú rozdeľujeme na dva druhy, homogénnu a heterogénnu.[3]

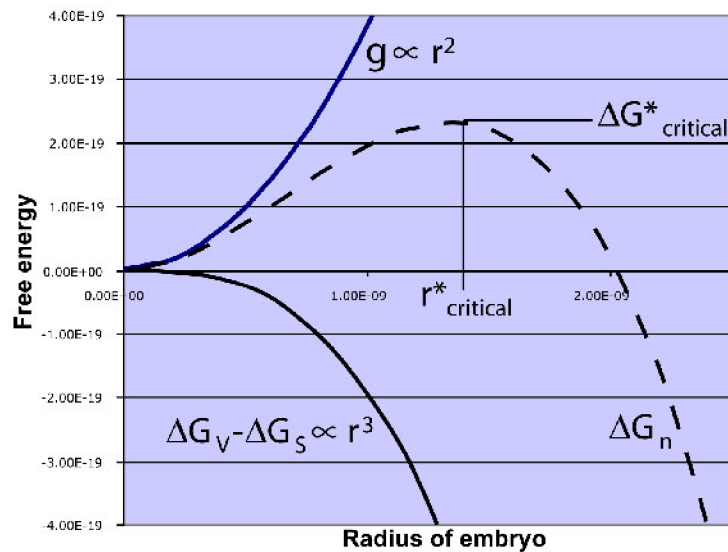
Kryštalizácia je veľmi dôležitou časťou pre vznik kvalitného odliatku. Pri tuhnutí vznikajú vady ako stiahnutiny, trhliny, segregácie a bubliny ale ovplyvňujú aj veľkosť zrna a morfológiu vznikajúcich štruktúr. Takéto vady negatívne ovplyvňujú konečné mechanické vlastnosti odliatku a pre výrobu kvalitných odliatkov je treba tento proces riadiť a kontrolovať.[9]

### 3.2.1. Nukleácia zárodokov

Homogénna nukleácia nastáva vplyvom energetických a fázových fluktuácií. Fázové fluktuácie sú periodicky vznikajúce a zanikajúce oblasti, kde atómy majú rovnaké usporiadanie ako v kryštálovej mriežke. Stabilné zárodky vznikajú, ak je ich celková voľná entalpia  $G_Z$  menšia ako pri kvapalnom skupenstve. Celková voľná entalpia sa skladá z voľnej entalpie potrebnej na vytvorenie medzifázového rozhrania medzi zárodokom a taveninou a voľnej entalpie sústavy pri prechode z tekutej fázy do tuhej. Ak predpokladáme guľový tvar zárodokov, tak existuje kritický polomer pri ktorom sa stane zárodok stabilným. Zmena voľnej entalpie sa dá vyjadriť rovnicou (3.1 [3]):

$$\Delta G_Z = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.1)$$

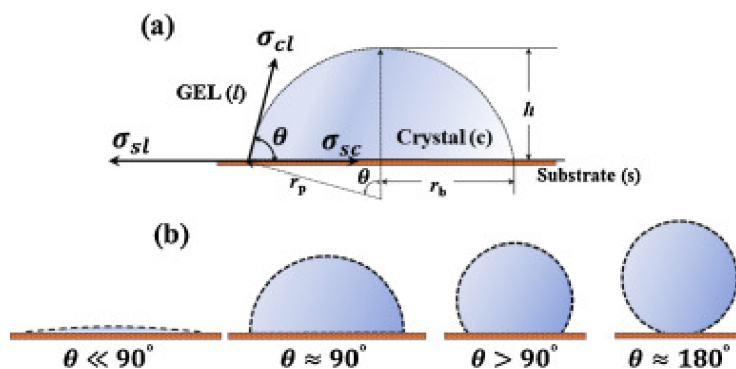
kde  $\Delta G_V$  je zmena chemickej voľnej entalpie a  $\gamma$  je hodnota povrchového napätia na rozhraní fáz.



Obrázek 3.2: Priebeh hodnoty  $\Delta G_Z$  v závislosti na polomere zárodku [3]

### 3.2. KRYŠTALIZÁCIA TAVENINY

Pri bežných podmienkach k homogénnej nukleácii nedochádza, jedine pri extrémne veľkých prechaldeniach. Energeticky výhodnejšia je heterogénna nukleácia pretože zárodok už vzniká na existujúcom fázovom rozhraní v tavenine ako napríklad na stenách formy, aktívnych časticách alebo prímiesiach. Heterogénna nukleácia je riadená rovnováhou merných energií novovznikajúceho fázového rozhrania. Zárodok môže na častici vzniknúť len ak je povrchové napätie na rozhraní častica-kryštál menšie ako na rozhraní častica-tavenina. [3] [9]



Obrázek 3.3: Rovnováha merných energií rozhraní [3]

#### 3.2.2. Rast kryštáľov

Zárodky nadkritických veľkostí sú naďalej schopné rastu, pretože so zväčšovaním ich polomeru neustále klesá ich voľná entalpia. Hnacou silou rastu kryštáľov je miera podchladenia taveniny. Mieru podchladenia určuje rýchlosť odvodu tepla z taveniny ale aj chemické zloženie taveniny kedy dochádza ku koncentračnému podchladeniu. [3] [9]

Pri kryštalizácii má krivka solidu a likvidu rozdielne teploty a teda aj rozdielne chemické zloženie. Toto rozdielne chemické zloženie vyjadruje rozdeľovací koeficient ktorý podľa charakteru kriviek rovnovážneho diagramu hovorí, či prímies bude odtlačovaná kryštalizačným frontom a bude sa hromadiť v tavenine alebo naopak, tavenina bude ochudobňovaná o prímies. Predpokladajme obohacujúcu sa taveninu. Takto obohatená tavenina sa vzdalovaním od kryštalizačného frontu ochudobňuje a po určitej vzdialenosti sa koncentrácia prímiesy vyrovná pôvodnej koncentrácii v likvide. Týmto vznikne vrstva likvidu na fázovom rozhraní s koncentračným gradientom kde rovnovážna teplota likvidu sa bude líšiť od skutočnej teploty, čo znamená, že v tejto vrstve vzniká koncentračné podchladenie. [9]

Veľkosť koncentračného podchladenia určuje morfológiu fázového rozhrania ktorá sa mení od bunkovej až po dendritickú a určuje tvar primárnych kryštalických štruktúr. Účinok koncentračného podchladenia sa prejavuje len ak prechladenie od odvodu tepla z taveniny nie je príliš veľké. [9]

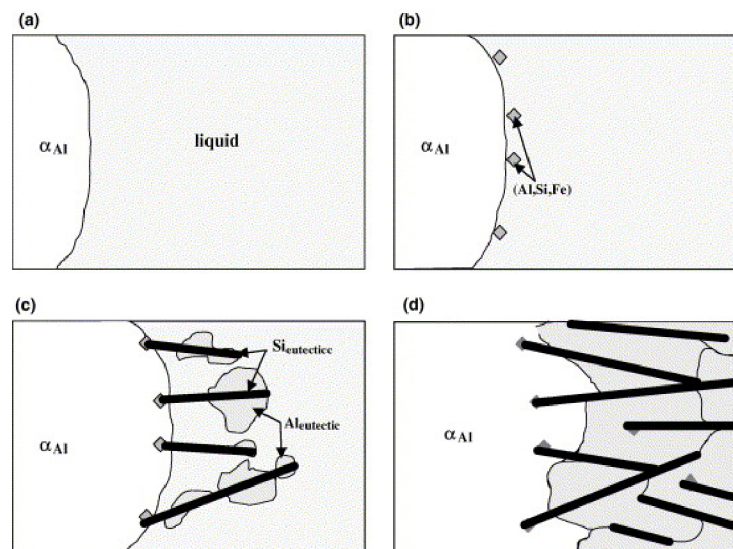
### 3.2.3. Typy priebehu tuhnutia

V závislosti schopnosti taveniny vytvárať zárodky rozlišujeme dva druhy tuhnutia. Pri exogénnom tuhnutí vznikajú zárodky len pri stenách formy a rast prebieha len týmito zárodkami. Pri endogénnom tuhnutí vznikajú zárodky v celom objeme odliatku. Pri exogénnom tuhnutí rozlišujeme tri druhy tuhnutia. Tuhnutie na hladkých stenách, tuhnutie na drsných stenách a hubovité tuhnutie. Pri tuhnutí na drsných stenách sa tvoria málo rozvetvené dendrity a pri hubovitom tuhnutí sa tvoria veľmi rozvetvené dendrity. Endogénne typy tuhnutia delíme na kašovité a kôrokovité. Pri kašovitom tuhnutí sa kryštály v tavenine tvoria rovnomerne. Pri kôrokovitom tuhnutí je veľkosť kryštálov v priereze rozdielna.

## 3.3. Eutektická premena

Eutektická premena binárneho systému Al-Si nastáva pri 577°C so zložením 12,2 at.% Si. Nemodifikovaný eutektický kremík rastie v nepravidelných doštičkách a preto má eutektikum degenerovanú morfológiu. Morfológia eutektika výrazne ovplyvňuje konečné mechanické vlastnosti odliatku a preto nemodifikované eutektikum v systéme Al-Si je nežiadúce.

Vo väčšine hliníkových zliatín bežnej akosti nájdeme stopové množstvo železa ktoré hrá významnú rolu pri nukleácii eutektických zŕn. Pri chladnutí taveniny a rastu primárnej dendritickej štruktúry, medzi teplotou likvidu a teplotou eutektickej premeny vzniká ternárna fáza  $\beta(\text{Al}, \text{Si}, \text{Fe})$ . Pri ochladení pod eutektickú teplotu začne eutektický kremík nukleovať práve na týchto  $\beta$  časticách a pokračuje v raste nepravidelných doštičiek. V okolí eutektického kremíka je tavenina ochudobnená o kremík a následne vzniká eutektický roztok  $\alpha$ . [10]



Obrázek 3.4: Priebeh udalostí počas vzniku eutektika v systéme Al-Si. a) Rast primárnych  $\alpha$  dendritov. b) Nukleácia  $\beta(\text{Al}, \text{Si}, \text{Fe})$  častíc. c) Nukleácia eutektického Si na časticách  $\beta(\text{Al}, \text{Si}, \text{Fe})$  a rast Si v likvide okolo primárnej štruktúry a následný vznik eutektickej  $\alpha$  fázy a jej rast. d) Zrážka primárnych  $\alpha$  dendritov a eutektických  $\alpha$  zŕn. [10]



## 4. Možnosti ovlivňovania veľkosti zrna a morfológia eutektia zliatin Al-Si

Riadenie veľkosti zrna a modifikácia eutektika zlievárenských zliatin Al-Si je dnes neoddeliteľnou technologickou operáciou pri výrobe odliatkov. Týmto úpravami môžeme značne vylepšiť mechanické vlastnosti odliatku a tým aj rozšíriť oblasť použitia týchto zliatin na náročnejšie aplikácie bez toho aby sme výrazne menili chemické zloženie taveniny. Morfológiu primárnej štruktúry aj eutektika možno ovplyvniť faktormi ako je legovaním rôznymi chemickými prvkami, rýchlosťou ochladzovania alebo aj riadením tuhnutia.

### 4.1. Ovládanie veľkosti zrna primárnej štruktúry

Hrúbka zrna závisí predovšetkým od množstva potentných nukleačných zárodokov v tavenine. Ako bolo spomenuté v kapitole 3.2 ide predovšetkým o heterogénne zárodoky a teda snaha o zvýšenie ich počtu. Nie všetky nečistoty a častice v tavenine sú vhodnými nukleačnými zárodkami. Čím má častica v tavenine podobnejšiu kryštalickú mriežku s matricou (v našom prípade Al) tým je efektívnejší ako nukleačný zárodok. DAS (Dendrite arm spacing) naopak nie je ovplyvnené chemickým legovaním ale iba rýchlosťou ochladzovania. [4]

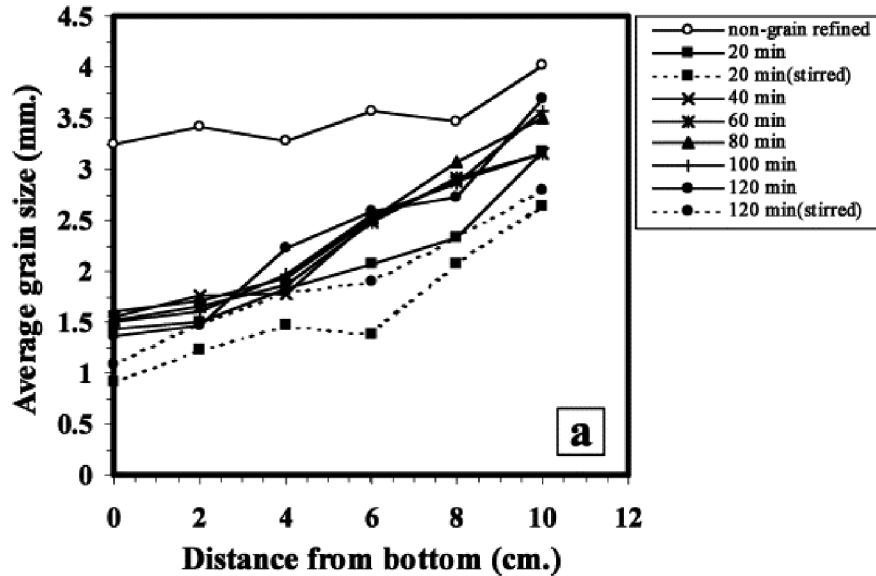
Zliatiny so zjemneným zrnom sú menej náchylné na praskanie pri vysokých teplotách s homogénnejšou distribúciou pórozít v odliatku. Zjemňovanie zrna má predovšetkým zmysel pri zliatinách s veľkým podielom primárnej štruktúry ako napríklad zliatiny Al-Cu kde je štruktúra z väčšiny jednofázová a obsahuje málo eutektika a výhody plynúce zo zjemnenia zrna sú oveľa väčšie ako pri zliatinách Al-Si, ktoré majú zvyčajne vysoký podiel eutektika. Pri zliatinách Al-Si je oveľa dôležitejším faktorom DAS čo sa týka zlepšenia mechanických vlastností. [4]

#### 4.1.1. Zjemnenie zrna chemickými prvkami

**Vliv titánu a bóru** - Na zjemnenie zrna sa používa titán v koncentráciách zhruba 0,02% až 0,15% [4]. Mechanizmus akým titán zjemňuje zrno funguje tak, že tavenina sa leguje pomocou predzliatin ktoré obsahujú titán vo forme intermetallickej zlúčeniny  $TiAl_3$  ktorá má kryštalickú mriežku viac menej podobnú čistému hliníku a týmto vzniknú vhodné nukleačné zárodoky. V praxi sa však používa spolu s titánom aj bór ktorý značne vylepšuje schopnosť zjemňovania zrna. Bór vytvára spolu s titánom  $TiB_2$  častice ktoré tiež slúžia ako heterogénne zárodoky. Problémom pri zliatinách Al-Si kde obsah Si je väčší ako 2% je, že účinnosť zjemňovania zrna je zhoršená a s zvyšujúcim obsahom Si v zliatine sa schopnosť zjemnenia zrna naďalej zhoršuje. Titán s kremíkom vytvárajú silicidy ( $TiSi$ ,  $TiSi_2$  alebo  $Ti_5Si_3$ ) ktoré vyčerpávajú možnosti vytvárania  $TiAl_3$  alebo  $TiB_2$  ktoré fungujú ako heterogénne zárodoky pre vznik nových zrn. Tento efekt je označovaný ako poisoning effect (otravovací efekt). [12]

#### 4.1. OVLÁDANIE VEĽKOSTI ZRNA PRIMÁRNEJ ŠTRUKTÚRY

Ďalším problémom, ktorým Al-Ti-B predzliatiny trpia, je časová obmedzenosť účinku zjemnenia zrna. Výskumy ukazujú, že po 20 minútach sa zhoršuje efekt zjemnenia zrna. Toto je zapríčinené vyššou hustotou  $\text{TiAl}_3$  a  $\text{TiB}_2$  častíc, ktoré sa ponárajú na dno odliatku a následne vzniká veľký rozdiel medzi veľkosťami zrna v odliatku. [13]

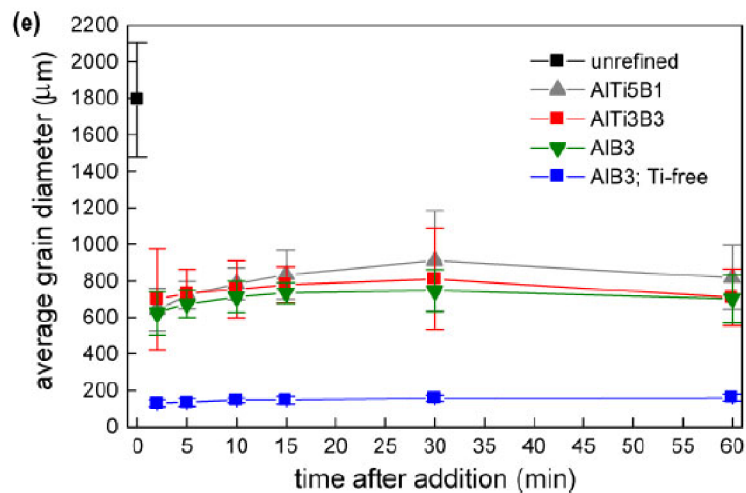
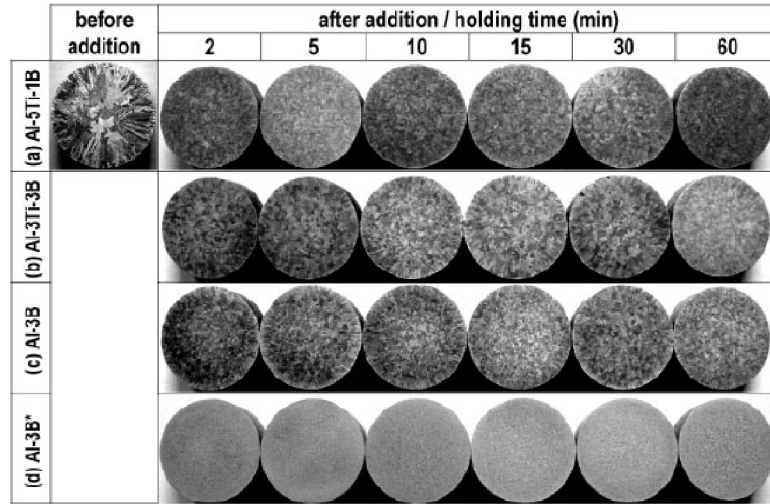


Obrázek 4.1: Graf ukazujúci závislosť veľkosti zrna od vzdialenosti od dna odliatku rôznych vzoriek odliatych pri rôznych podmienkach. Vzorok boli odliaty pri rôznych časoch výdrže v roztavenom stave. [13]

Samostatný bór má veľký potenciál na zjemnenie zrna Al-Si zliatin ale za predpokladu neprítomnosti titánu v zliatine. Boli testované predzliatiny  $\text{AlTi}_5\text{B}_1$ ,  $\text{AlTi}_3\text{B}_3$  a  $\text{AlB}_3$  určené na zjemnenie zrna v zliatinách  $\text{AlSi}_7\text{Mg}$  a  $\text{AlSi}_{11}\text{Cu}$  v komerčných zloženiach a laboratórne upravených zliatinách kde bolo znížené množstvo titánu. Pri komerčných zloženiach je obsah titánu v zliatine 0,1188% pri  $\text{AlSi}_7\text{Mg}$  zliatine a 0,042% pri  $\text{AlSi}_{11}\text{Cu}$  zliatine. Pri týchto laboratórne upravených zliatinách sa znížil obsah titánu na zhruba 0,005%. Zistilo sa, že pri komerčných zloženiach zliatin je zjemňujúci účinok vyššie uvedení predzliatin zhruba rovnaký a trpiaci znižujúcim sa účinkom pri zvyšujúcej sa výdržii v kvapalnom skupenstve. Toto platilo aj pri laboratórne upravených zliatinách okrem prípadu, kde bola použitá  $\text{AlB}_3$  predzliatina. Pri tejto kombinácii sa zistilo oveľa lepšie zjemnenie zrna ktoré sa nezhoršovalo s časovou výdržou v tekutom stave. Toto je pravdepodobne spôsobené tým, že titán aj pri malých množstvách tvorí s bórom  $\text{TiB}_2$  častice a neumožňuje vznik  $\text{AlB}_2$  častíc ktoré sú vynikajúcimi heterogénnymi zárodkami a ich účinok sa s časom nezhoršuje ako je to pri Ti-B časticiach. [14]

**Vliv nióbu a bóru** - Niób má potenciál zjemňovať zrno v Al zliatinách lepšie ako titán a to vďaka tomu, že mriežkový parameter má podobnejší ako titán a vyššiu teplotu tavenia ako titán, čo znamená, že vytvára stabilnejšie zlúčeniny. Pridanie samostatného nióbu ale nemá dobré zjemňovacie účinky a to preto, že niób má oveľa vyššiu hustotu ako hliník a hromadí sa na spodku odliatku. Niób s bórom vytvárajú  $\text{Al}_3\text{Nb}$  a  $\text{NbB}_2$  častice ktoré fungujú ako heterogénne zárodky. Niób nevytvára v tavenine silicidy v takej miere ako titán a preto očkovanie nióbovom nie je časom znehodnocované podobne ako to bolo pri

#### 4.1. OVLÁDANIE VEĽKOSTI ZRNA PRIMÁRNEJ ŠTRUKTÚRY



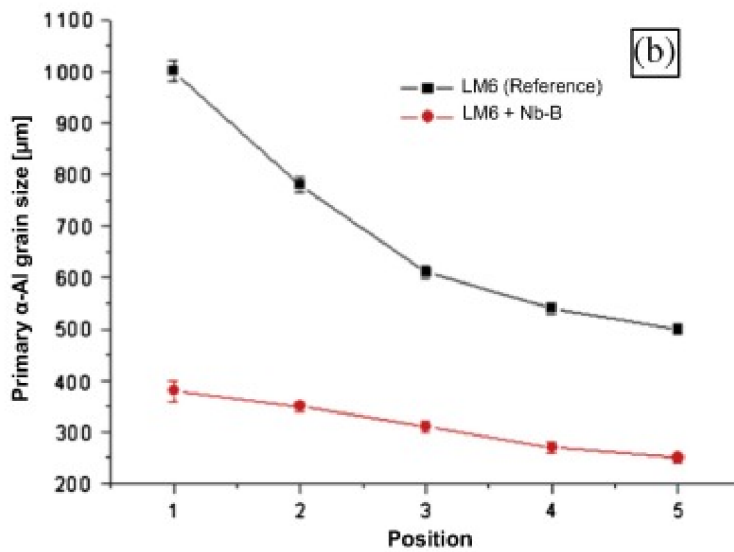
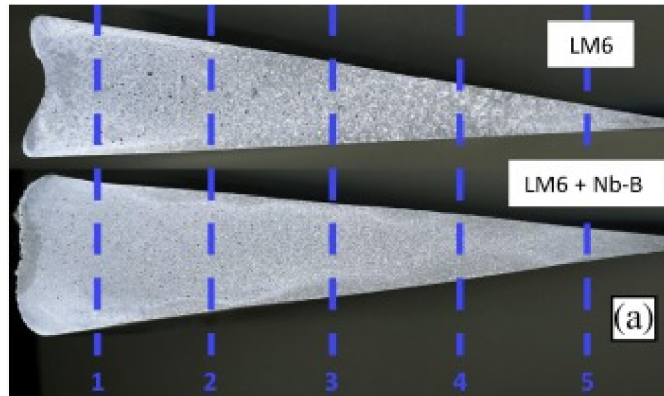
Obrázek 4.2: (a)AlTi5B1, (b)AlTi3B3, (c)AlB3 predzliatina na zjemnenie zrna použitá s komerčnou zliatinou AlSi11Cu, (d)AlB3 predzliatina použitá so zliatinou AlSi11Cu so sníženým obsahom titánu, (e)graf závislosti veľkosti zrna od doby pridania predzliatiny. [14]

titáne. Výhodou používania Nb-B predzliatín je, že ich účinnosť nie je ovplyvnená liacou teplotou alebo rýchlosťou ochladzovania. Toto je výhoda najmä pri tvarovo zložitých odliatkoch z rôznou hrúbkou steny kde po očkovaní Nb-B predzliatinami je výsledná štruktúra zjemnená rovnomerne resp. rozdielna rýchlosťou ochladzovania v rôznych častiach odliatku nehrála úlohu na veľkosť zrna. [15]

#### 4.1.2. Vliv rýchlosti ochladzovania

Rýchlosťou ochladzovania má priamo vliv na heterogénnu nukleáciu. Čím väčšie podchladenie, tým viac potenciálnych nukleačných zárodokov sa stane aktívnymi. Okrem veľkosti zrna sa rýchlosťou ochladzovania dá značne ovplyvniť veľkosť DAS čo je pre zliatiny Al-Si dôležitejším faktorom na zlepšenie mechanických vlastností. Rýchlosťou ochladzovania taveniny je určená aj spôsobom odlievania a veľkosťou odliatku. Pri veľkých odliatkoch liatých do pieskových foriem nie je možné dosiahnuť takých rýchlostí ochladzovania ako napríklad





Obrázek 4.3: Vliv rýchlosti ochladzovania na veľkosť zrna. Kuželovitý tvar odliatku zaistil postupnú zmenu rýchlosti ochladzovania po celej dĺžke ochladzovania. [15]

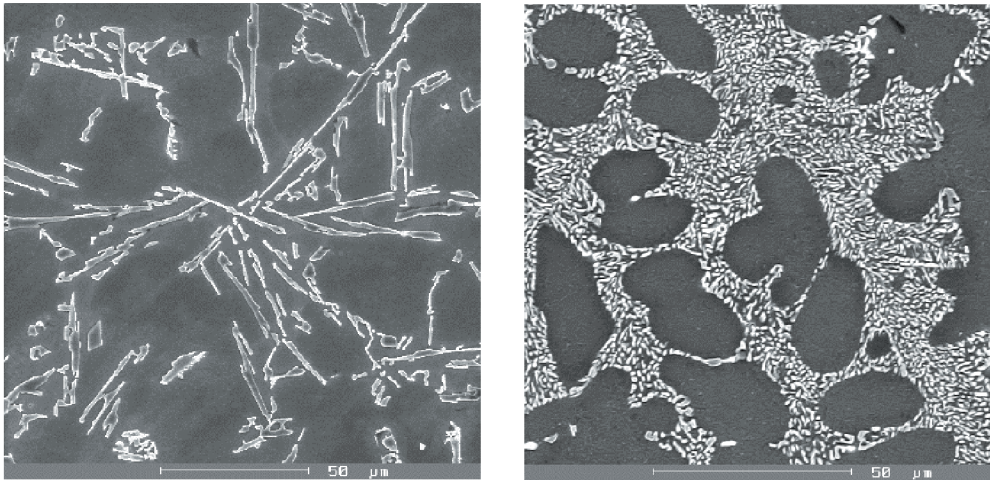
pri tlakovom liatí do kovových foriem. Pri Al-Si zliatinách sa rýchlim ochladením môže dosiahnuť čiastočná alebo úplná modifikácia eutektika.[4]

## 4.2. Modifikácia eutektika

Modifikácia zliatiny je proces pri ktorom sa pridá malé množstvo prvku (cca 0,001% až 0,1%) do taveniny, ktorý zmení morfológiu eutektika. Pri zliatinách Al-Si ide konkrétne o modifikovanie eutektického kremíka, ktorý normálne rastie v podobe plochých doštičiek, ktoré sú koncentrátormi napätia a výrazne znižujú pevnostné vlastnosti odliatku. Úlohou modifikácie je zmeniť spôsob rastu eutektického kremíku na vhodnejšie tvary, konkrétne pri Al-Si zliatinách na červíkovitý tvar eutektického kremíku.[4]

Eutektický kremík tuhne v kryštály, ktoré sú schopné rásť len v určitom smere a vytvára hexagonálne dosky. Dôležitou súčasťou kremíku je to, že ľahko dochádza k dvojčateniu. Pri modifikovanom kremíku sa zistila oveľa vyššia hustota dvojčiat ako pri nemoifikovanom kremíku. Toto neplatí pri modifikovaní pomocou prudkého ochladenia, kde

## 4.2. MODIFIKÁCIA EUTEKTIKA



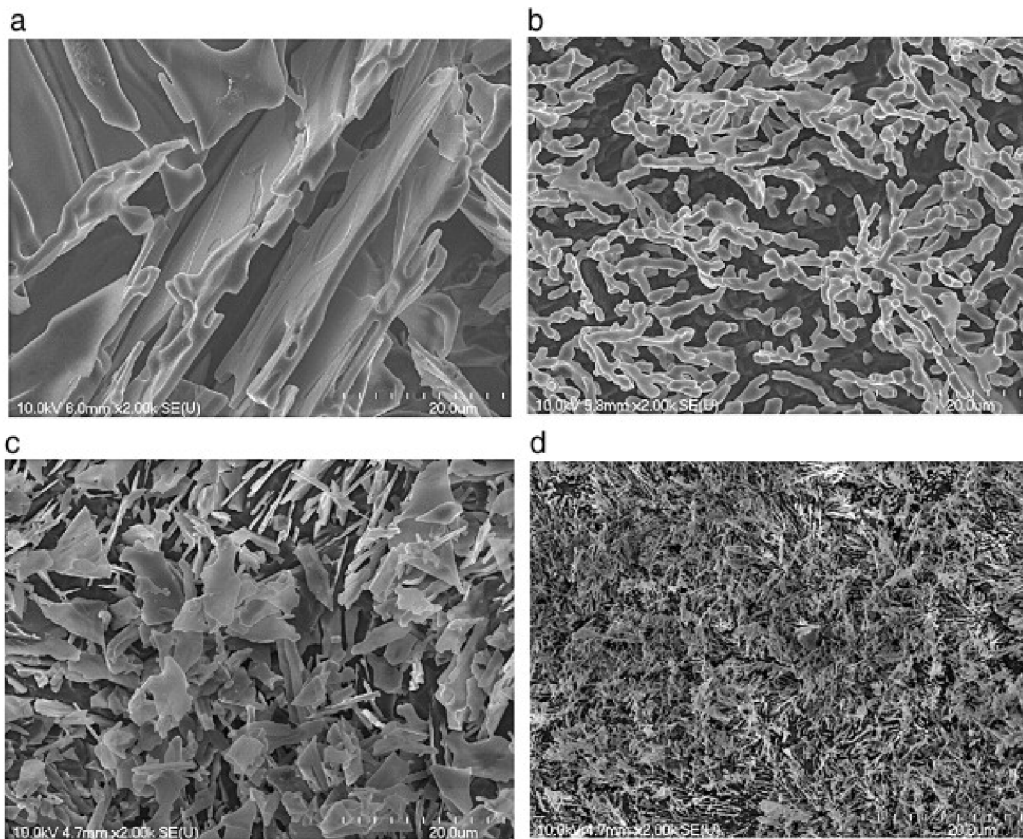
Obrázek 4.4: V ľavo nemodifikované eutektikum, v pravo modifikované eutektikum. [1]

je síce eutektikum veľmi jemné ale nedošlo k ovplyvneniu spôsobu rastu eutektického kremíka ale len k tvorbe veľmi malých a jemných doštičiek ktoré nevykazovali zvýšený výskyt dvojčatenia. Modifikovaný kremík je kryštalograficky veľmi nedokonalý a každá mriežková porucha na rozhraní fáz je potencionálne miesto na vetvenie rastúceho kremíku a teda je možný rast v rôznych smeroch, narozdiel od nemodifikovaného kremíku, ktorý má málo kryštalografických porúch a je neschopný iného ako doštičkovitého rastu. Očkovaním sa pridáva malé množstvo prvku, ktorý pri absorbovaní kremíkom na rozhraní fáz zapríčiní vznik dvojčatenia. Tento jav sa nazýva nečistotami indukované dvojčatenie a je overený tým, že atómy modifikátoru sa hromadia v eutektickom kremíku ani nie hliníku. Dodnes ale nie je vypracovaná jednotná teória mechanizmu modifikácie a je predmetom výskumu až dodnes. [4]

**Modifikácia sodíkom** - ako prvý prvok u ktorého bol zistený modifikačný účinok bol sodík, ktorý je zároveň najúčinnnejším modifikátorom a je vhodný na modifikáciu veľkých a pomalo tuhúcich odliatkov. Problémom ale je, že je sprevádzaný radou technologických komplikácií. Jeho nízka teplota tavenia síce zaisťuje že sa v tavenine okamžite rozpustí ale väčšina sa odparí preč a v tavenine zostane malá časť. Sodík spôsobuje aj naplynenie taveniny a doba modifikačného účinku je veľmi krátka (maximálne 30 minút) a potom jeho účinok zaniká. Sodík je vysoko reaktívny a býva pridávaný do taveniny vo forme solí alebo čistý sodík balený v hliníkových plechovkách ktoré sa priamo pridávajú do taveniny. [4]

**Modifikácia stronciom** - Dnešným najpoužívanejším modifikátorom v Al zliatinách je stroncium, ktoré má radu výhod oproti sodíku. Najdôležitejšou výhodou je to, že stroncium vydrží v tavenine oveľa dlhší čas (2-3 hodiny a až 10 hodín pri použití malého množstva berýlia) ako sodík a nevytráca sa účinok s výdržou taveniny v tekutom stave avšak efekt modifikácie sa dostaví až po určitej dobe rádovo pár minút a najlepší účinok príde po 30 minútach. Výhodou je aj jednoduché dávkovanie v podobe Al-Sr predzliatín s vysokou (80% až 90%) účinnosťou. Nevýhodou stroncia je zvýšené naplynenie taveniny a menší modifikačný účinok ako pri sodíku. Predzliatiny Al-Sr obsahujú stroncium vo forme  $AlSr_4$  častíc ktoré sa rozpadnú a vzniknú nové  $Al_2Si_2Sr$  častice ktoré sa tiež rozpadnú a

## 4.2. MODIFIKÁCIA EUTEKTIKA



Obrázek 4.5: Mikroštruktúra eutektika pri rôznych rýchlostiach ochladzovania. a) Grafitový kelímok, bez modifikácie, b) Grafitový kelímok, modifikácia stronciom 54ppm, c) Oceľová forma, bez modifikácie, d) Oceľová forma, modifikácia stronciom 54ppm [11]

uvolnia čisté stroncium, ktoré pôsobí na rast eutektického kremíku.[1] [4]

Pridaním  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$  nanočastíc do stronciom modifikovanej zlatiny má za následok výrazné zjemnenie eutektického zrna ale nie vliv na morfológiu eutektika. Tieto  $\text{TiCN}$  nanočastice majú veľmi podobnú kryštálovú mriežku s kremíkom, čo znamená, že môžu poslúžiť ako heterogénne zárodok pre vznik eutektického kremíku. Teoreticky má každé zrno práve jeden zárodok, čo znamená že počet častíc, ktoré sa môžu aktívne podieľať na zjemnení zrna, je veľmi obmedzený. Experimentálne sa dokázalo, že pridaním 1,5vol.% nanočastíc malo za následok zjemnenie zrna z približne  $1500\mu\text{m}$  na  $300\mu\text{m}$  ale vyššie koncentrácie mali za následok už len nepatrné následné zjemnenie eutektického zrna. [16]

**Modifikácia antimónom** - Modifikácia antimónom narozdiel od predchádzajúcich modifikátorov produkuje len lamelárnu štruktúru eutektika ale jeho účinok je prakticky trvalý. Nevýhodou je, že ruší účinok sodíku a stroncia.[19]

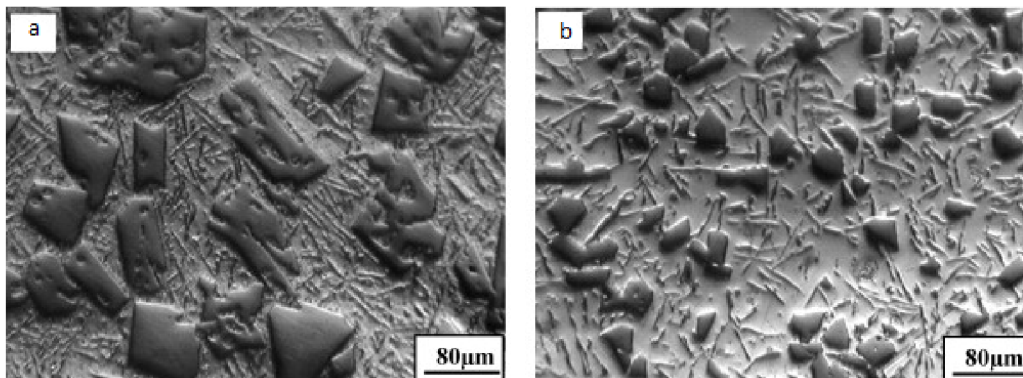
### 4.2.1. Vliv Fosforu

Fosfor ruší modifikačné účinky sodíka, stroncia a antimónu a preto je v modifikovaných zliatinách nežiadúci. Čím viac fosforu zliatina obsahuje, tým viac modifikátoru je treba



### 4.3. KONTROLA ÚSPEŠNOSTI MODIFIKOVANIA ZLIATÍN

na úspešnú modifikáciu. Pri obsahoch fosforu nízkych ako 1ppm zliatina stuhne s lamelárnym eutektikom bez iných modifikačných činidiel čo znamená, že fosfor určitým spôsobom ovplyvňuje rast eutektického kremíka. Pri nadeutektických zliatinách sa naopak fosfor zámerne pridáva, pretože mení morfológiu primárneho kremíku. [4]



Obrázek 4.6: a) Nemodifikovaná zliatina Al-24%Si; b) Modifikovaná predzliatinou Al-P [17]

V nadeutektických Al-Si zliatinách sa primárne vylučuje kremík v podobe veľkých hrubých častíc ktoré sú veľmi krehké a tvrdé. Pridaním fosforu do zliatiny sa vytvoria AlP častice ktoré fungujú ako heterogénne zárodoky čím sa dosiahne vyšší počet menších kryštálov primárneho kremíku. Aby v nadeutektických zliatinách sa dalo modifikovať eutektikum, využíva sa dvojestupňovej modifikácie kde sa najprv pridá  $\text{NaPO}_3$  a pri nižšej teplote sodík vďaka čomu sa modifikuje aj primárny aj eutektický kremík. Nadeutektické Al-Si zliatiny sa využívajú najmä v automobilovom priemysle vďaka ich odolnosti voči opotrebeniu a nízkemu koeficientu tepelnej rozťažnosti. Používajú sa napríklad na výrobu piestov alebo valcov spalovacích motorov. [1] [17]

## 4.3. Kontrola úspešnosti modifikovania zliatín

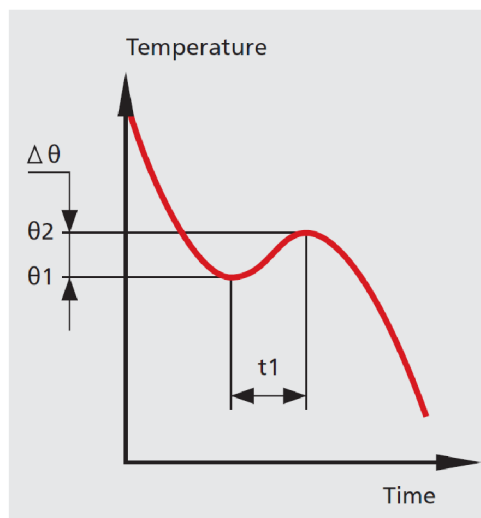
Aby sa potvrdila úspešnosť modifikácie, je treba zistiť akú morfológiu eutektika sme dosiahli. Možnosťou je spraviť metalografický výbrus a mikroskopom sa pozrieť na stav eutektika. Toto je ale deštruktívna metóda ktorá je časovo náročná a v praxi nie vždy možná. Na overenie úspešnosti modifikácie sa dnes najčastejšie používa termická analýza resp. analýza ochladzovacích kriviek ktoré zaznamenávajú teplotu v závislosti na čase od tekutého stavu až po úplné vychladenie vzorku. Podľa tvaru týchto kriviek je možné rozoznať či modifikácia prebehla úspešne alebo či je zrnó jemné alebo hrubé. Takto je možné zaistiť aby bola zliatina dostatočne modifikovaná ešte pred samostatným odlievaním a znížilo sa riziko vzniku nekvalitného odliatku. [4]

### 4.3.1. Termická analýza

Ak pri ochladzovaní zliatiny začne vznikáť nová fáza, ochladzovanie sa spomalí. Pri čistých kovoch alebo čisto eutektických zliatinách dochádza na určitý čas k úplnému zastaveniu

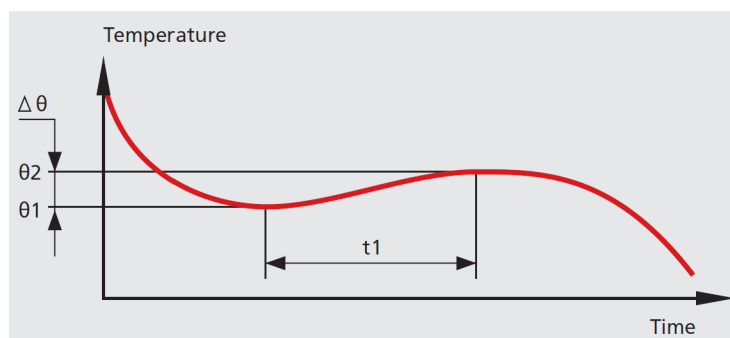
### 4.3. KONTROLA ÚSPEŠNOSTI MODIFIKOVANIA ZLIATÍN

ochladzovania počas ktorého vzniká nová fáza alebo eutektikum. Pri podeutektických alebo nadeutektických zliatinách dochádza k spomaleniu ochladzovania, kedy vzniká nová fáza a následne zastavenie ochladzovania, počas ktorého vzniká eutektikum. Pri skutočných materiáloch vyzerajú krivky ochladzovania trochu inak ako pri ideálnych krivkách ochladzovania. Aby k vzniku novej fázy došlo, musí sa tavenina podchlaďiť pod teoretickú teplotu premeny aby naštartovala kryštalizáciu a následne sa teplota opäť priblíži k teoretickej teplote premeny.[18][4]



Obrázek 4.7: Krivka ochladzovania pri vzniku primárnej štruktúry pričom:  $\theta_1$  je teplota pri ktorej sa začala kryštalizácia,  $\theta_2$  je najvyššia teplota dosiahnutá pri podchladení,  $\delta\theta$  je veľkosť podchladenia a  $t_1$  je doba podchladenia. [18]

Pri určovaní veľkosti zrna nás zaujíma veľkosť podchladenia. Málo nukleačných zárodkov potrebuje na začatie kryštalizácie väčšie podchladenie ako tavenina, kde je veľa heterogénnych zárodkov. Sofistikovanejšie analýzy berú do úvahy aj čas doby prechladenia pod teplotu premeny pretože aj hrúbozrná štruktúra môže vzniknúť pri malom podchladení ale bude jej to trvať oveľa dlhšie ako jemnozrnej štruktúre.[18][4]

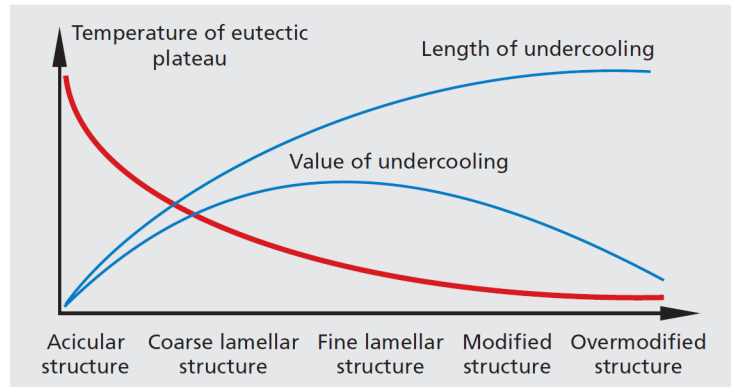


Obrázek 4.8: Krivka ochladzovania pri vzniku eutektika pričom:  $\theta_2$  je eutektická teplota,  $\Delta\theta$  je veľkosť podchladenia a  $t_1$  je doba podchladenia. [18]

Pri overovaní či bola tavenina dostatočne modifikovaná sa tiež pozerá na veľkosť podchladenia a dĺžku doby podchladenia ale je to predovšetkým teplota eutektickej pre-

### 4.3. KONTROLA ÚSPEŠNOSTI MODIFIKOVANIA ZLIATÍN

meny ktorá vypovedá o úspešnosti modifikácie. Čím nižšia je teplota eutektickej premeny tým bude eutektikum jemnejšie. Veľkosť podchladenia je pri nemodifikovanom eutektiku malá a najväčšie podchladenie nastáva pri plne modifikovanom eutektiku. Pri príliš modifikovanom eutektiku, ktoré je nežiadúce, teplota podchladenia opäť klesá.[18][4]



Obrázek 4.9: Závislosť morfológie eutektika na veľkosti a dĺžky podchladenia a teplote eutektickej premeny. [18]

## 5. Metalurgia zliatín Al-Si

Hliník je energeticky veľmi náročný na výrobu a preto je výhodné aby boli spracovateľské kapacity umiestnené blízko zdroja roztaveného hliníku. Častejšie je však odlievanie hliníkových ingotov či už čistého hliníku alebo už legovanej zliatiny hliníku. Tieto ingoty sú uložené na palety a pripravené na expedíciu. [1]

Ingoty sa pred samostatnou tavbou musia dokonale vyžíhať minimálne na teplotu 100°C pretože na povrchu ingotou sú nečistoty a organické zlúčeniny, ktoré by po ponorení do roztaveného kovu veľmi rýchlo vytvorili pary. To by viedlo k vyprsknutiu taveniny a zvýšeniu koncentrácie vodíku v tavenine. [1]

### 5.1. Taviace agregáty

Samostatná tavba by mala prebehnúť čo najintenzívnejšie a preto je treba zvoliť dostatočne výkonný agregát. Podľa druhu energie ktoré agregáty využívajú, môžeme rozdeliť pece do dvoch skupín, palivové a elektrické. Elektrické pece sú buď odporové, kde sa elektrická energia mení v ohrievacích elementoch na teplo, ktoré sála na taveninu a indukčné pece, ktoré využívajú princíp magnetickej indukcie k ohrevu. Podľa konštrukcie pece delíme na kelímkové, bubnové nístejové alebo šachtové. V menších zlievarňách sa používajú palivové alebo elektrické kelímkové pece a vo väčších prevádzkach palivové nístejové pece. Inštalácia taviacich agregátov býva veľkou investíciou a preto je treba dobre zvážiť veľkosť pece, typ využívanej energie a konštrukciu pece. [1]

#### 5.1.1. Elektrické pece

Výhodou elektrických pecí je ich ekologickosť, účinnosť a dobrá regulovateľnosť. Ďalšou výhodou oproti palivovým peciam je, že tavenina sa dostáva do styku len so vzduchom, na rozdiel od palivových pecí, kde sa tavenina stýka s celou radou plyných zlúčenín vzniknutých pri spalovaní fosílnych palív. [1]

**Pece odporové kelímkové** - využívajú sa v menších zlievarňách ako pece taviace aj udrzovacie, avšak ako pece taviace nie sú najvhodnejšie kôli pomalému ohrevu. Kelímky sa vyrábajú grafitošamotové, SiC alebo aj zo žiaruvzdorných ocelí. Ocelové kelímky musia byť chránené keramikou vymurovkou aby sa zabránilo priamemu kontaktu hliníka s železom. Hliník rozpúšťa železo a vytvára ihlicovité železné fázy, ktoré veľmi negatívne ovplyvňujú mechanické vlastnosti zliatiny. [1]

**Pece odporové bubnové** - možnosti tohto typu pecí je rotovanie a naklápanie s tavením veľkého množstva materiálu. Nevýhoda je že sa materiál taví príliš pomaly a preto sa tento typ pecí v praxi neuplatnil. [1]

**Pece odporové nístejové** - tento typ pecí sa využíva ako udrzovacie pece pre veľké množstvá roztavených zliatín. Vykurovacie elementy sú umiestnené na strope alebo v stenách pece a taveninu udržujú pri konštantnej teplote. [1]

**Pece indukčné kelímkové** - princípom fungovania týchto pecí je elektromagnetická indukcia, ktorá vytvára v kove výrivé prúdy, ktoré sú zdrojom tepla. V indukčných peciach je možné taviť veľké množstvo materiálu za relatívne krátku dobu. Najčastejšie sa používajú stredofrekvenčné pece s kelímkom uloženým vo vnútri vinutia. Pri indukčných peciach je možnosť pec rozšíriť o ďalšie kelímky. [5]

### 5.1.2. Palivové pece

Palivové pece využívajú fosílnych palív a to buď pevných, kvapalných alebo plyných. Nevýhodou je malá energetická účinnosť a styk taveniny s plynom ktoré vznikajú pri spaľovaní paliva. Palivové pece sa vyrábajú ako kelímkové, bubnové alebo nístejové podobne ako pri elektrických peciach. [1]

## 5.2. Rafinácia taveniny

Podstatou rafinácie taveniny je jej vyčistenie od rôznych nečistôt, ošetrovanie a zaistenie kvalitnej taveniny na odlievanie. Pri styku roztaveného hliníka sa vytvára na povrchu oxidická vrstva  $Al_2O_3$  a pri teplotách nad  $700^{\circ}C$  [1] jej vysokoteplotná modifikácia  $\alpha$ , ktorá má menšiu pevnosť. Porušením tejto vrstvy sa vzniknuté oxidy dostanú do taveniny buď ako malé častice alebo ako celé blany. Porušovaním oxidickej vrstvy sa okrem iného zvyšuje aj naplynenie taveniny. Okrem oxidov sa do taveniny môžu dostať aj iné nekovové vmiešaniny ako nitridy, boridy alebo karbidy ktoré môžu pochádzať aj z vymuroviek, výdusok, kelímkov alebo z náradia. Kovové vmiešaniny sa do taveniny dostanú ako nerozpustené legujúce prvky, predzliatiny alebo intermetalické fázy, ktoré môžu vznikáť aj v tavenine. Podľa spôsobu vzniku nečistôt v tavenine ich rozdelujeme na exogénne a endogénne pričom exogénne vznikajú v priebehu tavenia a odlievania a endogénne vznikajú oxidáciou a chemickými reakciami medzi prvkami v tavenine. Na odstránenie vmiešanín a nečistôt sa používajú rôzne metódy. [1] [9]

**Odstátie taveniny** - týmto spôsobom sa odstraňujú prímеси, ktoré medzi sebou alebo zliatinou a jej zložkami vytvárajú zlúčeniny s vysokou teplotou tavenia a rozdielnou hustotou od zliatiny. Odstátie funguje tak, že roztavenú zliatinu udržujeme pri určitej teplote a vytvorené zlúčeniny s vyššou hustotou sa potopia na dno a potom sa odstáta zliatina preleje do inej panvy. Problémom tejto metódy je jej časová náročnosť. [9]

**Prefukovanie taveniny** - prefukovaním sa jednoducho zachytávajú vmiešaniny o vnášané bubliny plynu, ktoré sú vynášajú zachytené nečistoty na povrch taveniny. Na prefukovanie sa používa argón alebo dusík. Prefukovaním sa zároveň znižuje obsah vodíku v tavenine a je možné týmto plynom vnášať do taveniny aj rafinačné soli. [9]

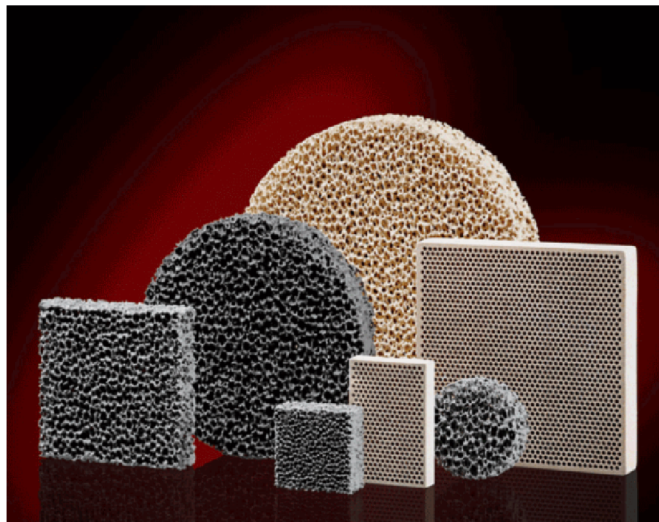
**Krycie a rafinačné soli** - princípom rafinovania soľou je prechod vmiešanín do rafinačného média a vynesenie na povrch taveniny. Rafinačné soli sa používajú aj na vytvorenie struzky na povrchu taveniny, čím ju chráni proti oxidácii a stykom s vdušnou vlhkosťou. Pre Al-Si zliatiny sa používajú soli na báze chloridov a fluoridov sodíka a draslíka ako napríklad KCl, NaCl alebo  $Na_2SiF_6$ . Aby boli soli účinné, musí sa tavenina intenzívne



### 5.3. OČKOVANIE A MODIFIKÁCIA

premiešavať. Oveľa efektívnejšie je vnášanie solí pomocou inertných plynov prefukovaním taveniny. [9] [4]

**Filtrácia taveniny** - filtrácia je mechanický spôsob zachycovania nečistôt v tavenine pomocou filtrov. Pri filtrovaní sa uplatňujú 3 mechanizmy filtrácie. Prvým mechanizmom je cedenie kde vmiešaniny väčšie ako otvory vo filtre sa zachytia na stene filtru. Zachytávanie veľkých vmiešanín vyvolá vznik filtračného koláča, ktorý zachytáva menšie častice ako sú otvory vo filtery. Pri nahromadení dostatočného množstva veľkých vmiešanín filtračný koláč nakoniec upchá filter. Posledý mechanizmus filtrácie sa nazýva hĺbková filtrácia, ktorá funguje v celom objeme filtru. Častice sa zachytávajú na stenách filtru a sú fixované adhéznymi silami. Účinnosť tohto mechanizmu závisí od teploty taveniny, materiálu filtra a aj veľkosť a tvar filtračných kanálikov. [20]



Obrázek 5.1: Príklady penových a extrudovaných filtrov značky FOSECO. [21]

Filtre môžu byť ploché, pri ktorých sa neuplatňuje hĺbková filtrácia alebo objemové, pri ktorých fungujú všetky mechanizmy filtrácie. Medzi ploché filtre patria kovové sítka z ocelových drátov, tkaninové filtre z vlákien  $\text{SiO}_2$  alebo profilované filtre zo sklenených vlákien. Objemové filtre delíme na lisované, extrudované a penové. Lisované a extrudované filtre majú priame filtračné kanáliky rôznych tvarov a hĺbková filtrácia sa pri nich neuplatňuje tak, ako pri penových filtroch. Filtre okrem čistenia taveniny od nečistôt pomáhajú zmeniť turbulentné prúdenie taveniny na lamilárne. [20]

### 5.3. Očkovanie a modifikácia

Očkovaním a modifikáciou vnášame do taveniny častice, ktoré nám zlepšujú vlastnosti výsledného odliatku. Pri očkovaní zvyšujeme počet potenciálnych heterogénnych zárodkov a modifikáciou ovplyvňujeme rast eutektického kremíku. Tieto modifikátory a očkovačlá pridávame do taveniny v rôznych formách a v rôznych štádiách prípravy taveniny pre odlievanie. [4]

## 5.4. ODPLYŇOVANIE

Dnešným naobvyklejším modifikátorom pre hliníkové zliatiny je stroncium. Stroncium sa najčastejšie do zliatín pridáva vo forme predzliatín so zložením Al-3,5%Sr, Al-10%Sr alebo 90%Sr-10%Al. Čisté stroncium sa nepoužíva, pretože reaguje so vzduchom a povrch zoxидуje čo zabráni rozpusteniu stroncia v tavenine. Predzliatiny s obsahom stroncia do 45% nereagujú so vzduchom a netreba žiadnych špeciálnych opatrení na ich balenie. Predzliatiny 90%Sr-10%Al reagujú so vzduchom ale nie v takej miere ako čisté stroncium a sú balené v ochrannej atmosfére. Modifikovať stronciom sa dá pred odplyňovaním ale len neaktívnymi plynmi.[4]



Obrázek 5.2: Očkovacia tableta SIMODAL 91 a očkovacia predzliatina AlTi5B1 vo forme drátu. [22]

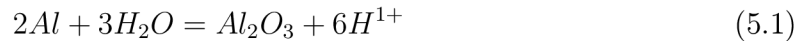
Obmedzená rozpustnosť sodíku v hliníku zamedzila používaniu tohto modifikátora vo forme predzliatín a dnes sa používa buď ako čistý sodík alebo viazaný v rafinačných soliach. Čistý sodík býva balený v hliníkových plechovkách ktoré sa priamo pridávajú do taveniny. Modifikovanie sodíkom sa vždy odohrá až po odplynení, pretože samostatné odplynenie by vyrušilo efekt sodíku.[4]

Pri očkovaní sa používajú binárne Al-Ti alebo ternárne Al-Ti-B predzliatiny alebo očkovadlá obsiahnuté v rafinačných soliach. Pri predzliatinách veľmi záleží na jej mikroštruktúre. Pre efektívne očkovanie treba veľa malých  $TiAl_3$  častíc ktoré fungujú ako heterogénne zárodky. [4]

## 5.4. Odplyňovanie

Odplyňovanie je technologická operácia na odstránenie plynu rozpusteného v tavenine ktorá je súčasťou rafinácie taveniny. Pre hliníkové zliatiny je to predovšetkým vodík ktorý spôsobuje v odliatkoch pórozitu a tým zníženie mechanických vlastností až znehodnotenie odliatku. Pórozita je spôsobená zmenšením objemu taveniny pri tuhnutí a zmenou rozpustnosti vodíku v hliníku, ktorá je pri tuhom skupenstve oveľa menšia ako pri tekutom. [6]

Vodík sa dostáva do taveniny reakciou vzdušnej vlhkosti s hladinou taveniny. Základnou rovnicou (5.1) [1] pre vznik vodíku v hliníkových zliatinách je:

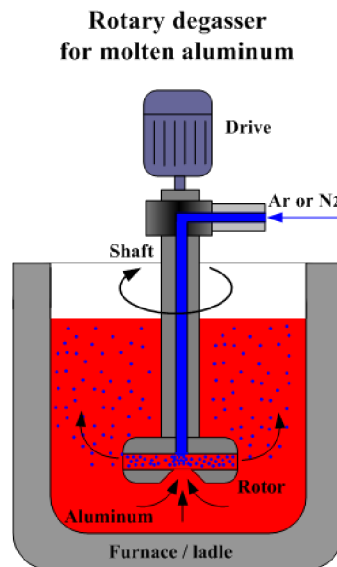


Cielom nie je úplné odstránenie vodíka ale zníženie jeho koncentrácie pod kritickú hodnotu, pri ktorej nedochádza k pórozite odliatku.

#### 5.4.1. Prefukovanie taveniny

Vodík sa dá jednoducho odstrániť prefukovaním plynmi, poväčšine argónom, dusíkom alebo ich kombináciou. Toto je dnes najrozšírenejšia metóda odplyňovania hliníkových zliatín. Vodík sa dostáva z taveniny tak, že difunduje do vnášaných bublín inertného alebo aktívneho plynu a je vynesенý spolu s bublinami na povrch taveniny. [1]

Pri odplyňovaní dusíkom treba dať pozor aby nevznikali tvrdé nitrídy, ktoré veľmi nepriaznivo ovplyvňujú mechanické vlastnosti odliatku. Nitrídy začínajú vznikať ak má tavenina teplotu 700°C [1] a viac. Efektívnosť prefukovania taveniny závisí od veľkosti plochy bubliniek plynu vnášaného do taveniny a preto je najefektívnejšie odplyňovať veľkým množstvom malých bubliniek a nie veľkými bublinami. Dnes sa na vnášanie plynu do taveniny používajú zariadenia s ponornou rotačnou hlavicou ktoré vháňajú plyn do taveniny vo forme malých bubliniek a tým zaisťujú efektívne odplynenie. [4] [23]

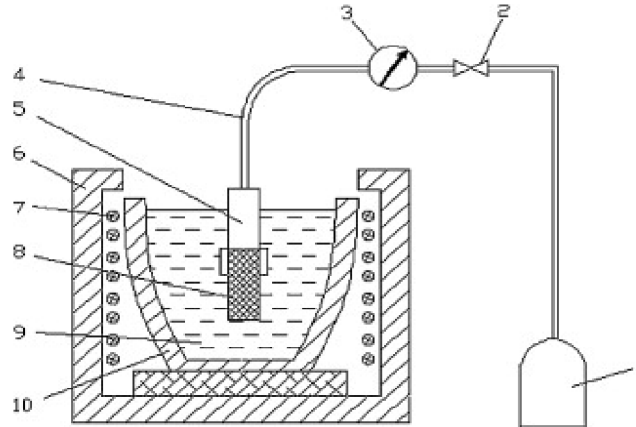


Obrázek 5.3: Schéma odplyňovacieho zariadenia s ponornou rotačnou hlavicou. [23]

#### 5.4.2. Vákuum

Princíp vákuového odplyňovania je založený na rozdielnom tlaku plynu v kvapaline a tlaku nad taveninou. Tavenina sa vloží do vakuovej atmosféry kde vodík difunduje preč z taveniny. Takáto metóda má svoje nevýhody a to že unikajúcemu vodíku prekáža oxidická vrstva na povrchu taveniny, proces difundovania vodíku až na povrch trvá dlho a v neposlednej rade sú náklady na takéto zariadenie vysoké. Na predídanie týchto problémov boli vymyslené vakuové vysávače, ktoré sa ponoria do taveniny a odplyňujú taveninu. Pri

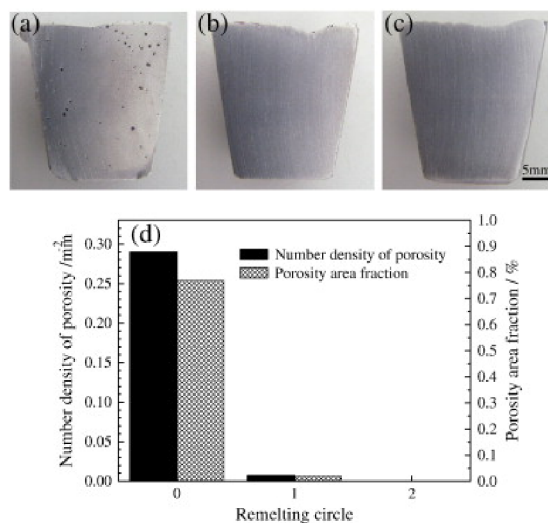
takomto riešení je možné taveninu dlhodobo udržiavať pri nízkych koncentráciach (cca. 0,1ml/100g Al [7]) vodíku v tavenine. Ďalšou výhodou je nízka cena takéhoto zariadenia. [7]



Obrázek 5.4: Schéma vákuového vysávača. 1 - Vákuová pumpa, 2 - ventil, 3 - vakuometer, 4 - trubica spájajúca vákuovú pumpu so sacou hlavickou, 5 - spoj, 6 - pec, 7 - ohrievací element, 8 - vysávacia hlavica, 9 - tavenina, 10 - kelímok, [7]

### 5.4.3. Pretavovanie

Pretavovanie je zaujímavou metódou zbavovania taveniny vodíku, ktorá spočíva v stuhnutí neodplynenej taveniny a následné opakované roztavenie, pričom sa tento proces môže opakovať. Pri stuhnutí neodplynenej taveniny v nej prirodzene vznikne veľká pórovitosť resp. nahromadeniu vodíka čím vzniknú veľké bubliny. Pri ďalšom ohreve nad teplotu solidu, tieto bubliny vyplávajú na povrch pričom vodíku difunduje do taveniny relatívne málo. Takto sa dá efektívne odstániť veľké množstvo vodíku, najmä pri opakovanom pretavení. Výhodou je, že táto technológia nevyžaduje ďalšie špecializované vybavenie. [8]



Obrázek 5.5: Stupeň pórovitosti eutektickej zliatiny Al-Si bez pretavenia(a), s pretavením(b) a dvojnásobným pretavením(c) [8]



## 6. Tepelné spracovanie zliatin Al-Si

Tepelné spracovanie je operácia pri ktorej výrobok alebo jeho časť zohrejeme na určitú teplotu a potom opäť schladíme. Toto sa môže opakovať v cykloch a to rôznymi rýchlosťami. Tepelným spracovaním sa snažíme ovplyvniť štruktúru kovu, homogenitu jednotlivých prvkov alebo spustiť určitú premenu. Tepelné spracovanie pre zliatiny hliníku pre tvárenie a odlievanie sa zásadne nelíšia a spoločne sa delia na žíhanie a vytvrdzovanie. [1]

### 6.1. Žíhanie

Žíhanie je typ tepelného spracovania ktorý je charakteristický pomalým ohrevom na žíhaciu teplotu, výdržou na žíhacej teplote a následným pomalým schladením na izbovú teplotu.

**Rekryštalizačné žíhanie** - je spôsob akým sa spracúvajú hliníkové zliatiny tvárnené za studena, ktoré majú deformované zrná po predchádzajúcom tvárnení. Rekryštalizačným žíhaním sa vytvoria nové nedeformované zrná ktoré časom začnú rásť. Rekryštalizačným žíhaním znižujeme tvrdosť a zvyšujeme plasticosť kovu. Pri hliníkových zliatinách sa rekryštalizácia odohráva zhruba pri 300-400 C°. [1]

**Žíhanie na zníženie pnutia** - používa sa pri tvarovo zložitejších súčiastkách tvárnených za tepla alebo odliatkoch s vyššou rýchlosťou ochladzovania. Zníženie pnutia nastáva pri 300-400 C°. [2]

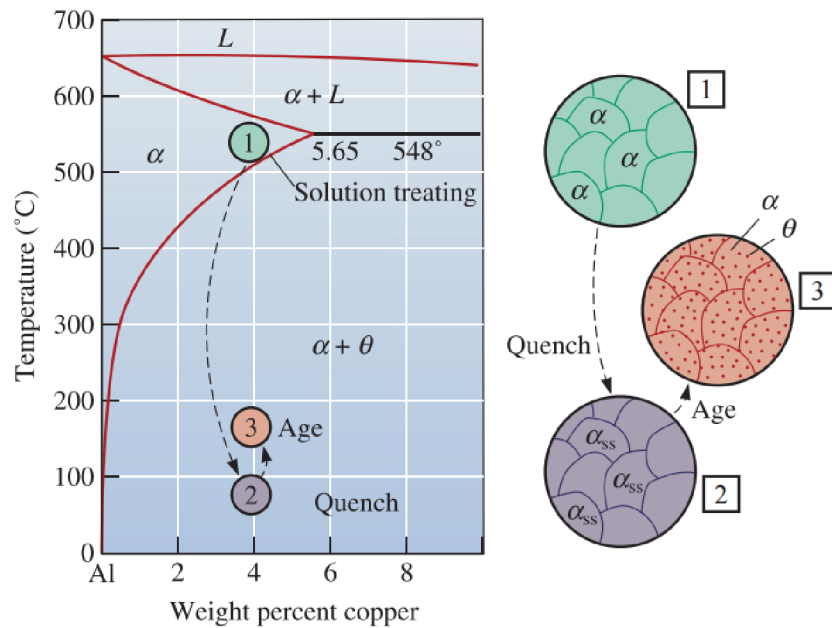
**Homogenizácia** - je žíhanie na teplotu blízku solidu po dlhú dobu. Týmto typom žíhania sa odstraňuje chemická heterogenita a rozpustenie nerovnovážnych eutektík a intermetalických fáz v matrici. Používa sa pred tvárnením hutných polotovarov. [1] [2]

### 6.2. Vytvrdzovanie

Vytvrdzovanie zliatin hliníka sa používa na dodatočné zvýšenie pevnostných vlastností hliníkových zliatin. Aby bola zliatina vytvrditeľná, musí hliník s legovaným prvkom vytvárať tvrdé intermetalické fázy a zároveň v binárnom diagrame vykazovať výraznú zmenu rozpustnosti v tuhom stave. Pre hliníkové zliatiny sa používa na vytvrdzovanie prídady meď alebo horčíku. Samostatné vytvrdzovanie sa skladá z 3 krokov. [24] [1]

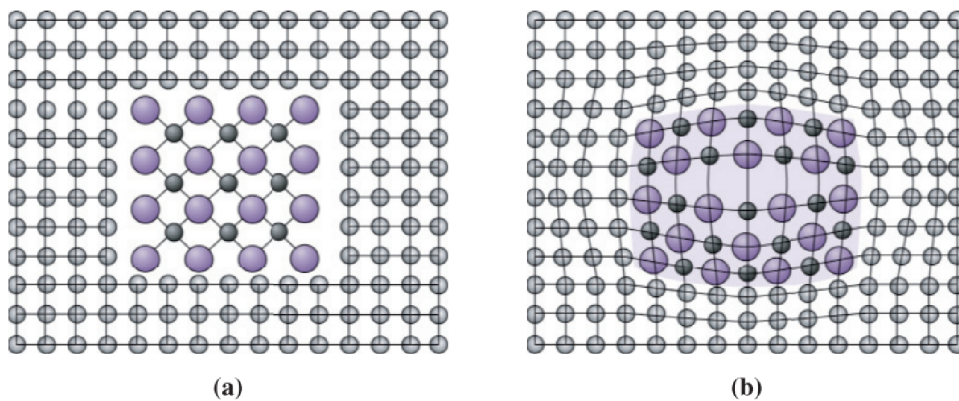
**Rozpúšťacie žíhanie** - po odliatí zliatiny určenej na vytvrdzovanie sa intermetalické fázy ( $\text{Al}_2\text{Cu}$  alebo  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) vylúčia po hraniciach zrn čo zhoršuje mechanické vlastnosti odliatku. Pri rozpúšťacom žíhaní, ktoré sa odohráva nad krivkou rozpustnosti ale nie nad krivkou solidu, chceme rozpustiť čo najviac intermetalických fáz a vytvoriť homogénny tuhý roztok  $\alpha$  hliníku s príslušným prvkom. [24]

**Rýchle schladenie** - pri teplote rozpúšťacieho žíhania je rozpustnosť legúry v základnom kove dostatočná ale pri izbovej teplote je skoro nulová. Aby sme zabránili vylúčeniu



Obrázek 6.1: Výsek binárneho diagramu Al-Cu znázorňujúci proces vytvrdzovania. 1) Rekryštalické žihanie; 2) Rýchle ochladenie; 3) Stárnutie [24]

intermetalických fáz, musíme kov rýchlo schlaďiť aby legujúce prvky nemali čas na difúziu a ostali uvezené v základnom kove. Na toto je potrebné kov dostatočne rýchlo schlaďiť a to nadkritickou rýchlosťou ochladzovania. Kritická rýchlosť ochladzovania je najmenšia rýchlosť ochladenia, pri ktorej nedôjde k rozpadu presýteného tuhého roztoku. [24]

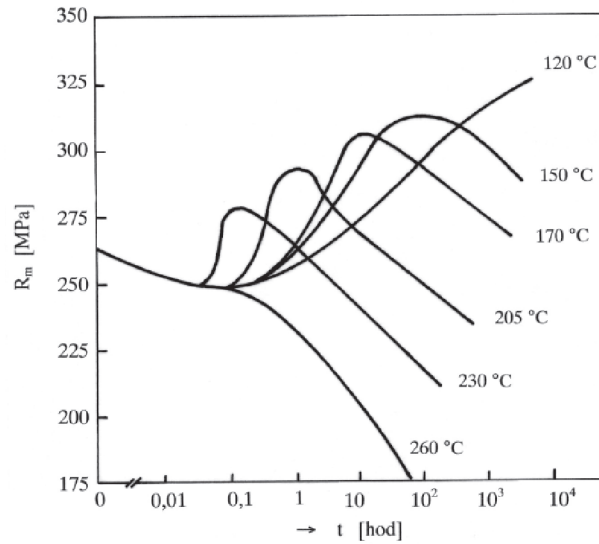


Obrázek 6.2: a) nekoherentný precipitát; b) koherentný precipitát [24]

**Rozpad presýteného tuhého roztoku** - označovaný aj ako stárnutie ktorý prebieha buď pri izbovej teplote (prirodzené stárnutie) alebo pri zvýšených teplotách (umelé stárnutie). Po úspešnom vytvorení presýteného roztoku, sú atómy legujúceho prvku rovnomerne rozmiestnené v matici základného kovu. Difúziou sa začnú zhľukovať atómy a vytvárať monoatomárne vrstvy označované ako Guinier-Prestonove (GP) zóny ktoré sú koherentné vzhľadom k matici. Tieto GP zóny sa už podielajú na spevnení materiálu pretože bránia pohybu dislokácií. Postupom času tieto precipitáty hrubnú a strácajú

## 6.2. VYTVRDZOVANIE

koherentnosť. Konečné štádium je vznik úplne nekoherentných precipitátov ktoré ale už degradujú pevnostné vlastnosti a tento proces je označovaný ako prestárnutie. [24]



Obrázek 6.3: Graf závislosti doby stárnutia na pevnosti v ťahu pri rôznych teplotách stárnutia. [1]

Na výsledné mechanické vlastnosti má vliv doba a teplota pri ktorej bolo umelé stárnutie vykonané. Pri vyšších teplotách stárnutia nám stačí kratší čas na vytvrdenie ale výsledná pevnosť bude menšia ako pri nižšej teplote vytvrdzovania ktorá bude trvať dlhšie. [24]

## 7. Záver

Zliatiny Al-Si sú obľúbené vďaka ich výborným zlievarenským vlastnostiam ako dobrá zabiehavosť, nízky koeficient rozťažnosti, dobrá odolnosť voči korózii a podobne. Majú dobré mechanické vlastnosti ktoré sa dajú zlepšiť očkovaním, tepelným spracovaním ale najmä modifikáciou eutektika. Všetky tieto úpravy sú dnes zvládnuté na dobrej technologickej úrovni, avšak proces modifikácie dodnes nie je popísaný jednotnou teóriou a je naďalej predmetom výskumu.

Táto práca popísala základné mechanizmy kryštalizácie, vzniku eutektika, očkovania a modifikácie eutektika zliatín Al-Si spolu s prehľadom dnes bežne používaných metód a prípravkov ako aj niektoré laboratórne skúšané metódy či prvky. Pri modifikovaní sa najčastejšie používa stroncium, ktoré má dobrý pomer účinnosti a technologickej náročnosti použitia. Očkovanie dnes bežnými predzliatinami na báze Al-Ti-B určených pre hliníkové zliatiny nie je úplne ideálne pre Al-Si zliatiny, pretože titán s kremíkom tvoria silicidy, ktoré zhoršujú očkovacíu účinnosť. Výhodnejšie je očkovanie samostatným bórom, ktorý ale je účinný iba pri nízkych obsahoch titánu v tavenine.



# Literatura

- [1] MICHNA, Š.: *Encyklopedie Hliníku*. Prešov: Adin, s.r.o., 2005. ISBN 80-89041-88-4.
- [2] PTÁČEK, L. a kol.: *Náuka o materiálu II*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [3] PTÁČEK, L. a kol.: *Náuka o materiálu I*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2003. ISBN 80-7204-283-1.
- [4] GRUZLESKI, John E.: *The treatment of liquid aluminum-silicon alloys*. Des Plaines: American Foundrymen's Society, 1999, 256 s. ISBN 0-87433-121-8.
- [5] BRUŠTÍK, Jozef. *Elektrické indukční pece ve slévárnách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012, 19 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jaroslav Šenberger, CSc..
- [6] YONGSHENQ, R., et al.: *Degassing of aluminum alloys via the electromagnetic directional solidification*, Vacuum, Volume 109, November 2014, Pages 82-85, ISSN 0042-207X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.06.026>
- [7] JANMIN Z., PING G. a YOUBING W., *Investigation of Inner Vacuum Sucking method for degassing of molten aluminum*, Materials Science and Engineering: B, Volume 177, Issue 19, 20 November 2012, Pages 1717-1720, ISSN 0921-5107, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2012.02.005>
- [8] LEI, Z., et al., *Degassing of aluminum alloys during re-melting*, Materials Letters, Volume 66, Issue 1, 1 January 2012, Pages 328-331, ISSN 0167-577X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.012>
- [9] LUKÁČ, I., GRÍGEROVÁ T. a KOŘENÝ R.: *Zlívárénstvo nežezezných kovov*. Alfa, Bratislava, 1988.
- [10] SHANKAR S., RIDDLE Y., MAKHLOUF M., *Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum-silicon hypoeutectic alloys*, Acta Materialia, Volume 52, Issue 15, 6 September 2004, Pages 4447-4460, ISSN 1359-6454, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.045>
- [11] NAFISI S., GHOMASHCHI R., VALI H., *Eutectic nucleation in hypoeutectic Al-Si alloys*, Materials Characterization, Volume 59, Issue 10, October 2008, Pages 1466-1473, ISSN 1044-5803, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580308000326>)
- [12] NOWAK M., BOLZONI L., HARI BABU N., *Grain refinement of Al-Si alloys by Nb-B inoculation. Part I: Concept development and effect on binary alloys*, Materials & Design, Volume 66, Part A, 5 February 2015, Pages 366-375, ISSN 0261-3069, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.066>
- [13] LIMMANEEVICHITR C., EIDHED W., *Fading mechanism of grain refinement of aluminum-silicon alloy with Al-Ti-B grain refiners*, Materials Science and Engineering: A, Volume 349, Issues 1-2, 25 May 2003, Pages 197-206, ISSN 0921-5093, [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00751-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00751-7)

- [14] YUCEL, Birol. *Performance of AlTi5B1, AlTi3B3 and AlB3 master alloys in refining grain structure of aluminium foundry alloys*, Materials Science and Technology, April 2012, Pages 481-486, ISSN 0267-0836, <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284711Y.0000000058>
- [15] BOLZONI L., NOWAK M., HARI BABU N., *Grain refinement of Al-Si alloys by Nb-B inoculation. Part II: Application to commercial alloys*, Materials & Design (1980-2015), Volume 66, Part A, 5 February 2015, Pages 376-383, ISSN 0261-3069, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.067>.
- [16] WANG, K., et al., *Nanoparticle-induced nucleation of eutectic silicon in hypoeutectic Al-Si alloy*, Materials Characterization, Volume 117, July 2016, Pages 41-46, ISSN 1044-5803, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580316301097>)
- [17] YAPING W., et al., *A new technique to modify hypereutectic Al-24%Si alloys by a Si-P master alloy*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 477, Issues 1-2, 27 May 2009, Pages 139-144, ISSN 0925-8388, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808016939>)
- [18] PLUTSHACK, L.: *Controlling the structure of aluminium alloys before casting with thermal analysis equipment THERMATEST\* 5000 NG III*, Foundry, 250, 2008, p.2-3. ISSN 0266 9994
- [19] JANOŠŤÁK, J.: *Vliv modifikace a očkování na strukturu a mechanické vlastnosti slitin hliníku*. [diplomová práce.] Brno: VUT, FSI, 2014. 71s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Roučka, CSc.
- [20] MAKALOUŠ, J.: *Vliv filtrů na plnění formy při odlévání slitin hliníku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 69 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Roučka, CSc.
- [21] firma FOSECO, [online] obrázok zdroj: <http://www.giessereilexikon.com/en/technology-leader/foseco/>
- [22] NOVÁKOVÁ, L.: *Snížení nákladů na výrobu odlitků se slitin hliníku* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 93 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Roučka, CSc.
- [23] KOPELIOVICH, D., *Degassing treatment of molten aluminum alloys* [online], 2007, zdroj: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=degassing-treatment\\_of\\_molten\\_aluminum\\_alloys](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=degassing-treatment_of_molten_aluminum_alloys)
- [24] ASKELAND, R., FULAY, P. and WRIGHT, W. *The science and engineering of materials*. 6th ed. Stamford, CT: Cengage Learning, c2011. ISBN 0495296023.