

Provozní optimalizace procesu očkování siluminů novou technickou specifikací vstupního materiálu a metalurgickým pochodem

Grzinčič, M. ¹⁾, Lukáč, I. ²⁾

¹⁾ *Nemak Slovakia s.r.o., Procesní inženýrství, Ladomerská Vieska 394, 96 501 Žiar n.H., SR, marko.grzincic@nemak.com*

²⁾ *Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská Republika, ivan.lukac@tuke.sk*

Klíčová slova:

AlSi-slitina, očkování, předslitina AlTi5B1, zjemnění, struktura, eutektická buňka, dendritická buňka, zrno

Abstrakt

Zjemňování eutektických buněk vzniklých při eutektické reakci se nazývá zkráceně také očkování. Výrobci slitin i slévárenské provozy praktikují očkování slévárenských slitin jako standardní metalurgickou operaci. Velmi rozšířenou očkovací předslutinou je AlTi5B1 a na trhu je řada výrobců této předslitiny. Provozy se odlišují praxí jak v oblasti množství přidávaného očkovačla, základního obsahu titanu v nakupovaném kovu, tak způsobem dávkování očkovačla do taveniny. Kvalita očkovací slitiny a metalurgický proces očkování v slévárně s technologií gravitačního odlévání do kokily jsou obsahem předloženého článku.

1. ÚVOD

Podutektické a eutektické slitiny Al-Si patří k nejrozšířenějším slévárenským slitinám hliníku a nacházejí uplatnění v automobilové konstrukci. Části spalovacích motorů jako hlavy válců a v některých případech bloky motorů jsou odlévány technologií gravitačního lití do trvalých a netrvalých forem. Vždy se klade důraz na vysoké mechanické vlastnosti v předepsaných částech dílů. Statické mechanické vlastnosti reprezentují mez pevnosti R_m , mez kluzu $R_{p0,2}$ a tažnost A5 za teploty okolí, případně za vyšších teplot reprezentující provozní zátěž materiálu. Provoz motorů vystavuje díly cyklickému namáhání za zvýšených teplot a pevnostní charakteristiky v takovém případě nabývají na ještě vyšším významu. Mechanické vlastnosti určují chemické složení slitiny, stav přípravy tekutého kovu jak v hutí, tak v slévárně a technologie výroby odlitku. Příspěvek se věnuje oblasti metalurgie, kdy je zásadní obsah titanu vstupního kovu do slévárny, kvalita očkovacího drátu a způsob dávkování drátu do taveniny. Teplota taveniny a rychlost tuhnutí v rámci experimentů nebyla variována s cílem ověřit právě vybrané parametry a procesy jako proměnné. V technologické praxi se teplota taveniny před odlitím (kov je zpracováván v udržovací peci) nikdy neřídí v ohledu na očkovací proces a rychlost tuhnutí, která ovlivňuje zásadně S-DAS, je v odlitku lokálně podmíněna procesem odvodu tepla z formy.

Očkování se významně uplatňuje u slitin Al-Si, kde ve struktuře převažuje podíl dendritů primární a-fáze nad podílem eutektika. Výsledkem je zjemnění struktury z hrubě zrnité na jemně zrnitou. K tomu, aby očkovačlo působilo, musí splňovat několik všeobecně známých předpokladů. Musí zajišťovat malý kontaktní úhel (vysokou smáčivost) mezi zárodkem a rostoucí tuhou fází a musí být v tavenině maximálně stabilní. Po přidání očkovačla do taveniny je nutná určitá doba, než se získá nejjemnější zrno - tato doba se nazývá doba kontaktu.

Zdálo by se, že v dnešní provozní praxi jsou tak standardní procesy jako očkování zcela pod kontrolou, ale jednoduché experimenty a pozorování poukazují na poněkud odlišný stav. Očkovací materiály vůbec nepodléhají vstupní kontrole a nákupní specifikace neobsahuje žádné technické detaily. Slévárny používají před-očkovaný kov již z hutě, ale proces tavení není stabilní a analýza kovu z dna udržovací části tavící pece vždy demonstruje, co se očkovacími prvky při tavení děje – běžný proces sedimentace a tedy ztráta titanu a boru v tavenině putující do udržovacích pecí a forem. Jiné slévárny očkují kov v udržovacích pecích, ale předpis pro optimální způsob dávkování se smršťuje na nejpohodlnější pracovní postup pro taviče, kdy je vhodné vhodit předepsaný počet tyček očkovadla do kelímku udržovací pece.

2. VÝZNAM OČKOVÁNÍ

Pro mechanické vlastnosti siluminů je důležité v první řadě S-DAS, následované charakteristikou - morfologií eutektika [1]. Proč tedy očkujeme? Jaký vliv má velikost eutektických buněk na užité vlastnosti materiálu? Co je podstatou této zažité metalurgické operace?

Pro proces zjemnění dendritických buněk vzniklých při eutektické krystalizaci je vžitý pojem očkování. V anglické nebo německé literatuře se používá pojem zrno („grain“; „korn“). Pozoruhodné je sledovat, jak v učebnicích nebo odborné literatuře autoři chronicky zdůrazňují, že očkování působí pozitivně na velikost eutektických buněk – zmenšuje je, avšak co má tento efekt v rámci užitných vlastností odlitku konkrétně za následek, je již zřídka jev. Např. [1] uvádí, že očkování zlepšuje mechanické vlastnosti (mez pevnosti a tažnost) slitin Al-Si, avšak dáno je to spíše distribucí vnitřních vad (mikroporosity) než zmenšováním eutektických buněk. Prof. Campbell [2] uvádí rozsáhlejší soubor benefitů obecně pro proces očkování:

- zlepšená rezistence proti trhlinám během tuhnutí (destrukce celistvosti materiálu mezi T_{likv} a T_{sol})
- vyšší tažnost a houževnatost,
- vyšší mez kluzu na základě Hall-Petchova vztahu,
- vyšší únavová odolnost (rovněž za vyšších teplot),
- snížená porosita a menší velikost pórů,
- zdokonalená odolnost proti korozi na hranicích zrn,
- nižší rozptyl ultrazvukových vln a rentgenového záření umožňující lepší nedestruktivní kontrolu,
- zlepšená zpracovatelnost materiálu odlévaných ingotů.

Je evidentní, že lze mezi [1] a [2] nalézt společný prvek – očkování ovlivňuje významně porositu struktury a tím mechanické vlastnosti. Naopak vliv velikosti eutektických buněk na mez kluzu nebo tažnost je diskutabilní. V [3] je uveden odkaz z literatury ve formě grafu, kde mez pevnosti (UTS - Ultimate Tensile Strength) reaguje podstatně na očkovací proces – zvýšení o téměř 12%; tažnost zůstává zachována.

V [4] autoři přehledně prezentují princip očkovacího účinku předslitiny AlTi5B1 a detailněji se zabývají kvalitativním hodnocením očkovacího drátu. V předslitině lze nalézt jako hlavní očkovací částice intermetalické fáze $TiAl_3$ (velikost až 50 μm) a TiB_2 (velikost 0,1÷5 μm) a pro dosažení žádaného účinku očkovadla se posuzuje rozložení fází po průřezu drátu a jejich velikost. Článek poukazuje na odchylky v praxi od zásad platných pro maximální účinek očkovadla, tj. v drátu se nachází shluky částic TiB_2 a příliš velké (hrubé) částice $TiAl_3$. Paralelně se uvádí negativní účinek vanadu.

Alternativní očkovací materiál uvádí společnost Trimet v [5]. Namísto částic TiB_2 očkuje přímo borem, čímž velikost eutektických buněk zmenší na polovinu a díky tomu dosahuje

zvýšení meze pevnosti o 8%, avšak tažnost dokonce dvojnásobnou (z 4% stoupla na 8,4%). Mez kluzu zůstala beze změny. Doprovodným efektem odstranění titanu ale i zirkonia z slitiny je zvýšení tepelné vodivosti o 14%, což je pro díly motorů velmi důležitá vlastnost. Zvýšením tepelné vodivosti se nejnamáhanější části dílů nepřehřívají na tak vysoké absolutní teploty a konstrukční díl tak využívá vyšší pevnosti materiálu při nižší teplotě.

Společnost Foseco nabízí zařízení MTS 1500, které dávkuje soli s obsahem Ti a B do víru taveniny při začátku procesu odplynění [6]. V tavenině se tak vytváří zárodky částic TiB_2 a proces je řízen tak, aby dosáhly velmi malých rozměrů. Zřejmě se jedná o způsob nejkvalitnějšího očkování taveniny s využitím dalších benefitů – především vyčištění taveniny nejenom flotačním efektem, ale i čistícími solemi.

Společnost Nemak Slovakia se intenzívně zabývala optimalizací spotřeby předslitiny AlTi5B1 a výsledky práce jsou prezentovány v [7]. Pokud je základní obsah titanu volen příliš vysoký, mohou se objevit problémy s tekutostí taveniny. Poměrně extrémní efekty se objevily provozně při obsahu nad 0,21%.

Ve skupině Nemak byly prováděny pozorování vlivu očkování na mechanické vlastnosti materiálu A319 při konstantním S-DAS $30\mu m$ a nebyl zjištěn žádný signifikantní vliv na hodnoty tahové zkoušky.

3. PROVOZNÍ EXPERIMENT

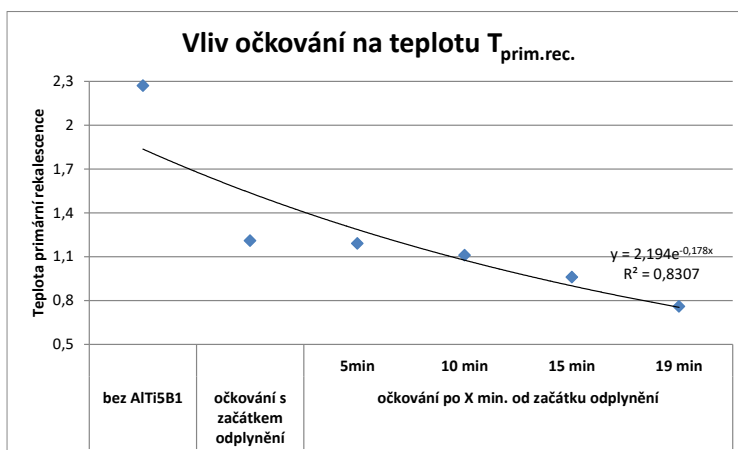
Naskýtá se otázka, zdali proces odplynění negativně ovlivňuje proces očkování. Flotační efekt, dle sdělení společnosti Foseco, je schopen působit na částice od velikosti $2,5\mu m$. Při vědomí, že očkovací částice TiB_2 do velikosti $10\mu m$ mají podstatný vliv na proces očkování, tak právě o ně jsem schopen při odplynění přijít. Přicházím o částice, které do taveniny cíleně vnáším a představují podstatný finanční náklad. Dle sdělení společnosti Foseco se tak může díť s přibližně 20-25 % očkovacích zárodků. Daná úvaha byla základem provozních experimentů. Určitým benefitem procesu odplynění může být efekt rozbíjení větších částic na menší, což očkovací účinek zvyšuje.

Ve společnosti Nemak Slovakia se provádí očkování manuálním přidáváním drátu předslitiny AlTi5B1 děleného na kusy v délce 1 m po 200 g pod hladinu taveniny v udržovací elektrické peci na začátku procesu odplynění rotorem. Praxe je jednoduchá ve smyslu pracovníka nechat provést naráz více úkonů (stažení hladiny od stěrů, start „dusíkování“, očkování) a po dobu odplynění (12-20 min) mu nechat prostor pro další činnosti.

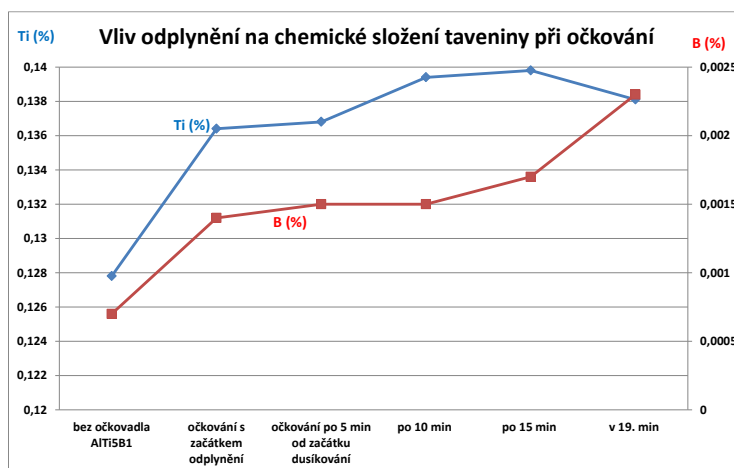
Při experimentu byla připravena tavenina slitiny AlSi6Cu4 (A319) bez přídavku očkovačů, s přídavkem očkovačů jako v sérii, tj. na začátku odplyňování a s přibývajícím časem odplyňování (celkem 20 min). Vzorky pro termickou a chemickou analýzu byly odebrány 10 min po vysunutí rotoru z ošetřené taveniny a stažení stěrů z hladiny. Množství očkovačů (5 tyček – 1kg), objem kovu v peci (1300kg) a teplota taveniny ($745\pm 7^\circ C$) byly konstantní. Vstupním obsahem titanu obsaženého v nakupované slitině je 0,134 % (průměrná roční hodnota). Zcela konstantní nelze pro provozní experiment zajistit chemické složení, protože je nutné vždy naplnit pec novým kovem. Velkosériová výroba v Nemak Slovakia má však tu významnou výhodu, že jsou procesy velmi stabilní, včetně chemického složení. Sériový proces výroby tekutého kovu je řízen termickou analýzou [7,8]. Chemické složení bylo analyzováno vždy po ukončení odplynění, tj. vyjmutí rotoru z taveniny a stažení stěrů z hladiny. V tabulce č. 1 jsou uvedeny naměřené charakteristické hodnoty termické analýzy pro 7 různých způsobů zpracování tekutého kovu. Obrázky 1 a 2 představují výsledky primárního podchlazení a chemického složení.

Tabulka 1. Výstup z termické analýzy pro 7 různých způsobů metalurgického zpracování taveniny

Teplota z termické analýzy	bez AITi5B1	očkování s začátkem odplynění	očkování po X min. od začátku odplynění			
			5min	10 min	15 min	19 min
T_{liq}	614,16	615,26	614,56	614,31	613,34	614,16
$T_{\alpha Min}$	603,89	608,52	607,75	608,62	607,53	608,15
$T_{\alpha Max}$	606,16	609,73	608,94	609,73	608,49	608,91
$T_{prim.rec.}$	2,27	1,21	1,19	1,11	0,96	0,76
$T_{AlSi eu}$	564,03	562,7	561,64	564,04	558,96	560,31
T_{platau}	553,61	555,23	554,91	555,24	554,27	554,16
$T_{AlSi e, min}$	551,53	551,03	550,79	551,08	550,01	550,13
$T_{eut.rec.}$	2,08	4,2	4,12	4,16	4,26	4,03
$T_{AlSiCu e}$	510,34	513,51	512,64	512,37	512,63	512,68
T_{sol}	484,4	486,1	489,7	486	488,23	489,45



Obr. 1, Grafické znázornění vlivu různého způsobu očkování na teplotu primární rekalescence



Obr. 2, Grafické znázornění vlivu procesu očkování na obsah titanu a boru v tavenině

4. HODNOCENÍ STRUKTURY ODLITKŮ A DISKUSE VÝSLEDKŮ

Současně s odběrem vzorku kovu pro chemickou analýzu byly odlévány kelímky s termickou analýzou. Odlité „medaile“ pro chemickou analýzu i válcovité vzorky z termické analýzy sloužily k identifikaci struktury materiálu, neboť vzorky vhodně simulují různé rychlosti tuhnutí reprezentované odlišným S-DAS. V prvním případě vzorky z chemické analýzy s velikostí S-DAS 14 μ m charakterizují část odlitku hlavy válců v oblasti spalovacích komor (vločky v kokile chlazené vodou), v druhé případě s S-DAS 30 μ m charakterizuje pomaleji tuhnoucí část odlitku hlavy válců – oblast vodního pláště. Metalografické výbrusy byly leptány směsí 190ml destilovaná voda, 10ml HNO₃, 6ml HF a 6ml HCl pro zvýraznění hranic zrn. Vzorky byly vyhodnocovány světelným stereomikroskopem Olympus SZX 9 v programu Quick-Photo. Obrázky 4 a 5 znázorňují mikrostruktury vzorků bez použití očkovadla až po vzorek, kdy bylo očkovadlo přidáno minutu před koncem odplyňovacího cyklu. Leptání silumínů je obecně náročnou metodou. Materiál AlSi6Cu4 se podařilo naleptat takovým způsobem, že ruční vyhodnocení bylo možné realizovat. Materiály AlSi7Mg a AlSi9Cu1 stejnou metodou nešly naleptat. V době vydání příspěvku metalografická laboratoř Nemak Slovakia nebyla schopna realizovat *barevné leptání* s automatickým vyhodnocováním v polarizovaném světle snímaného obrázku struktury.

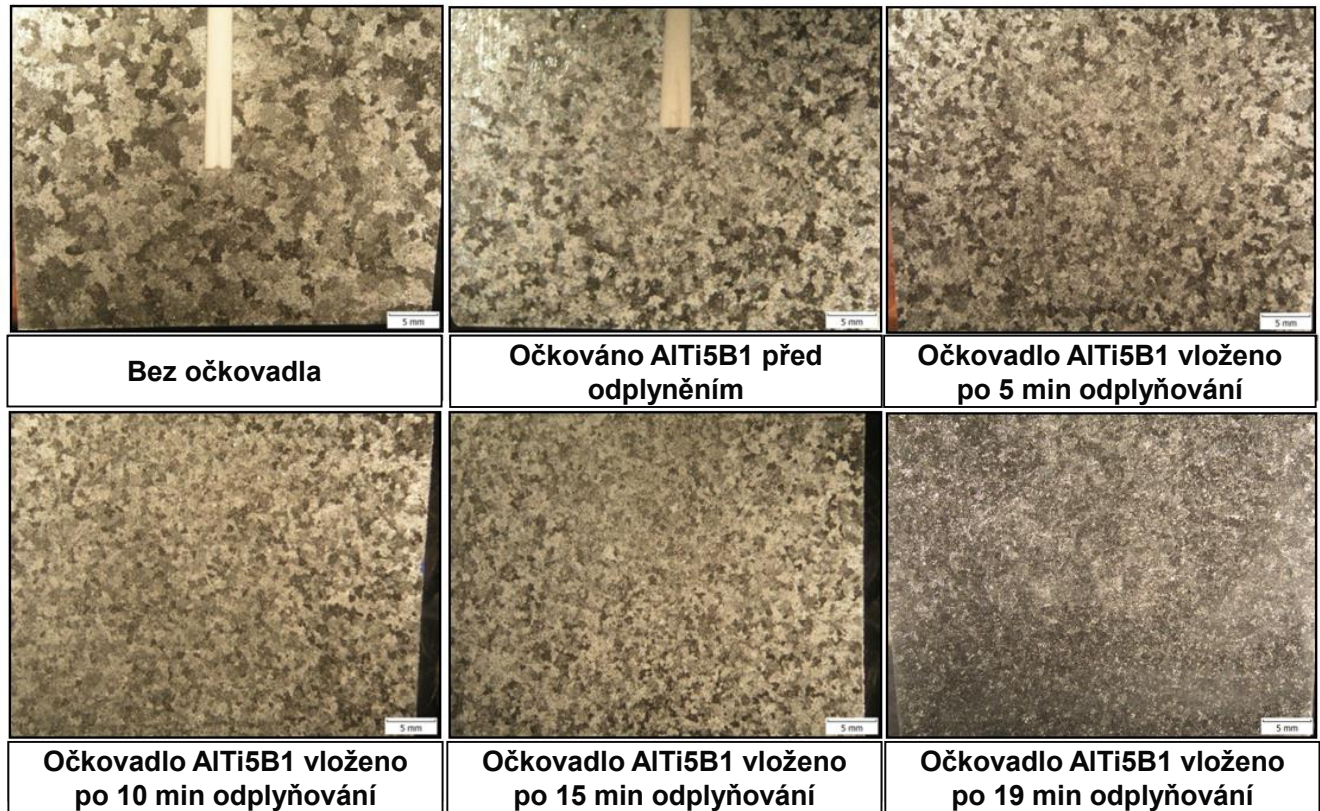
Již z fotografií struktury je patrné, že velikost zrn se zmenšuje tím více, čím později se očkovadlo do taveniny čištěné plyným dusíkem přidává. Pozorování zpřesňují výsledky měření velikosti eutektických buněk metodou dle ČSN 42 0462, kterou dokumentuje obrázek 3. Na každém vzorku bylo provedeno 10 měření. Výsledky měření lze vidět v obrázku č. 6.



Obr. 3, Vizualizace manuálního způsobu vyhodnocování velikosti eutektických buněk dle normy ČSN 42 0462

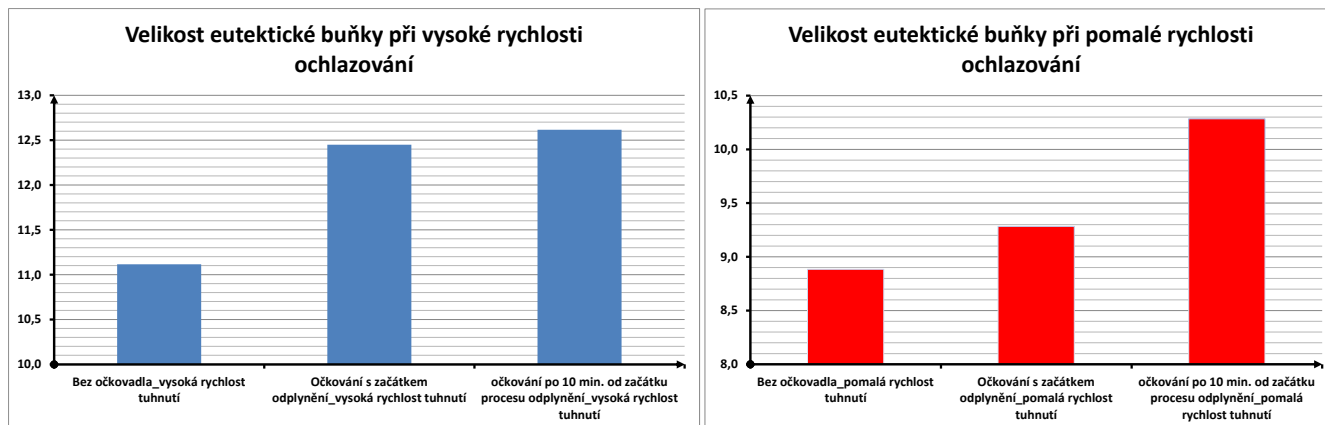


Obr. 4, Fotografie metalograficky zpracovaných vzorků taveniny při různé praxi očkování a vysoké rychlosti tuhnutí v kovové formě pro chemickou analýzu



Obr. 5, Fotografie metalograficky zpracovanŕch vzorkŕ taveniny pŕi rŕznŕ praxi očkovanŕnŕ a pomalŕ rychlosti tuhnutŕ v kelŕmku termickŕ analŕzy

Z obr. 2 nelze identifikovat, Œe by odplynŕovnŕnŕ sniგovalo absolutnŕ hmotnostnŕ procento titanu nebo boru v taveninŕ. Jestliგe nachnŕzŕme v struktuŕe exaktnŕ a dostatecnŕ reprezentativnŕ odliŒnŕ efekt očkovanŕnŕ – velikost eutektickŕ buňky se pŕi konstantnŕ rychlosti tuhnutŕ zmenŒuje v zavislosti na zpŕosobu pŕidnŕvnnŕ očkovaďla – *čŕm pozdŕji, tŕm lŕpe*, tak termickŕ analŕza v obr. 1 sice mŕrnŕ, ale danŕ efekt rovnŕგ dokumentuje. Efekt vŒak nelze pŕisuzovat dramatickŕ zmŕnŕ chemickŕho sloგenŕ, viz. obr. 2. Pŕi zvyŒenŕ rychlosti tuhnutŕ se samozŕejmnŕ mŕnŕ i velikost eutektickŕch bunŕek a je nutno v danŕ souvislosti konstatovat, Œe se experimentnŕnŕ potvrzuje fakt z literatury, Œe očkovanŕnŕ nemnŕ tak znsadnŕ vliv na mechanickŕ vlastnosti jako rychlost tuhnutŕ. Jestliგe pŕi vzorku rychle ztuhlŕm, neočkovanŕm, napočŕtnm na drnŕze pŕbliგnŕ 26 mm pŕmŕrnŕ 43 zrn, tak na „dokonale“ očkovanŕm pomaleji tuhnoucŕm vzorku jen 28 zrn. Pokud kvalitnŕ očkujŕ rychle tuhnoucŕ vzorek, zŕsknm na 26 mm drnŕze pŕmŕrnŕ 70 zrn, kdeგto pomalu tuhnoucŕ vzorek neočkovanŕ vykazuje pŕmŕrnŕ jen 19 zrn. Dobŕe zvlnŕdnutŕ očkovanŕnŕ se projevuje dominantnŕji za podmŕnek pomalejŒŕho tuhnutŕ – zde sledujeme zlepŒenŕ stavu o 33 %, kdeგto pŕi rychlŕm tuhnutŕ jen o 5%. Počet zrn na mŕŕenŕm ŕseku je uveden znmŕrnŕ, neboť rozdŕl v stupnŕch velikosti eutektickŕ buňky (osa y v grafu na obr. 6) nenŕ tolik markantnŕ. Popsanŕ efekt u pomaleji tuhnoucŕch vzorkŕ je umocnŕnŕ tŕm, Œe materiŕlovnŕ struktury vykazuje vŒdy vyŒŒŕ porositu nŕგ rychle tuhnoucŕ vzorky. Dnŕle se dnŕ konstatovat, Œe očkovanŕnŕ neovlivnŕuje S-DAS.



Obr. 6, Výsledky hodnocení velikosti eutektické buňky za různých provozních podmínek – rychlosti tuhnutí vzorku a způsobu očkování

5. HODNOCENÍ OČKOVACÍHO DRÁTU

5.1 Teoretické aspekty riešenej problematiky

Súčasne teoretické poznatky o ternárnom systéme Al – B – Ti sa v mnohých oblastiach názorovo líšia. Jedným zo sporných bodov je napríklad otázka, či existujúce intermetalické fáze TiB_2 a AlB_2 nevytvárajú i tuhé roztoky. Sporné sú zloženia peritektickej (tavenina + TiB_2 + $TiAl_3$ → Al) i eutektickej (tavenina → AlB_2 + TiB_2 + Al) reakcie existujúcej v tomto systéme.

Zhoda existuje v nasledovných teoretických poznatkoch:

1. **TiB_2** – vytvára **kryštalizačné zárodky pod teplotou tavenia Al** resp. pod teplotou likvidus.
2. **$TiAl_3$** – vytvára **kryštalizačné zárodky nad teplotou tavenia Al** resp. nad teplotou likvidus.
3. **Častice $TiAl_3$** – sú prítomné v **centre** dendritických buniek.
4. **Častice TiB_2** – sú prítomné **na hraniciach** dendritických buniek.
5. **Schopnosť TiB_2** vytvárať kryštalizačné zárodky je daná zhodou usporiadania atómov na rovinách: (100) TiB_2 a (001) TiB_2 II (100)Al a (111)Al.
6. V prípade, ak dôjde k **vytvoreniu oxidickej obálky okolo častíc TiB_2 a $TiAl_3$** , ich účinnosť ako kryštalizačných centier je podstatne znížená.
7. **Ak rýchlosť kryštalizácie je nízka**, napríklad pri polokontinuálnom odlievaní, potom dochádza k vylúčeniu častíc TiB_2 po hraniciach dendritických buniek čoho dôsledkom je náchylnosť k vzniku **interkryštalického lomu**.

V systéme Al – Si – Ti v oblasti s vysokým obsahom Al pri teplote 1227 °C je možná existencia len týchto samostatných fáz, mimo Al, ktorý pri uvedenej teplote je v tekutom stave: Si, $TiAl_3$ a $Ti(Al,Si)_2$. U intermetalickej fázy $TiAl_3$ môže kremík nahradiť hliník až do 15 %.

Pre možnosť porovnania EDX analýz s percentuálnym obsahom jednotlivých prvkov v intermetalických fázach sú v tabuľke 1 uvedené hodnoty pre TiB_2 a v tabuľke 2 pre $TiAl_3$.

Tabuľka 2. Obsah prvkov v TiB_2

Prvok	Ti	B
Hmot. %	68,89	31,11

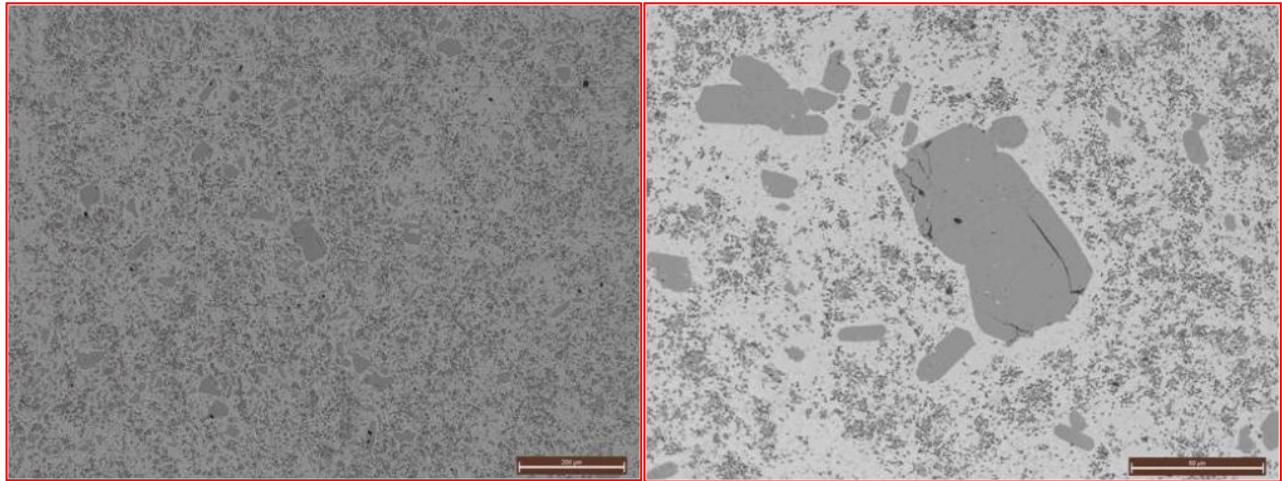
Tabuľka 3. Obsah prvkov v $TiAl_3$

Prvok	Ti	Al
Hmot. %	37,16	62,84

V prípade ak tieto intermetalické častice sú pokryté oxidickou obálkou Al_2O_3 , respektíve došlo k ich samotnej oxidácii, uvedené hodnoty v tabuľkách 1 a 2 strácajú svoj orientačný význam.

5.2 Optická metalografická analýza

Nasledujúce kapitoly príspevku sú zamerané na analýzy troch dodaných vzoriek označených ako **1, 2 a 3** predzliatiny AlTi5B1 . Optická metalografická analýza dodanej vzorky bola realizovaná v Metalografickom laboratóriu Nemak Slovakia s.r.o. Na obrázkoch 7 a 8 je dokumentácia typickej mikroštruktúry.



Obr. 7, Mikroštruktúra vzorku očkovadla typu 3 **Obr. 8,** Detail mikroštruktúry očkovadla typu 3

V základnej matici α fázy (hliníku) sú prítomné heterogénne distribuované intermetalické častice rôznej veľkosti od 1 do 120 μm . Z hľadiska tvorby kryštalizačných zárodkov sú častice nad 10 μm málo efektívne.

5.3 EDX a TEM analýzy

Analýzy boli realizované na zariadeniach SAV Košice. EDX analýzy sa uskutočnili na INCAx – sight fy. OXFORD s prepojením na SEM a TEM mikroskopy Jeol JSM – 7000F. Softvérové vybavenie na SEM umožnilo realizovať štatistické analýzy veľkosti častíc u dodaných vzoriek označených ako **vzorky 1, 2 a 3**. U každej vzorky bolo realizovaných 30 plošných EDX analýz veľkých intermetalických častíc a 30 plošných EDX analýz malých intermetalických častíc. Pre spresnenie výsledkov u malých intermetalických častíc bolo realizované päť TEM analýz.

Rozmerovo veľké kryštalograficky vyvinuté intermetalické častice majú chemické zloženie blízke stechiometrickému pomeru TiAl_3 .

Rozmerovo malé kryštalograficky vyvinuté intermetalické častice majú chemické zloženie blízke stechiometrickému pomeru TiB_2 .

Výsledky štatistických analýz, u každej vzorky, veľkosti a percentuálneho zastúpenia intermetalických častíc sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4. Výsledky štatistických analýz

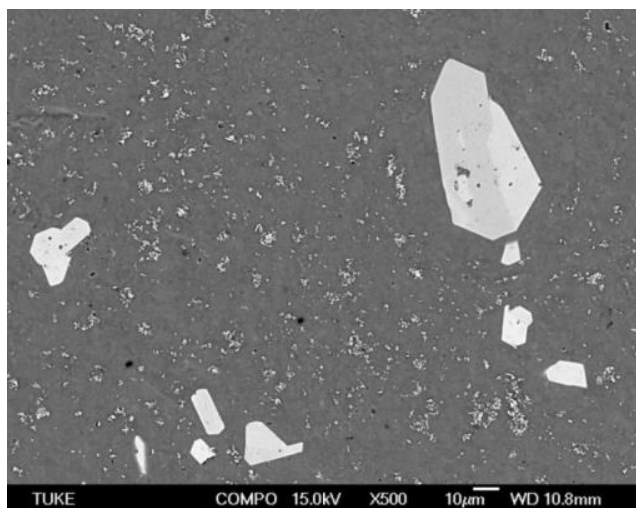
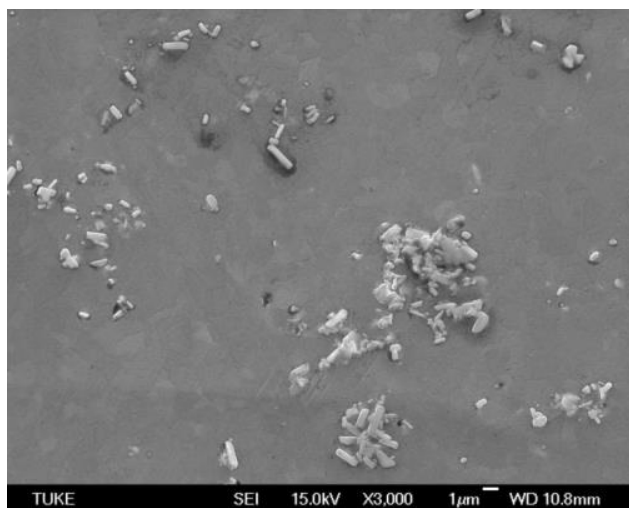
Percentuálne zastúpenie častíc veľkosti [μm]	1-5	5-10	10-30	30-50	50-100	100 – 150
Vzorka 1	38,5	49,6	8,2	2,7	0,6	0,4
Vzorka 2	37,8	50,4	7,5	3,1	0,8	0,4
Vzorka 3	24,6	33,5	16,3	12,9	9,1	3,6

Výrazne kladný vplyv na tvorbu kryštalizačných zárodkov a tým ovplyvnenia veľkosti dendritických buniek majú intermetalické častice TiB_2 veľkosti do 10 μm. Intermetalické častice nad touto veľkosťou sú málo efektívne. Z tohto pohľadu možno kvalitatívne i kvantitatívne hodnotiť **vzorky 1 a 2 ako najlepšie**, nakoľko percentuálne zastúpenie intermetalických častíc TiB_2 do 10 μm je **88,1** resp. **88,2**. U vzorky 3, je to **len 58,1%**.

Nakoľko podľa Hall – Petchovho vzťahu ($Re = k + d^{-1/2}$) veľkosť zŕn (d) resp. dendritických eutektických buniek (d) ma *značný vplyv* na pevnostné vlastností. Čím menšia veľkosť zŕn resp. dendritických buniek, tým vyššie pevnostné vlastností. Lepšie hodnoty pevnostných vlastností u odliatkov sa získajú v prípade aplikácie predzliatiny AlTi5B1 zastúpenej vzorkami 1 a 2.

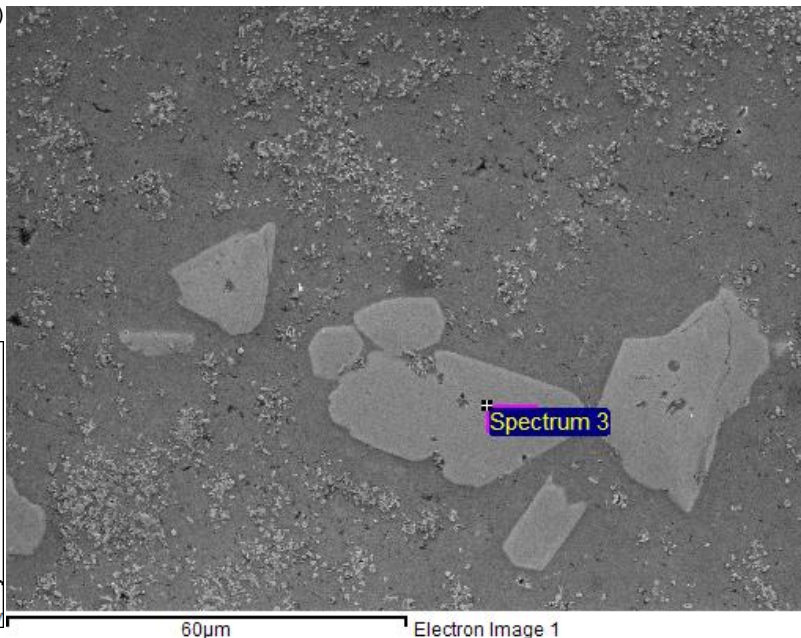
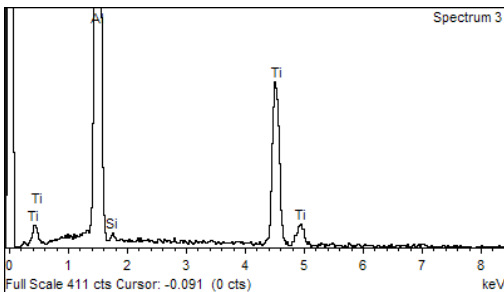
TEM analýzy potvrdili, mimo identifikácie rozmerovo malých intermetalických častíc ako TiB_2 , i existenciu takmer pravidelných hraníc subzŕn v matici α predzliatiny AlTi5B1. V hliníku, ktorý má vysokú energiu vrstevnej chyby, cca $2 \cdot 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, sú dislokácie nepatrne rozštiepené v dôsledku čoho priečny sklz je natoľko intenzívny, že skrutkové dislokácie sa usporiadajú do pravidelných hraníc subzŕn o veľkosti cca 1 μm s dizorientáciou asi $1,5^\circ$. Prítomnosť takéhoto charakteru subštruktúry u vzorky 1 a 2 svedčí o extrémne vysokej rýchlosti kryštalizácie tejto predzliatiny. Tento charakter subštruktúry nebol pozorovaný u vzorky 3.

Typický charakter mikroštruktúry dokumentovanej na SEM je na obrázkoch 9 a 10. Fotografie sú urobené v režime sekundárnych elektrónov, ale aj spätne odrazených elektrónov – vid'. obr. 11-13.

**Obr. 9,** Mikroštruktúra pozorovaná metódou SEM**Obr. 10,** Mikroštruktúra pozorovaná metódou SEM pri väčšom zväčšení

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 2
 Standard :
 Al Al2O3 1-VI-1999 12:00 AM
 Si Wollastinite 27-VIII-2009 11:36 AM
 Ti Ti 1-VI-1999 12:00 AM

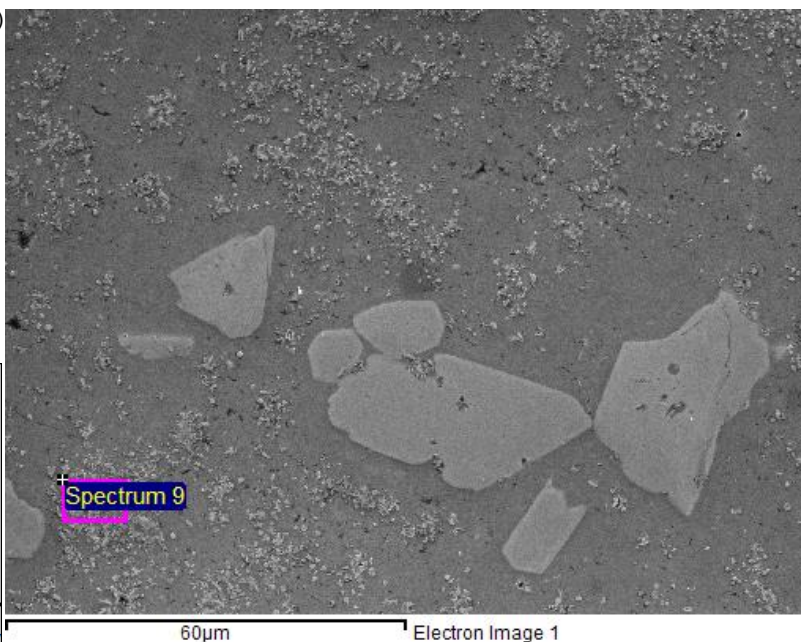
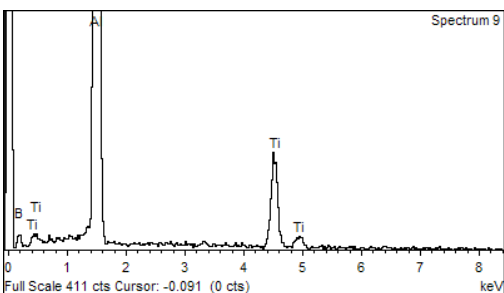
Element	Weight%	Atomic%
Al K	61.86	73.97
Si K	0.70	0.80
Ti K	37.44	25.22
Totals	100.00	



Obr. 11, EDX-analýza velkých částic TiAl₃

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 4
 Standard :
 B B 20-VII-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-VI-1999 12:00 AM
 Ti Ti 1-VI-1999 12:00 AM

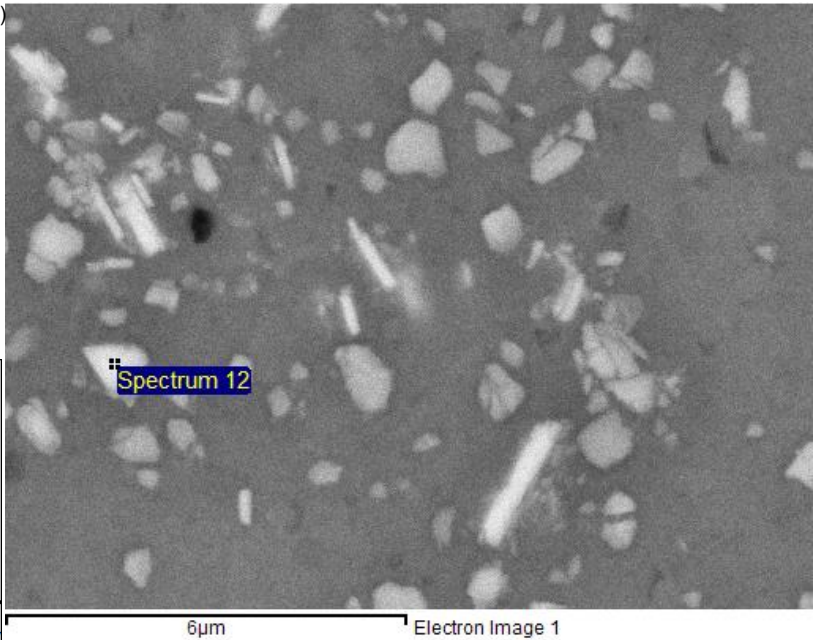
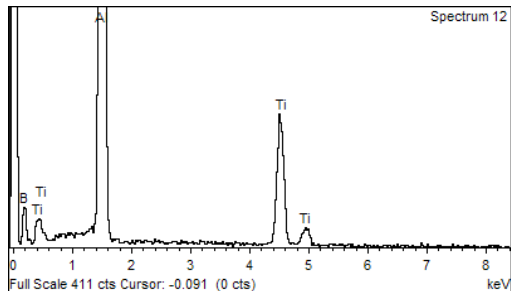
Element	Weight%	Atomic%
B K	36.31	61.39
Al K	48.36	32.76
Ti K	15.33	5.85
Totals	100.00	



Obr. 12, EDX-analýza malých částic TiB₂

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 5
 Standard :
 B B 20-VII-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-VI-1999 12:00 AM
 Ti Ti 1-VI-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
B K	51.81	75.68
Al K	33.00	19.31
Ti K	15.20	5.01
Totals	100.00	



Obr. 13, EDX-analýza malých častíc TiB₂ pri veľkom zvetšení

5.4 Diskuse výsledkov

Na základe dosiahnutých experimentálnych výsledkov je možné urobiť, vzhľadom k potrebám zadávateľa tejto práce, nasledujúce závery:

1. Rozmerovo veľké častice sú intermetalické častice, ktoré zodpovedajú stechiometrickému pomeru TiAl₃.
2. Vzhľadom tak k ich veľkosti ako i množstvu sú málo efektívne pri tvorbe kryštalizačných centier pri kryštalizácii taveniny.
3. Rozmerovo malé častice sú charakteristické, z chemického hľadiska, vysokým obsahom bóru v intervale 36 až 51 hmot. %.
4. Tieto častice sú efektívne pri kryštalizácii medzi teplotou likvidus a solidus.
5. Tak EDX ako i SEM analýzami nebola zistená oxidácia uvedených dvoch typov častíc.

Realizované experimentálne práce zistili:

1. Výrazný rozdiel kvality medzi vzorkami 1, 2 a vzorkou 3.
2. Z hľadiska aplikácie je ďaleko výhodnejšie používať predzliatinu, ktorej kvalita je zastúpená vzorkami 1 a 2.

6. ZÁVĚRY

Provozní experimenty vedly k zjištění, že detailní studium metalurgických pochodů při zpracování siluminů má značné opodstatnění. Pokud připustíme, že velikost eutektických buněk (dendritických zrn), má podstatný vliv na vybrané mechanické vlastnosti, je žádoucí tomu uzpůsobit provozní praxi popsanou v příspěvku. Není žádoucí očkovať s rezervou, aby byl

zaručen očkovací účinek. Ekonomičtější cesta je minimalizovat výrobní náklady realizací efektivního očkování.

Náhodná materiálová analýza vstupního materiálu – očkovačla AlTi5B1 potvrdila informaci z odborné literatury, že kvality předslitin je nestabilní a může vést k rozdílnému očkovacímu účinku. Je vhodné zavést vstupní kontrolu i předslitin v rozsahu, který je běžný u housek siluminů. Dodavatel očkovací předslitiny musí pochopit, že slévárna má zájem na stabilních výrobních procesech, minimalizaci nákladů na vstupní suroviny. Takový předpoklad je realizovatelný za podmínek popsanych v příspěvku. Experimenty s očkovacím účinkem je nutné realizovat s předslitinou, která je detailně zmapovaná.

Identifikace velikosti eutektických buněk absolutně není rozšířena v praxi slévárenských provozů. Jedná se o náročnou laboratorní metodu, která ovšem při jejím zvládnutí nabízí sériovou kontrolu významného materiálového parametru.

Teorie fyziky pevných látek hovoří jasně v Hall-Petchově vztahu. Teorie nenachází jasnou odezvu při praktických měřeních. Výsledky práce je vhodné doplnit analýzou vybraných mechanických vlastností, což se tím společnosti NEMAK Slovakia v spolupráci s externími výzkumnými partnery chystá realizovat.

7. LITERATURA

- [1] Gruzleski, J.E., Closset, B.M. *The Treatment of Liquefied Aluminium-Silicon Alloys*. The American Foundrymen's Society, Inc., 256 s.
- [2] Campbell, J. *Castings – The New Metallurgy of Cast Metals*. 2. vyd. Burlington : Elsevier Ltd., 2003. 337 s.
- [3] Grzinčič, M. Nové použití termické analýzy v slévárenské branži Al-slitin. In Sborník z konference 49. *Slévárenské dny*. Brno: ČSS, 2012, s. 55-65.
- [4] Michna, Š., Náprstková, N. Kvalita očkovací slitiny AlTi5B1 a optimalizace očkování při odlévání hliníkových slitin. *Slévárenství*, 2011, roč. LIX, č. 7-8, s. 227-229.
- [5] Kleine, A., Rosefort, M., Matthies, Ch., Koch, H., Pithan, A. Improved Properties of Aluminium Cast Alloys due to a Boron Grain Refinement. Dostupné na internetu: http://www.trimet.de/uploads/media/TRIMET_Improved_Properties_of_Aluminium.pdf
- [6] http://www.foseco.com/uploads/media/MTS_1500_01.pdf
- [7] Grzinčič, M., Djurdjevič, M., Dirnberger, F. Using of Thermal Analysis in the Industrial Practice – Consumption Reduction of Grain-Refinement Master Alloy and Optimization of Computer Simulation Results. *Manufacturing Technology*, 2013, roč. 13, č. 1 – III, s. 39-43.
- [8] Grzinčič, M., Djurdjevič, M., Dirnberger, F. Skúsenosti z oblasti modifikácie siluminov. In Sborník z konference 4. *Holečkova konference*. Brno: ČSS, 2011, s. 34-42.