

Vysoká škola strojní a textilní v Liberci
nositelka Řádu práce
Fakulta strojní
Obor 23-07-08
strojírenská technologie
zaměření
strojírenská metalurgie

STUDIUM VZÁJEMNÉ INTERAKCE MATERIÁLU KOVOVÝCH
SLÉVÁRENSKÝCH FOREM S TAVENINAMI HLINÍKU

KMM - 260
Radko Doležal

Vedoucí diplomové práce : RNDr. Jana Kulhánková
VŠST Liberec

Rozsah práce a příloh

Počet stran	49
Počet tabulek	8
Počet obrázků	26
Počet příloh	1

10. května 1988

Vysoká škola: **strojná a textilní v Liberci** Fakulta: **strojná**
Katedra: **materiálu a strojírenské metalurgie** Školní rok: **1987/88**

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

pro **Radek DOLEŽAL**
obor **strojírenská technologie**

Vedoucí katedry Vám ve smyslu nařízení vlády ČSSR č. 90/1980 Sb., o státních závěrečných zkouškách a státních rigorózních zkouškách, určuje tuto diplomovou práci:

Název tématu: **Studium interakce materiálu kovových slévárenských forem s taveninami hliníku**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s výrobou odlitků z hliníku a jeho slitin v kovových formách.
2. Zpracujte přehled materiálů používaných na výrobu kovových forem pro odlévání hliníku a jeho slitin, o způsobech jejich tepelného a chemicko-tepelného zpracování a o úpravách jejich povrchu před odléváním.
3. Navrhněte metodiku a experimentální zařízení pro sledování interakce mezi materiálem formy a taveninou.
4. Získané vzorky vyhodnoťte pomocí optické, resp. elektronové mikroskopie.
5. Výsledky experimentálních prací shrňte, vyhodnoťte a formulujte dílčí závěry.

V 200 / PPS

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÁ A TEXTILNÍ
Ústřední knihovna
LIBEREC 1, STUDENTSKÁ 8
PSČ 461 17

KMM / SM

Rozsah grafických prací:

Rozsah průvodní zprávy:

cca 50 stran

Seznam odborné literatury:

odborné zprávy a časopisy

Vedoucí diplomové práce:

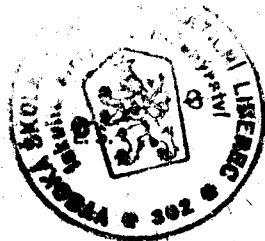
RNDr. Jana Kulhánková

Datum zadání diplomové práce:

7.9.1987

Termín odevzdání diplomové práce:

10.5.1988



Zdeněk Holubec
Doc. Ing. Zdeněk Holubec, CSc

Vedoucí katedry

Vladimír Práčil
Prof. Ing. Vladimír Práčil, DrSc

Děkan

V **Liberci** dne **4.9.** 19**87**

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci
vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, dne 10. května 1988

Radko Polžal

Obsah:

1.	Úvod	6
2.	Teoretická část	8
2.1.	Základní údaje o lití kovů do kovových forem v ČSSR	8
2.2.	Základní principy technologie tlakového lití	9
2.3.	Příčiny snížení životnosti kovových forem	10
2.3.1.	Vliv tepelného pnutí na životnost formy	10
2.4.	Vznik nálepů při lití hliníku a jeho slitin do kovových forem a jejich struktura	11
2.4.1.	System Fe-Al	13
2.4.1.1	Fáze η	14
2.4.1.2	Fáze ζ	15
2.4.1.3	Fáze θ	17
2.4.2.	Další sloučeniny ze systému Fe-Al na rozhraní materiálu kovové formy a ztuhlé taveniny hliníku a jeho slitin	18
2.4.2.1	Tuhé roztoky na bázi Fe-Al	18
2.4.2.2	Karbidy	19
2.4.3.	Shrnutí názorů na strukturu nálepů v systému Fe-Al	21
2.5.	System Fe-Al-Si	22
2.6.	Vliv jednotlivých prvků na tvorbu nálepů	24
2.6.1.	Vliv uhlíku na tvorbu a růst nálepů	24
2.6.2.	Vliv křemíku na tvorbu a růst nálepů	25
2.6.3.	Vliv železa, obsaženého v tavenině, na tvorbu a růst nálepů	26
2.6.3.1	Obohacování taveniny železem do jejího nasycení	27

2.6.3.2	Obohacování taveniny železom do jejího nasycení	28
2.7.	Závislost tloušťky a tvaru vrstev v nálepech na čase, teplotě a rychlosti ochlazování	29
3.	Experimentální část	31
3.1.	Účel experimentu	31
3.2.	Metodika experimentu	31
3.3.	Experimentální zařízení	32
3.3.1.	Pec	32
3.3.2.	Použité vzorky	33
3.3.3.	Zpracování vzorků	34
3.4.	Vznik nálepů na vzorcích šedé litiny při jejím ponořování do taveniny siluminu	35
3.4.1.	Srovnání metalografické struktury nálepů, vzniklých při experimentu, s nálepy na líci havarované formy	37
3.5.	Tloušťka difúzní vrstvy v závislosti na teplotě taveniny a na čase ponoření	38
3.5.1.	Měření úbytku hmotnosti máčených vzorků	40
3.6.	Analýza nálepů, vzniklých při interakci šedé litiny se siluminem	40
3.7.	Studium změn ve struktuře základního materiálu v průběhu ponořování	42
4.	Diskuze výsledků	45
5.	Závěr	47
6.	Literatura	48

1. Úvod

Závěry 17. sjezdu KSČ v březnu 1986 vytýčily novou linii budování socialismu v naší vlasti, předkládající jako zásadní úkol přestavbu hospodářského mechanismu cestou vyšší intenzity rozvoje.

Velký důraz byl při sjezdových jednáních kladen na rozvoj našeho strojírenství jako nositele vědecko-technického rozvoje ve všech odvětvích národního hospodářství. Zdůrazněna byla nutnost vytvoření podmínek pro podstatné zvýšení technické úrovně výroby na základě nejnovějších výsledků vědecko-technického rozvoje. Je nutné urychleně zavádět nové výrobní technologie a výrobky, snížit náklady na výrobu, ať už materiálové či energetické.

Z rozboru příčin současného stavu naší ekonomiky plynou ještě vyšší nároky na každého jednotlivce, v souladu se zásadami budování nového hospodářského mechanismu pak hlavně na řídicí pracovníky na všech stupních. Na nich totiž hlavní měrou spočívá odpovědnost za to, jakým způsobem budou využity obrovské přednosti socialismu a jakým směrem a jak rychle se bude dále rozvíjet celá naše socialistická společnost.

Výše uvedená politicko-ekonomická hlediska vedla k zadání této diplomové práce, která se zabývá studiem interakce materiálu kovových slévárenských forem s taveninami hliníku a jeho slitin.

Jak je známo, v průběhu licího cyklu je forma podrobena namáhání, vyvolanému prudkým zvýšením teploty. Toto namáhání

jako důsledek tepelných pnutí se projeví porušením celistvosti materiálu formy, což je samozřejmě jev jednoznačně negativní. Dalším záporným jevem je kontakt taveniny odlévaného kovu s lícem formy, ke kterému dochází zvláště při nedostatečné ochraně tohoto líce formy ochrannými nátěry. Účelem této diplomové práce je studium této interakce, shrnutí dosud známých údajů a jejich srovnání s výsledky, dosaženými v experimentu.

Jedním z důležitých úkolů, které stojí před našim průmyslem, je snížit náklady na výrobu. To má přímý dopad na tuto práci, neboť s poznáním mechanismu opotřebení kovových forem a jeho odstraněním v praxi je reálná naděje, že se zvýší životnost kovových forem. Kovové formy jsou technologická zařízení cenově i technologicky vysoce náročná a zvýšení jejich trvanlivosti, tudíž snížení jejich spotřeby, se okamžitě odrazí ve snížených výrobních nákladech.

2. Teoretická část

2.1. Základní údaje o lití kovů do kovových forem v ČSSR

Lití kovů do trvalých kovových forem je v současné době velmi rozšířenou technologií v sériové a hlavně hromadné výrobě. Výhody jsou známé: odlitky již nekladou takové nároky na opracování třískovými technologiemi, v závislosti na zvolené technologii je možno získat i velice složité a přesné odlitky. Výroba je ve srovnání s výrobou třískovými technologiemi produktivnější.

ČSSR se podílí na celosvětové produkci odlitků z kovových forem zhruba 4 %. Jde především o odlévání litiny, oceli a slitin hliníku. Jako materiálu se k výrobě kovových forem u nás používá šedá litina a oceli včetně nástrojových.

Tato práce se zabývá problematikou lití hliníku a jeho slitin do forem ze šedé litiny.

Nejprogresivnější u nás používanou technologií lití tavenin hliníku a jeho slitin do kovových forem je tlakové lití. Jde o vysoce progresivní technologii s možností přechodu k automatizaci. Vyrobene odlitky jsou tak přesné ($\pm 0,05$ až $\pm 0,20$ mm) a s tak dobrou jakostí, že není třeba je dále opracovávat s výjimkou funkčních ploch.

Negativním faktorem této technologie je bezesporu jako i u ostatních slévárenských technologií vysoká cena forem a závislost velikosti odlitku na kapacitě tlakové, resp. plnicí

komory licího stroje. Tato fakta však nemohou zakrýt nesporná aktiva této technologie, kterými jsou vysoká produktivita, přesnost a kvalita odlitků.

2.2. Základní principy technologie tlakového lití.

Podstatou této technologie je vyplňování kovové formy roztaveným kovem při vysokém tlaku - až 100 MPa. Velikost tohoto tlaku je závislá na velikosti stroje a druhu odlévaného materiálu.

V počátcích vývoje technologie tlakového lití byly používány licí stroje s teplou tlakovou komorou, sloužící dnes už pouze k lití nízkotavitelných slitin. Základním znakem je to, že tavící pec je součástí stroje. Roztavený kov je z této pece tlačěn přímo do formy. Tlak byl u starších konstrukcí vyvolán pístem, u novějších tlakovým vzduchem. Nevýhodou zde je to, že natavená lázeň prodělává dlouhodobý pobyt v zásobníku a sytí se železem z jeho stěn.

Tuto nevýhodu z velké části vylučuje licí stroj se studenou tlakovou komorou, jenž je čs. patentem ing. Poláka. Součástí tohoto stroje je udržovací pec, ze které je tavenina kovu nasávána do pracovní komory stoupací trubici.

Hospodárnost technologie lití pod tlakem se projevuje už při sériích, čítajících 1 000 kusů odlitků. Této technologii se používá v našem strojírenství, hlavně v automobilovém průmyslu (AZNP), při výrobě komponentů textilních strojů (Elitex) i jinde.

2.3. Příčiny snížení životnosti kovových forem

Jak již bylo uvedeno v úvodu práce, životnost kovových forem přímo ovlivňuje velikost výrobních nákladů a je tedy nutno poznat všechny faktory na ni působící a určit nejúčinnější opatření, eliminující vliv těchto negativních faktorů. Dá se říci, že životnost kovové formy je počet cyklů, které forma absolvuje do havárie. Havárii kovové formy je možno definovat jako technologický pojem, označující ten okamžik v oblasti využití kovové formy, kdy tato již nemůže dále plnit svůj úkol, t.zn. dávat tvar tavenině kovu. Tento mezník je však také relativní. Například v BSS Brandýs nad Labem je možno se setkat s tím, že forma byla používána i značně poškozená, rozpraskaná a odlitek pak byl opracován třískovými technologiemi. Tento způsob výroby je, jak uvádějí technologové z BSS, efektivnější, nežli vyřazovat formu okamžitě po vzniku prvních prasklin. Tento fakt je tedy důvodem, proč se počet cyklů, které forma absolvuje, udává pouze řádově.

2.3.1 Vliv tepelného pnutí na životnost formy

Jednoznačně negativní vliv na životnost kovové formy má tepelné pnutí. Otázka vlivu tepelného pnutí a kinetika tepelné únavy kovových forem je v naší odborné literatuře dosti podrobně popsána. V superpozici s poškozením materiálu formy jeho interakcí s taveninou je tepelná únava hlavní příčinou únavy kovových forem. Mechanismus tepelné únavy kokil výstižně popisuje Kraus /6/. Při styku taveniny s lícem formy se povrchová vrstva formy okamžitě ohřeje o několik set °C. Vlivem dilatace povrchové vrstvy formy vzniká mezi ní a základním materiálem

dvojrozměrná napjatost, vyvolávající pnutí v materiálu. Za předpokladu nehomogenity materiálu může v příznivě orientovaných zrnech či v zrnech s odlišnými plastickými vlastnostmi oproti matici dojít k plastické deformaci. Tyto změny probíhají rychlostmi srovnatelnými s mechanickým rázem. V jejich důsledku dochází ke zpevnění materiálu formy, roste mez kluzu, což může snáze vyvolat křehký lom a vznik trhlin, nejprve jednotlivých na povrchu líce formy, později pak vznik síťoví trhlin, zasahující často i hluboko do tělesa formy. Tento proces se dá zčásti eliminovat předehřevem formy a snížením tloušťky její stěny, je však neustále nutno brát ohled na ostatní technologické požadavky, kladené na formu.

2.4. Vznik nálepů při lití hliníku a jeho slitin do kovových forem a jejich struktura

Jak již bylo uvedeno, tématem této práce je interakce materiálu kovových forem s taveninami hliníku a jeho slitin. V tomto případě je pojem interakce rovněž nazýván reakční difúzí a zahrnuje vzájemnou reakci materiálu taveniny a formy za vzniku tzv. nálepů jako produktů této reakce. Tyto nálepy jsou intermediální fáze, obsahujícími v různých vzdálenostech od rozhraní "forma - tavenina" různé podíly částic materiálu formy a taveniny a tvořící podle toho fáze různých typů na sobě navrstvené. Tyto fáze se liší svým chemickým složením, tloušťkou a mechanickými vlastnostmi.

Nálepy vznikají při lití do kokil, jejichž líc není chráněn ochrannými nátěry, nebo je jimi chráněn nedostatečně. Nálepy jsou tedy útvary na líci formy difúzně s ním spojené a tudíž

špatně odstranitelné. Způsobují zhoršení kvality povrchu odlitků, jejich obtížné vyjímání a rovněž i prodloužení délky pracovního cyklu. Fáze, kterými jsou nálepy tvořeny, se vyznačují zpravidla vysokou tvrdostí a při tepelných pnutích v nich snadno vznikají trhliny. Tyto trhliny se dále šíří a v důsledku pevného, difúzního spojení nálepů s kovovou formou přecházejí i do tělesa formy.

Jako typický představitel materiálu kovové formy byla zvolena očkovaná šedá litina ČSN 42 24 25, používaná ve slévárenských provozech v ČSSR. Její chemické složení je podle /8/:

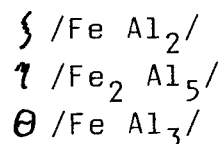
3,10 až 3,30 % C,
1,70 až 1,90 % Si
0,75 až 0,95 % Mn
0,20 až 0,35 % P
max. 0,14 % S

Již bylo uvedeno, že při interakci "tavenina hliníku - materiál formy" vzniká celá řada sloučenin. Vznik těchto sloučenin je možno rozdělit podle typu sloučenin a podle systémů, v kterých vznikají.

Teoretická část této práce se zabývá dvěma základními systémy, systémem Fe - Al v případě, že taveninu tvoří čistý hliník a Fe - Si - Al v případě, že je tavenina tvořena siluminem. V následujících kapitolách práce je přinášeno shrnutí dosud nabytých znalostí o vznikajících fázích v uvedených 2 systémech.

2.2.1 Systém Fe - Al

Autoři prací /1/,/2/,/5/,/7/,/10/,/11/ se shodují v tom, že při interakci materiálu taveniny a formy vznikají intermediální fáze, nacházející se v rovnovážném diagramu Fe - Al v oblasti, přesycené hliníkem. Jde o fáze:



Zmínění autoři se však již rozcházejí v názorech na rozsah a místo výskytu jednotlivých fází.

Fáze ξ je valenční sloučeninou, fáze η a θ jsou elektro-
nové sloučeniny.

K dalšímu popisu výskytu zmíněných fází je třeba vymezit pojem difúzní a vazební vrstva. Difúzní vrstvou je v systému "kokila - nálep" myšlena ostře ohraničená vrstva, těsně sousedící se základním materiálem kokily. Tato vrstva je tvořena intermediální fází či fázemi, je homogenní a souvislá. Přechodová vrstva je vrstva, nacházející se mezi difúzní vrstvou a ztuhlou taveninou hliníku. Směrem do hliníku není její hranice ostrá, přechod je plynulý. Skládá se z tuhého roztoku, inter-
mediálních fází nejčastěji ve formě jehliček a u šedé litiny navíc obsahuje lamely grafitu /5/.

Přechodová vrstva a difúzní vrstva dohromady tvoří vrstvu v literatuře nazývanou jako vrstva vazební. Podle teploty taveniny a délky působení může vzniknout mezi materiály vazební

vrstva o tloušťce až 0,5 mm. Z toho difúzní vrstva má tloušťku řádově jednotky až desítky μm , přechodová vrstva pak desítky až stovky μm .

2.4.1.1 Fáze η

Většina autorů popisujících vznik nálepů v soustavě "kokila - tavenina hliníku", se shoduje na tom, že fáze η je v oblasti interakce taveniny s materiálem formy přítomna. Výjimkou je práce /2/, popisující pouze existenci fáze θ . Její poloha je blíže popsána v pracích /1/, /6/ a /10/. Autoři se shodují na tom, že fáze η se tvoří na vnějším okraji difúzní vrstvy, tedy blíže k tavenině hliníku. Zároveň je třeba podotknout, že v Krausově práci /6/ se neseťkáváme s pojmem přechodová vrstva a její výskyt není patrný ani z přiložených snímků metalografických struktur. Kraus sám ve své práci popisuje přítomnost 2 odlišných fází v difúzní vrstvě. Vnější vrstvou je samostatná intermediální fáze η . Pod touto vrstvou se nachází silně heterogenní vrstva, ostře ohraničená vůči základnímu materiálu /oceli/ a difúzně přecházející do fáze, o níž autor soudí, že jde o eutektikum $\eta + \zeta$. Zmíněná vrstva eutektika má tmavou barvu a dosahuje po 15 minutovém ponoření tloušťky 3 μm , zatímco vrstva fáze η asi 20 μm .

Šiman a Franěk v práci /10/ popisují fázi η jako fázi samostatnou, sousedící na jedné straně se ztuhlou taveninou hliníku, na druhé pak s fází ζ . Fáze η se vyskytuje hlavně ve formě hrubých jehlic a hranolů s rovnými plochami a rychle vrůstá do základního materiálu /oceli/ charakteristickými jazykovými útvary. Autoři uvádí, že v případě šedé litiny se zmíněné jazykové útvary netvoří.

Při nižších teplotách je růst fáze η určen málo brzděnou difúzí atomů hliníku do základního materiálu, ale zdá se, že při vyšších teplotách v důsledku protisměrné difúze železa přechází část fáze η na fázi ξ a tím dochází ke zpomalení difúze hliníku. V otázce částečného přechodu fáze η na ξ fázi je možno konstatovat shodu s prací /1/, ve které, jak jsme uvedli, je vnitřní vrstva tvořena rovněž fázemi $\eta + \xi$.

Barták ve své práci /1/ rovněž potvrzuje existenci fáze η . Konstatuje, že fáze η je popsána jako hlavní fáze při interakci Fe-Al. Fáze θ byla zjištěna jen v nepatrném množství a fáze ξ nebyla zjištěna vůbec. Co se týče polohy fáze η , liší se Bartákova práce /1/ od prací /6/ a /10/ tím, že umisťuje polohu vrstvy η na povrch základního materiálu a teprve na tuto vrstvu fáze η umisťuje fázi θ .

Z hlediska vyhodnocení experimentální části této práce je důležitý popis kinetiky růstu fáze η při ponorném hliníkování v Bartákově práci. Při delší době ponoření vzorku základního materiálu neroste tloušťka vrstvy fáze η lineárně, ale podstatně pomaleji, jak je to popsáno pro celou vazební vrstvu v práci /6/. Barták dále uvádí, že závislost růstu vrstvy fáze η při konstantní teplotě hliníkové lázně 750°C na čase je přibližně parabolická, t. zn., že po určité době je růst tloušťky vrstvy záporný. Vysvětlení tohoto jevu spočívá v tom, že rychlost rozpouštění intermediální fáze je větší, než její růst.

2.4.1.2 Fáze ξ

Názory jednotlivých autorů na výskyt fáze Fe Al₂, značené

jako fáze ξ , se různí. Existence fáze ξ je potvrzena v práci /6/ a zvláště podrobně v práci /10/, naopak popřena je v pracích /1/ a /2/, respektive v práci /2/ o ní není zmínka.

Barták v práci /1/ uvádí způsoby, jakými se snažil prokázat existenci fáze ξ . K prokázání existence leptal vzorek 5% vroucím roztokem NaOH, jež způsobuje tmavé zbarvení této fáze. Dále použil metodu kvalitativního zjištění typu fáze měřením mikrotvrdomosti a rentgenovou mikroanalýzu. Závěr práce je však jednoznačný: fáze ξ u použitých vzorků ve zjistitelném množství nevzniká.

Kraus ve své práci /6/ uvádí, že fáze ξ se na vzorcích nachází v heterogenní vrstvě, sousedící na jedné straně se základním materiálem, na druhé straně s fází η , která je tvořena eutektikem zmíněných fází η a ξ . Tloušťka vrstvy je po 15 minutách působení taveniny přibližně $3 \mu\text{m}$. Kraus dále uvádí, že již na výbruse je patrný vznik mikrotrhlin v uvedených vrstvách, způsobený volným chladnutím na vzduchu.

Podrobný popis výskytu fáze ξ podávají Šiman a Franěk ve své práci /10/. Udávají, že tato fáze se nachází v nálepu, kde s ní sousedí z vnější strany fáze η , z vnitřní strany pak systém tuhých roztoků typu Fe-Al. Fáze ξ vzniká rozkladem fáze η při změně difúzních podmínek, jak již bylo uvedeno v kap. 2.4.1.1. Fáze ξ se postupně rozšiřuje po celém rozhraní fáze η a základního materiálu a to se projevuje zpomalením růstu difúzní vrstvy směrem do základního materiálu vzorku. Ze skutečnosti, že fáze ξ byla indentifikována vždy uvnitř rozhraní "fáze η - základní materiál", došli autoři k závěru,

že fáze ξ nevzniká přímo z tuhého roztoku Fe-Al, nýbrž tak, že oblast fáze Fe_2Al_5 se obohacuje železem.

2.4.1.3 Fáze Θ

Jako v případě fáze ξ , i zde se názory na existenci fáze liší. Její přítomnost v nálepech potvrzují jednoznačně práce /1/ a /2/. Práce /10/ popisuje její rozpad a přeměnu na jiné fáze. Práce /6/ se o možném výskytu této fáze nezmiňuje.

Barták /1/ uvádí, že fáze Θ se tvoří jako produkt interakce taveniny hliníku se základním materiálem procesem vylučování z nasycené taveniny. Většina autorů uvádí, že fáze Θ je fází s úzkým oborem existence. Do toho spadá i uvedená podmínka přítomnosti železem nasycené taveniny hliníku. S tímto názorem se shoduje i práce /2/, která uvádí, že v tavných lázních při hliníkování se v průběhu jejich nasazení tvoří stále více fáze Θ . Ve zprávě, která byla uveřejněna v loňském roce se také uvádí, že přesné popisy těchto procesů se zatím v literatuře neobjevily.

Problémem v metalografickém vyhodnocení struktury nálepů je to, že fáze Θ a ζ se při běžném mikroskopování nedají od sebe rozlišit. Byly učiněny pokusy s běžnými způsoby chemického i elektrolytického leptání a byla zjištěna optická shoda při rozlišování zmíněných 2 fází. K cíli vedlo až použití elektrolytu, skládající se z roztoku 200 g kyseliny chromové v 1 litru vody při poměrně vysokých proudových hodnotách a dlouhé době leptání. Pak se fáze Θ barví tmavě modře a fáze ζ světle modře. Po změření mikrotvrdoosti takto barevně odlišených vrstev byl

tento výsledek potvrzen. Autor /1/ sám provedl vyhodnocení přítomnosti zmíněných fází a došel k závěru, že fáze Θ sousedí se souvislou vrstvou fáze η , která se nalézá na povrchu základního materiálu. Vrstvu Θ označuje jakorovněž souvislou, jejíž krystaly se vyloučily z železem přesycené taveniny pravděpodobně v průběhu difúzního procesu nebo krystalizující primárně při chladnutí železem nasycené taveniny. Zbytek železem nasycené taveniny krystalizuje eutekticky a tvoří oblast, označovanou ve zprávách /5/, /10/, /11/ jako přechodová vrstva.

Otázkou existence fáze Θ se zabývá rovněž práce /10/. Je zde potvrzeno to, že více výzkumných pracovníků našich i zahraničních nezaznamenalo její výskyt. Autoři nevyklučují, že to bylo způsobeno velmi úzkým rozmezím, ve kterém fáze Θ vzniká a zároveň skutečností, že v tuhém stavu při teplotách pod 600°C se fáze Θ rozpadá na fázi η a fázi Fe_2Al_7 , o které není v jiné literatuře zmínka. U této fáze nebyla dosud zjištěna její krystalografická struktura, ale předpokládá se, že je blízká krystalické struktuře fáze Θ .

2.4.2. Další sloučeniny ze systému Fe-Al na rozhraní materiálu taveniny hliníku a jeho slitin

Většina zpráv na téma vzájemná interakce materiálu kovových forem s taveninou hliníku se zabývá výhradně existencí intermediálních fází. Vyjímkou je zpráva /10/, která pojednává i o existenci oblastí tuhého roztoku na bázi Fe-Al a sloučenin, obsahujících grafit - karbidů.

2.4.2.1 Tuhé roztoky na bázi Fe-Al

Autoři zprávy uvádějí, že kromě intermediálních fází se

na rozhraní základního materiálu a taveniny hliníku nalézá i tuhý roztok na bázi Fe-Al. Konkrétně jde o FeAl a Fe₃Al. Výskyt zmíněných tuhých roztoků je výrazně podmíněn teplotou a rozsah existence je na teplotě závislý přímo. Šiman a Franěk popisují i vznik eutektoidní směsi fáze FeAl₂ a tuhého roztoku při poměrně vysokých teplotách 1100 až 1200 °C. Vznik výlučně tuhého roztoku bez přítomnosti jiné fáze byl zaznamenán až při teplotě 1300 °C, kdy již došlo k dokonalé difúzi železo-hliník.

2.4.2.2 Karbidy

Autoři /5/ uvádějí, že uvnitř vrstvy, tvořené tuhými roztoky systému Fe-Al, se ve všech pomalu ochlazovaných vzorcích v určité oblasti vyloučila fáze, kterou Mayer a B"uhler nazvali komplexním karbidem Fe₃Al C_x. V literatuře je tato fáze často nazývána fází ϵ . Po žíhání na 700 °C byla tato fáze identifikována jako vrstva o tloušťce 1 μ m, probíhající ve vzdálenosti maximálně 10 μ m od fázového rozhraní fází η a ξ . Při vyšších teplotách žíhání se zmíněný karbid vylučoval ve formě jehlicovitých útvarů ve větší vzdálenosti od fázového rozhraní intermediálních fází η a ξ .

Vznik tohoto karbidu, tedy fáze ϵ , je závislý na rychlosti ochlazování. Rychlým ochlazením z teploty žíhání bylo vylučování komplexního karbidu Fe₃Al C_x zcela potlačeno.

Tvorba karbidu Fe₃Al C_x probíhá v koncentrační oblasti okolo 9 % hliníku při rostoucím obsahu uhlíku. Ten zároveň způsobuje omezení růstu difúzní vrstvy na rozhraní základní materiál-hliník. Limitní koncentrace uhlíku pro vznik karbidů

nemohla být přesně definována vzhledem k jejich řídkému výskytu. Studium struktur však bylo zjištěno, že tvorba karbidů $\text{Fe}_3\text{Al C}_x$ se uskutečňuje přednostně při poměru železa ku hliníku 3:1. Dokazuje to i fakt, že rentgenovou mikroanalýzou byl zjištěn komplexní karbid $\text{Fe}_{3,1}\text{Al C}_{0,8}$. K vzniku karbidu dochází při snížení obsahu hliníku a zvýšení obsahu uhlíku na hodnotu, potřebnou pro změnu mřížky z mřížky tuhého roztoku Fe_3Al na mřížku komplexního karbidu $\text{Fe}_3\text{Al C}_x$. Často je koncentrace uhlíku v blízkosti difúzní vrstvy, chudé na hliník, zcela postačující k tvorbě stabilních karbidů. Mřížka karbidu $\text{Fe}_3\text{Al C}_x$ je kubická, plošně centrovaná s parametrem mřížky 0,378 nm. Pro konstantu x pak platí, že x je menší nebo rovno 1.

Autoři v závěru práce uvádějí, že množství fáze ζ roste s rostoucím obsahem uhlíku. Závislost však není lineární. S rostoucím obsahem uhlíku ve slitině se ve fázi ζ zmenšuje poměr množství atomů hliníku ku uhlíku a zvětšuje poměr množství atomů železa ku hliníku. Poměr množství atomů hliníku ku uhlíku se zvětšuje a poměr množství atomů železa ku hliníku se blíží stechiometrickému poměru Fe_3Al . Autoři z toho vyvozují, že výskyt fáze ζ je podmíněn, vedle přítomnosti uhlíku i přítomností tuhého roztoku Fe_3Al .

Jak je uvedeno, komplexní karbid $\text{Fe}_3\text{Al C}_x$ vzniká při obsahu 9,9 % hliníku, což je 18,5 atomárních %. Přítomnost tohoto karbidu byla prokázána v intervalu 18,5 až 37,5 atomárních % hliníku, přičemž jeho množství závisí na množství přítomného uhlíku. S rostoucím množstvím uhlíku roste množství karbidu $\text{Fe}_3\text{Al C}_x$ až do 25 atomárních % hliníku. Nad tímto obsahem hliníku se množství fáze zmenšuje, až při 22,5 % hliníku /37,5 ato-

márních % hliníku/ je nulové. Uhlík se pak v těchto slitinách vylučuje ve formě grafitu nebo karbidu Al_4C_3 .

Na závěr zprávy autoři konstatují, že vzhledem ke své značné křehkosti je větší množství fáze ϵ ve struktuře nežádoucí.

2.4.3. Shrnutí názorů na strukturu nálepů v systému Fe-Al

Práce /1/: základní materiál

↓
fáze η / Fe_2Al_5 /

↓
fáze θ / $FeAl_3$ /

↓
hliník

Práce /6/: základní materiál

↓
eutektikum η + ξ / Fe_2Al_5 + $FeAl_2$ /

↓
fáze η / Fe_2Al_5 /

↓
hliník

Práce /10/: základní materiál

↓
karbidy $Fe_3Al C_x$, Al_4C_3

↓
tuhé roztoky $FeAl$, Fe_3Al

↓
fáze ξ / $FeAl_2$ /

↓
fáze η / Fe_2Al_5 /

↓
hliník

2.5. Systém Fe-Al-Si

Při interakci základního materiálu s taveninou siluminu, což je slitina hliníku s křemíkem jako základními složkami, vstupuje do popředí i otázka výskytu křemíku. Tuto otázku řeší práce /6/, /10/, a zvláště podrobně pak práce /11/.

Práce /10/ řeší otázku výskytu křemíku v oblasti difúzní vrstvy a potvrzuje, že křemík, podobně jako hliník, difunduje přechodovou a difúzní vrstvou až k rozhraní základního materiálu. V soustavě silumin-šedá litina autoři zjišťovali složení vazební vrstvy v různých vzdálenostech od jejího rozhraní s šedou litinou směrem do siluminu. Výsledky jsou uvedeny v tab.1.

Jak je z tab.1 patrné, procentuální podíl křemíku se vzdáleností od rozhraní „šedá litina-silumin“ roste.

V přechodové vrstvě tvoří křemík s hliníkem jehlicovité eutektikum, které je rovnoměrně rozloženo.

Autoři práce /10/ dále uvádějí, že koncentrace křemíku, přecházejícího do přechodové a difúzní vrstvy, dosahuje zhruba 20 % a toto množství je závislé na délce prodlevy krystalizující slitiny Al-Si. Křemík v těchto vrstvách reaguje s intermediálními fázemi na bázi železa a hliníku za vzniku ternárních fází. Na tomto tvrzení se shodují autoři prací /10/ i /11/, kteří prováděli pokusy za přibližně stejných podmínek, hlavně co se týče doby ponoření vzorku, která činila v prvním případě 10 minut, v druhém 7 až 12 minut. Určité rozdíly v uvedených pracech spočívají v udání různých stechiometrických vzorců

zmíněných ternárních fází. Autoři se shodují na přítomnosti ternární fáze FeSi_2Al_4 . V dalších se však rozcházejí. Šiman a Franěk v práci /10/ dále uvádějí existenci ternární fáze $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{Al}_6$. Kromě toho na rozhraní šedé litiny se křemík slučuje výhradně se železem za vzniku binární fáze Fe_3Si_5 . Koncentrace křemíku v těchto intermediálních fázích je podstatně vyšší, než v siluminu eutektického složení.

Šiman v práci /11/ podává rozbor ternárních fází ve větším počtu vzorků. Chemickému složení difúzní vrstvy nejbližší odpovídá struktura s poměrným obsahem ternárních fází $\text{FeSiAl}_3 + \text{FeSiAl}_5 + \text{Fe}_2\text{SiAl}_8$ a místy $+ \text{Fe}_2\text{SiAl}_4$. Chemickému složení přechodové vrstvy pak odpovídá nejbližší fáze FeSiAl_5 a v některých případech struktura s proměnným podílem fází $\text{FeSiAl}_5 + \text{Fe}_2\text{SiAl}_8$ nebo $\text{FeSiAl}_5 + \text{Si}$. Šiman dále uvádí, že prostor mezi destičkovými krystaly a lupínky grafitu v přechodové vrstvě je vyplněn tuhým roztokem α -Al, případně binárním eutektikem Al-Si či ternárním eutektikem Al-Fe-Si. Kromě toho jsou zde popsány ojediněle se vyskytující struktury AlFeSiCu a AlFeSiCuNi s hmotnostním obsahem Cu až 2,75 % při hmotnostním obsahu Cu v lázni 0,095 hmotnostních %.

Zmíněné fáze na bázi Fe-Si-Al se ve struktuře vyskytují v podobě dlouhých destičkovitých krystalů nebo pravidelných polyedrických krystalů. Tento fakt spolu s existencí grafitových lamel představuje existenci poměrně husté koncentrace vrubů, což způsobuje podstatné zhoršení mechanických vlastností vrstev, vzniklých v oblasti interakce "kokila-tavenina". Z toho vyplývá i podstata vzniku trhlin v daných oblastech, dále se šířících i do základního materiálu. Trhlina vzniká

v křehkých ternárních fázích a v grafitových lupíncích. V lupíncích grafitu se trhlina šíří od středu, ve kterém je pevnost v důsledku jeho největší tloušťky nejnižší, do jejich zúžených konců, aby po překonání můstku, tvořeného okolním materiálem, přešla na další grafitovou lamelu.

V závěru práce /11/ je uvedeno, že různá doba máčení v oblasti 7 až 12 minut nemá podstatný vliv na růst difúzní vrstvy, která má tloušťku od 13 do 16 μm , ale má výrazný vliv na růst vrstvy přechodové.

2.6. Vliv jednotlivých prvků na tvorbu nálepů

V následující kapitole budou uvedeny vlivy uhlíku, křemíku a železa na tvorbu a růst nálepů při interakci "základní materiál-tavenina hliníku" a jeho slitin.

2.6.1 Vliv uhlíku na tvorbu a růst nálepů

Uhlík má negativní vliv na mechanické vlastnosti, a to jak u ocelí, tak u šedé litiny /2/, /4/, /9/. Jeho zvýšený obsah má za následek zvýšení hloubky vznikajících trhlin. Tento fakt je u šedé litiny umocněn existencí lupínkového grafitu, kterým se trhliny přes můstky mezi lamelami poměrně snadno šíří.

Kromě těchto jednoznačně negativních vlivů má uhlík vliv také na rychlost růstu nálepů. Práce /10/ uvádí, že uhlík při interakci železné slitiny a taveniny hliníku brzdí růst nálepů. Rovněž je potvrzeno, že uhlík ve formě grafitových lamel zůstává zachován a nerozpouští se při odtavování základního materiálu

při jeho interakci s hliníkovými slitinami. Označuje tak původní hranice základního materiálu.

Literatura /1/, /6/, /10/ rovněž popisuje existenci tzv. "uhlíkového valu", ohraničujícího hranice přechodové vrstvy při interakci oceli s taveninou hliníku. Nebyl však zaznamenán popis podobného jevu při interakci "litina-tavenina hliníku", a proto se otázkou vzniku "uhlíkového valu" tato práce nebude zabývat.

Otázka vzniku komplexních karbidů a jejich vlivu na mechanické vlastnosti základního materiálu ve spojení s nálepy je popsána v kap. 2.4.2.2.

2.6.2 Vliv křemíku na tvorbu a růst nálepů

Křemík se ve vrstvách, vzniklých interakcí siluminu se základním materiálem vyskytuje v podobě čisté jen zřídka, spíše se vyskytuje v ternárních fázích systému Fe-Al-Si.

Přítomnost křemíku v základním materiálu má příznivý vliv /4/, /3/. Křemík v základním materiálu zvyšuje jeho žáruvzdornost a snižuje vliv nárůstu obsahu uhlíku, čímž eliminuje jeho nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti.

Obsah Si v tavenině hliníku má příznivý brzdící účinek na růst nálepů /10/. Kromě těchto příznivých vlastností je však faktem, že křemík je obsažen v komplexních fázích spolu s Fe a Al, které jsou křehké a mají nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti nálepů, kterých jsou strukturními složkami.

2.6.3 Vliv železa, obsaženého v tavenině, na tvorbu a růst nálepů

Železo jako prvek je nejvíce procentuálně zastoupeným prvkem v základním materiálu. Kromě toho se však vyskytuje v určitém malém podílu i v tavenině slitin hliníku. Dostává se do ní jednak při výrobě, jednak při samotném tavení vsázky, při pobytu v udržovací peci, cestou do formy kanály tlakového licího stroje i přímo při zatečení do formy. Při všech těchto procesech dochází k obohacování taveniny železem. Železo je v taveninách hliníku rozpustné zhruba do 2 % při teplotě kolem 700°C. Pro vzájemné působení železa a slitiny Al-Si však bohužel platí, že dosud nebyl vypracován ternární diagram Fe-Al-Si /7/.

Železo přechází difúzními pochody do taveniny, což se po delší době ponoření projevuje i značným úbytkem základního materiálu na bázi Fe.

Tento proces je příčinou toho, že difúzní vrstva na povrchu základního materiálu neroste neomezeně, ale prodělává neustálý cyklus růstu a ubývání v průběhu ponoření /2/.

Je faktem, že tavenina hliníku pojímá železo nejenom do svého nasycení, tedy asi do 2 atomárních % obsahu Fe, ale i po nasycení a přeměňuje jej, respektive tvoří s ním \ominus fázi /2/. Při zchlazení železem nasycené i nenasyčené taveniny hliníku dochází k dalšímu vzniku \ominus fáze. To zn., že v důsledku nerozpustnosti Fe v Al za normální teploty, tedy v tuhém stavu, je vzniklá struktura tvořena hliníkem a \ominus fází.

Danou problematiku je tedy možno rozdělit na dvě základní části:

- a) obohacování taveniny hliníku železem do jejího nasycení
- b) obohacování taveniny hliníku železem po jejím nasycení

Zmíněnou problematiku řeší práce /2/.

2.6.3.1 Obohacování taveniny železem do jejího nasycení

Byla zjištěna závislost úbytku železa ze základního materiálu na obsahu uhlíku. Vzorky s malým obsahem uhlíku vykazují větší úbytek, než vzorky s velkým obsahem uhlíku. Je však nutno podotknout, že materiálem vzorků byla ocel, a to znamená, že vzhledem k zaměření této diplomové práce na šedou litinu bude tato sledovat pouze problematiku přenosu železa ze základního materiálu do taveniny, neboť uvedená problematika je společná jak otázce oceli, tak šedé litině.

Práce /2/ uvádí základní rovnici, popisující závislosti rychlosti obohacování taveniny hliníku železem:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{k_1 \cdot S}{V} \cdot (C_s - C)$$

kde $\frac{\partial C}{\partial t}$	rychlost obohacování železem
s	povrch vzorku
V	objem taveniny
C_s	maximální možná koncentrace železa v tavenině
C	okamžitá koncentrace železa v tavenině
k_1	rychlostní konstanta

Protože rychlost sycení taveniny železem je dána difúzí atomů železa přes stálou vrstvu hraniční kapaliny, je možné rychlostní konstantu k_1 stanovit pomocí difúzního koeficientu D železa v tavenině a pomocí tloušťky vrstvy hraniční kapaliny :

$$k_1 = \frac{D}{\delta}$$

Autoři dále uvádějí, že pomocí transmisního elektronového mikroskopu zjistili neustálý proces tvorby a odlepování vrstviček fáze Θ na povrchu základního materiálu. Je tedy zřejmé, že obohacování taveniny neprobíhalo pouze difúzí, ale celými bloky fáze Θ . Z toho tedy vyplývá, že konstanta k_1 není pouze funkcí D a δ , ale v praxi je do ní nutno zahrnout i jev odlepování celých hraničních bloků. Faktem však je, že práce se zabývá pouze otázkou interakce s taveninou původně čistého hliníku, takže do ní není zahrnut vliv siluminu, tedy křemíku v něm obsaženém.

2.6.3.2 Obohacování taveniny železem po jejím nasycení

Autoři /2/ ponořili vzorek oceli o hmotnosti 22,74 g do taveniny hliníku o hmotnosti 200,03 g o teplotě 793°C a ponechali jej v ní 164 hodin. Při metalografickém vyhodnocení pak zjistili ve ztuhlé fázi hliníku pouze čistý Al s jemně rozptýlenou fází Θ . Železo představovalo 5,5 hmotnostních %, což je o 1 hmotnostní % více než při koncentraci nasycení. To, že se v tavenině celý vzorek rozpustil dokazuje, že železo je transportováno do taveniny i po jejím nasycení. To je teoreticky vysvětlováno tím, že po přemístění částic fáze Θ dále od povrchu základního materiálu klesá koncentrace železa

pod koncentraci nasycení. Železo pak opět difunduje do taveniny tvoří se hraniční difúzní vrstvička, která znovu přechází do taveniny. Tento cyklus tedy vysvětluje proces rozpouštění základního materiálu na bázi železa při jeho interakci s taveninou hliníku, to zn. tehdy, když plně neplatí Fickovy zákony difúze.

2.7. Závislost tloušťky a tvaru vrstev v nálepech na čase, teplotě a rychlosti ochlazování

Z literatury /1/, /6/, /10/ vyplývá závislost tloušťky vrstev na čase a teplotě jednoznačně. Vazební vrstva roste v prvních minutách od vstupu základního materiálu do interakce s taveninou hliníku dosti strmě, poté se nárůst tloušťky těchto vrstev zpomaluje a dále je přírůstek tloušťky při delších časech malý /6/. Dále je zřejmé, že tloušťka vazebních vrstev s rostoucí teplotou znatelně roste, jak ukazuje obr. 1 /5/.

Co se týče tvaru difúzních vrstev, je tento rovněž závislý na teplotě i době ponoření. Nejrovnoměrnější vrstvy při interakci základního materiálu na bázi železa s taveninou hliníku vznikají při ponoření na dobu 5 až 10 minut. Při dobách delších, a to až 100 minut, vznikají sice vrstvy silnější, ale jejich tloušťka kolísá. Navíc při těchto časech již dochází ke značnému rozpouštění vzorků /5/.

Autoři /5/, /10/ při zkoumání vlivu rychlosti ochlazování na tvar vazební vrstvy vzorky základního materiálu po jeho vytáhnutí z taveniny podrobili ochlazování různými rychlostmi. V tab. 2 jsou uvedeny tyto rychlosti ochlazování.

Z tab. 2 tedy vyplývá, že podmínky experimentu byly v obou případech stejné, stejně jako jejich výsledky. Při nejnižších rychlostech ochlazování, činících 3,5 respektive 3,3^oC/min. bylo zjištěno, že rozhraní mezi základním materiálem a vrstvami nálepů je málo zřetelné a lze jej ze strukturního hlediska považovat za plynulé. Při zvýšení rychlosti ochlazování se stává rozhraní již zřetelným, ale stejně jako u nejnižší rychlosti ochlazování je ještě možná difúze křemíku ze siluminu přechodovou a difúzní vrstvou až k rozhraní šedé litiny. Při nejvyšší dosažené rychlosti ochlazování je rozhraní vazební vrstvy a siluminu ostré a zřetelné, z čehož tedy vyplývá, že velká rychlost ochlazování neumožňuje vznik plynulého přechodu mezi vazební vrstvou a siluminovou slitinou.