

Nekonvenční slitiny Al

Bc. Martin Šturma
Vedoucí práce: Ing. Barbora Bryksí Stunová

Klíčová slova

slitiny hliníku, magsimal, beryllium, lithium, skandium, semi-solid casting, rheocasting

Abstrakt

Hliník, po zvládnutí průmyslové výroby na sklonku 19. století a po vývoji jeho slitin ve 20. století, našel široké uplatnění napříč průmyslovým spektrem a výrobky z hliníku jsou běžnou součástí našich životů. Ve slévárenství se osvědčilo několik typů slitin Al dle hlavního přísadového prvku a jejich podskupin, lišících se dalšími přísadovými prvky a jejich obsahy. Každá z těchto slitin má svoje uplatnění v konkrétních aplikacích při úměrných nákladech. Nicméně běžné slévárenské slitiny Al jen těžko v určitých případech konkurují slitinám tvářeným či např. kompozitním materiálům či plastům a obtížně pronikají do specifických oblastí.

Současná světová produkce a spotřeba primárního hliníku je kolem 22 – 24 milionů tun za rok a tato světová výroba hliníku prudce stoupá. Jen samotná Čína uvádí, že její výroba primárního hliníku bude v roce 2011 vyšší než 15 milionů tun. [1]

Tato práce si klade za cíl zmapovat některé typy nekonvenčních slitin hliníku, které mají vyšší užité vlastnosti a mohou tak proniknout do aplikačních oblastí, kde se využije operace lití k vytvoření potřebných tvarů, kde se však běžné slitiny vzhledem k nedostatečným vlastnostem neprosadí.

1. PŘEHLED VYBRANÝCH NEKONVENČNÍCH SLITIN

Jak již bylo uvedeno, nekonvenční slitiny Al jsou vyvíjeny z několika důvodů. Jako první lze uvést slitiny, které budou svými vlastnostmi konkurovat slitinám tvářeným s využitím možnosti odlití požadovaného tvaru v jedné operaci (ev. následně svařit) namísto tváření a svařování dílu v mnoha náročných operacích. Zde se v posledních letech nejvíce hovoří o slitinách s vysokou tažností (až přes 20 %) aplikovaných ve strukturních dílech automobilů. Další specifickou oblastí aplikace nekonvenčních slitin jsou odlitky pro použití za vyšších teplot, které oproti konvenčním slitinám odolávají vyšším teplotám při zachování pevnostních vlastností. Toho se dosahuje zejména chemickým složením, např. přidávkou Ni, Mn nebo Ti u slitin AlCu, AlZn a eutektických či nadeutektických slitin AlSi. Nepříznivým aspektem může v tomto případě být zhoršená slévateľnost. Zajímavým oborem je kosmický průmysl, letectví či sportovní motorismus, kde nalézají uplatnění slitiny Al se sníženou hustotou zejména kombinací hliníku s lithiem či berylliem. Tyto slitiny se svojí hustotou blíží slitinám hořčíku, mají ovšem výborné mechanické vlastnosti, zejména modul pružnosti.

Specifickým nekonvenčním oborem je odlévání v semisolidním stavu, kdy se u konvenčních slitin dosahuje výrazně příznivější morfologie struktury, eliminace typických vad lité struktury a tím výrazně vyšších hodnot mechanických vlastností. Tento způsob zpracování je možné použít i pro ne zcela konvenční slitiny AlSi lité pod tlakem, zejména pro nadeutektické slitiny AlSi, u kterých není primární křemík rovnoměrně rozložen a tím pádem zhoršuje mechanické vlastnosti a degraduje výhody nadeutektického složení.

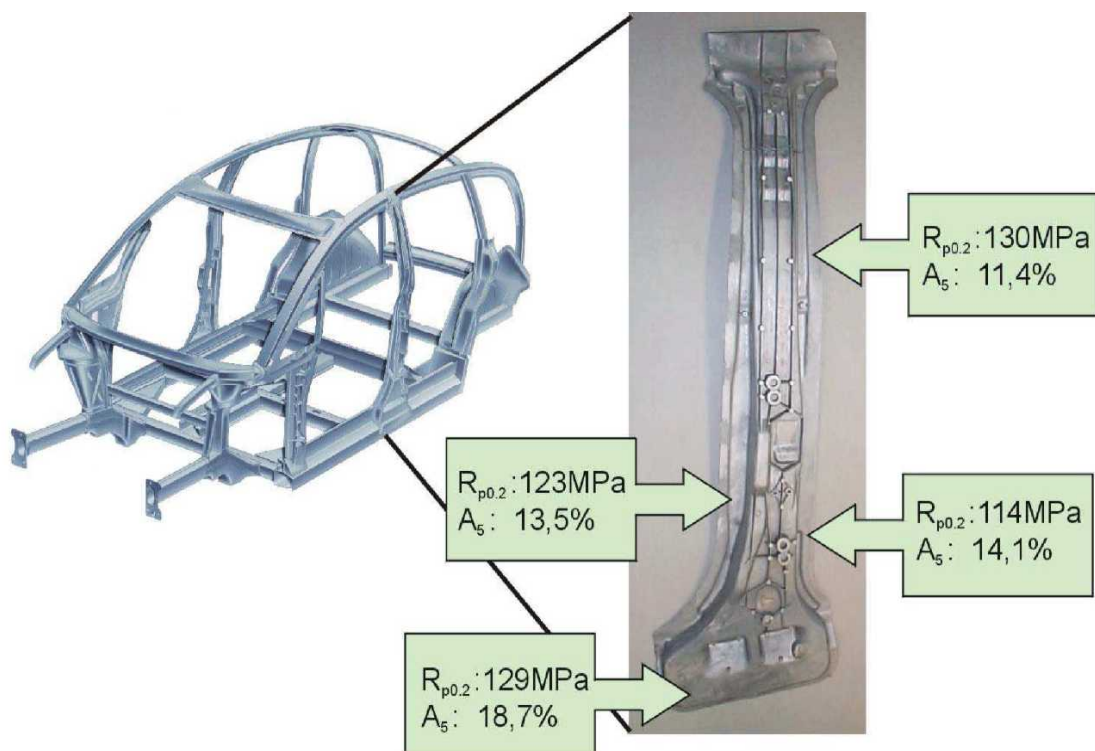
1.1 Slitiny se zvýšenou tažností

Nejčastěji na odlitky používané slitiny Al, tedy slitiny AlSi, dosahují v litém stavu nízkých hodnot tažnosti, řádově v desetinách až jednotkách procent. Metalurgickým zpracováním, například modifikací, lze tažnost zvýšit až mnohonásobně na hodnoty blízké 10 %. Do určité míry lze tažnost ovlivnit také tepelným zpracováním.

U slitin AlCu je tažnost až dvojnásobně vyšší než u AlSi, u slitin AlMg obdobně. Slitiny AlZn dosahují tažností okolo 5 %. Přesto jsou to hodnoty, které nemohou tvářeným slitinám konkurovat. To vedlo k vývoji speciálních slitin Al s vysokou tažností v litém stavu, či po tepelném zpracování. Typickým zástupcem těchto slitin jsou slitiny s obchodním názvem Magsimal. Jsou to slitiny primárně určené pro konstrukční díly automobilů, jako jsou například rámy dveří, B-sloupky či závěsy kol vyrobené technologií lití pod tlakem. Typickými zástupci jsou slitiny Magsimal 59, Magsimal 33, Magsimal 25 a Magsimal 22 (chemické složení a mechanické vlastnosti v tabulce 1). Všechny slitiny Magsimal se vyznačují vynikající tažností, která je řádově vyšší v porovnání s klasickými litými slitinami hliníku. Výborných mechanických vlastností a tažnosti se zde dosáhlo vhodným chemickým složením jednotlivých slitin. Mezi další klady slitin Magsimal patří vysoká pevnost, vysoká odolnost proti tepelným šokům, velmi dobrá svařitelnost, velmi dobrá schopnost leštění a vynikající odolnost proti korozi. [2]

Tab. č.1 Mechanické vlastnosti slitin Magsimal [2]

Slitina	Jmenovité složení	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	A [%]
Magsimal 22	AlMg3MnCo	206	124	18
Magsimal 25	AlMn1MgCo	210	120	19
Magsimal 33	AlMg5Si3Mn	213	124	17
Magsimal 59	AlMg5Si2Mn	215	123	20



Obr. 1 Příklad použití slitiny Magsimal 25 ve strukturních dílech automobilu a naměřené hodnoty mechanických vlastností [2]



Obr. 2, 3 Opěradlo a rám okna Audi A4 – Magsimal 33 [2]

Zajímavé z hlediska vlastností, zejména tažnosti, jsou také slitiny s obchodním názvem Silafont. Tyto slitiny mají složení odpovídající normalizovaným slitinám, nicméně čistotou surovin a přísným dodržováním metalurgického postupu v hutním provozu dosahují oproti konvenčním slitinám vysokých hodnot mechanických vlastností. Z hlediska tažnosti jsou nejzajímavější slitiny Silafont 13, Silafont 14 a Silafont 20. Silafont 13 (AlSi 12) dosahuje při lití do písku tažnost až 15 %, při lití do kovové formy až 18 % při mezi pevnosti až 240 MPa. Silafont 14 (AlSi 12 s vyšším obsahem manganu a železa) je určena pro tlakové lití. Silafont 20 (AlSi11) dosahuje při lití do písku tažnost až 4 %, ovšem při lití do kovové formy až 16 % při mezi pevnosti až 230 MPa. Slitina Silafont 20 je díky obsahu hořčíku (0,1 - 0,45 %) vytvrditelná, čímž za mírného poklesu tažnosti lze dosáhnout pevnosti až 350 MPa. [3]

1.2 Slitiny s nižší hustotou

Přestože již nejpoužívanější slitiny Al, tedy slitiny AlSi, mají oproti čistému hliníku či slitinám AlCu nižší hustotu, ubíral se vývoj nekonvenčních slitin i cestou snižování hustoty a tím snižování hmotnosti odlitků při zachování či dokonce zlepšení užitečných vlastností. Při pohledu do periodické tabulky prvků je zřejmé, že je nutné sáhnout k lehčím prvkům, z nichž připadají v úvahu hořčík, beryllium a lithium. To s sebou ovšem přináší technologická úskalí, neboť tyto prvky jsou neušlechtilé a velmi reaktivní. Slitiny AlMg nepovažujeme za zcela nekonvenční, našly své uplatnění na trhu (např. v dekorativních předmětech či pro námořní aplikace), ovšem vzhledem ke špatným slévarenským vlastnostem nejsou příliš rozšířené. Zajímavé jsou slitiny AlBe, které se objevily v motorsportu (Formule 1), jakožto slitiny s výbornými mechanickými vlastnostmi. Oproti konvenčním slitinám mají až třikrát vyšší modul pružnosti, jsou stabilnější, mají až desetkrát lepší koeficient tlumení rázů a nižší koeficient tepelné roztažnosti při hustotě $2,19 \text{ g/cm}^3$. Přesto, že za běžných teplot okolí Be nereaguje s kyslíkem, při zvýšených teplotách je oxidace výrazná. Dalším úskalím je toxicita Be. Extrémně toxické jsou jeho soli, samotný kov je také toxický. Při zpracování je problematická zejména manipulace s prachovými částicemi. Tato fakta zabránila většímu rozšíření slitin AlBe a omezují i jejich stávající použití na díly sportovních automobilů či motorek. [4][5]

Tab. č.2 Mechanické vlastnosti vybraných slitin AlBe [4]

	Beralcast 363 (25 °C)	Beralcast 191 (25 °C)
Hustota (g/cm^3)	2,19	2,19
Pružnost v tahu (GPa)	206,8	206,8
Pevnost v tahu (MPa)	289,6	196,5
Mez kluzu (MPa)	213,6	37,9
Tažnost (%)	4	2

Dalším prvkem, který lze použít ke snížení hustoty slitin hliníku je lithium s hustotou $0,534 \text{ g/cm}^3$. Každé hmotnostní procento lithia snižuje hustotu slitiny přibližně o 3% a zvyšuje modul pružnosti asi o 5 - 6 %. Především letecký a kosmický průmysl požaduje již od počátku slitiny s co nejnižší hustotou. Později se také začalo využívat těchto slitin pro výrobu nádrží paliva v raketovém průmyslu. Mezi neznámější slitiny druhé generace patří slitiny s označením dle ASTM, 2090, 2091 a 8090 [6].

Tab.3 Obsahy prvků u vybraných slitin Al - Li (hm. procenta) [6]

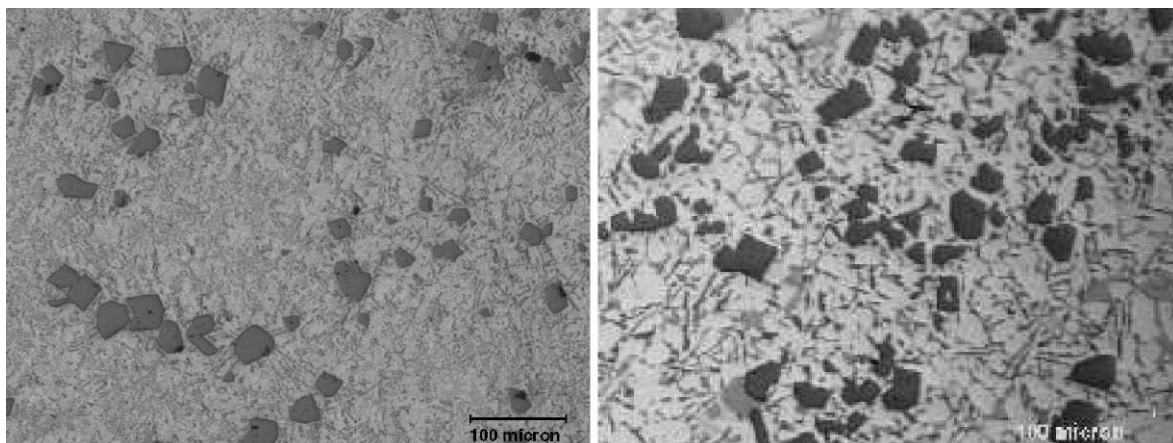
Označení slitiny	Cu	Li	Zr	Mg	Ag	Al
2090	2,7	2,2	0,12			zbytek
2091	2,1	2	0,11			zbytek
8090	1,3	2,45	0,12	0,95		zbytek
Weldalite 49	5,4	1,3	0,14	0,4	0,4	zbytek
CP 276	2,7	2,2	0,12	0,5		zbytek

1.3 Slitiny pro semisolidní zpracování

Semisolidní zpracování (odlévání) je technologie tlakového lití, kdy je kov do dutiny formy vstřikován v polotuhém stavu, tedy mezi teplotou likvidu a solidu. Obecně lze tyto technologie rozdělit do dvou základních skupin, na thixocasting a rheocasting. U thixocastingu slévárna pracuje s polotovarem z hutí předem připraveným k semisolidnímu zpracování, vyrobeným práškovou metalurgií (tyče, granule), což s sebou přináší vyšší náklady na vstupní materiál, vratný materiál nelze v rámci slévárny přetavovat. Oproti tomu rheocasting spočívá ve speciálním vybavení slévárny, která si polotovar pro vstřikování (slurry) v semisolidním stavu připraví sama z konvenčních slitin standardním způsobem v běžném tavicím agregátu. Do procesu tak vstupují investiční náklady na pořízení speciálního zařízení. Vratný materiál je u rheocastingu možné přetavovat a recyklovat v rámci slévárny. V zásadě je u rheocastingu několik přístupů k přípravě polotovaru: indukční/elektromagnetický ohřev (chlazení) taveniny, vibrace nebo míchání. U všech přístupů jde o to dostat taveninu do oblasti dvoufázového pásma a docílit koexistence pevného a kapalného skupenství materiálu v určitém poměru, který může být rozdílný. Například u technologie SEED (Swirled Enthalpy Equilibration Device), využívajícího vibrací a odebrání přebytečné tekuté fáze, je podíl tuhé fáze ve slurry 30 - 45 %. Polotovar má konzistenci pasty a drží tvar, jeho rheologické vlastnosti jsou však dány tekutou složkou a proto bez problémů vyplní dutinu formy včetně tenkostěnných detailů. Oproti tomu např. technologie SSR (Semi Solid Rheocasting), která k přípravě polotovaru využívá míchání taveniny grafitovou tyčí, dosahuje podílu tuhé fáze pouze kolem 15 %. S materiálem se tedy manipuluje jako s taveninou, která v sobě obsahuje krystalizační zárodky, jejichž efekt se projeví i u tak vysokých rychlostí tuhnutí, jaké panují při technologii tlakového lití [7].

Z výše uvedeného je zřejmé, že slitiny odlévané v semisolidním stavu musí mít výrazné dvoufázové pásmo, aby mohly po určitou dobu manipulace zachovat semisolidní stav. Z konvenčních slitin Al je typickým příkladem slitina AlSi7Mg, dále to jsou pak např. slitiny AlCu4Mg a AlZn6Mg. U siluminů tedy dominují slitiny s podeutektickým složením. V poslední době se ovšem rozšiřuje použití nadeutektických slitin, které poskytují vynikající vlastnosti, zejména vysokou odolnost proti opotřebení, malou tepelnou roztažnost a vysokou pevnost. Díky těmto vlastnostem jsou velmi vhodné pro použití na odlitky hlav válců, vložek válců, krytů převodovek, brzdových válců atd. Klasickým tlakovým litím je sice možné omezit růst a tím velikost zrn primárního křemíku, ovšem nelze zaručit jeho rovnoměrnou distribuci v rámci struktury. U technologie semisolid je možné cíleným mícháním taveniny dosáhnout homogenizace a tím předurčit rovnoměrnost struktury. Nadeutektické slitiny mají při semisolidním zpracování nižší podíly tuhé fáze. Tzv. difúzního tuhnutí, kterého je u přípravy polotovaru žádoucí dosáhnout, se docílí také metalurgickými úkony, jako je např. přidávání prášku slitiny do taveniny či míchání dvou tavenin s různým obsahem křemíku. [2] [8]

2. ZKUŠENOSTI SE SLITINOU PRO POUŽITÍ ZA VYŠŠÍCH TEPLOT



Obr. 4, 5 Struktura nadeutektického siluminů litého pod tlakem (nerovnoměrné rozmístění prim. krystalů křemíku) a struktura nadeutektického siluminu vyrobeného metodou SSM, mícháním prášku a taveniny [3]

Speciální skupinu slitin Al tvoří slitiny pro použití za vyšších teplot. U slitin AlSi se jedná zejména o slitiny nadeutektické - typickým příkladem je komplexní pístová slitina AlSi12CuNiMg, odlévaná především technologií gravitačního či sklopného lití do kokil. S touto slitinou je příbuzná slitina Silafont 70 (AlSi12CuNiMg), která, stejně jako ostatní slitiny z rodiny Silafont vykazuje díky kontilitě a čistotě surovin lepších užitných vlastností. Z dalších slitin odolávajících vyšším teplotám by se daly jmenovat nekonvenční slitiny typu AlZn. [9]

3. Experimentální část

V rámci diplomové práce byly otestovány dvě slitiny hliníku, první o složení AlZn10Si8Mg. Tato slitina může být odlévána jak tlakovým způsobem tak i do pískových forem a je velice dobře lešitelná. Nízký obsah železa (0,15 %) má příznivý vliv na mechanické vlastnosti. Slitina byla podrobena přetavení z housky a byly z ní odlity zkušební vzorky pro zkoušku tahem do bentonitové směsi. Teplota lití byla 730 °C.

Bylo provedeno odlití 6 vzorků zkušebních tyček z materiálu AlZn10Si8Mg do bentonitové směsi a jejich následné přetržení. Z jednotlivých hodnot sil potřebných k přetržení jednotlivých tyček byla určena tažnost materiálu a mez pevnosti v tahu.

Tab. Naměřené hodnoty

	Lo (mm)	L1 (mm)	F (kN)	A (%)	Rm (MPa)
Vzorek č.1	50	50,3	16,5	0,6	210
Vzorek č.2	50	50,6	17,7	1,2	225
Vzorek č.3	50	50,6	14,5	1,2	185
Vzorek č.4	50	50,5	13	1	165
Vzorek č.5	50	51	18	2	230
Vzorek č.6	50	50,5	18,3	1	231
Σ		50,58	16,3	1,16	208

Pracovní podmínky:

$$v = 15 \text{ mm/min-1}$$

$$\text{rozsah stroje} = 0 - 2 \text{ t}$$

Licí teplota: 728 ° C

Příklad výpočtu pro vzorek č. 1

$$A = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \cdot 100 = \frac{50,3 - 50}{50} \cdot 100 = \frac{0,3}{50} \cdot 100 = 0,6 \% \quad (1)$$

$$Rm = \frac{F}{\pi d_0^2 / 4} = \frac{16500}{78,5} = 210 \text{ MPa} \quad (2)$$

Naměřené hodnoty materiál: **AlCu5Ni1,5MnTi**

Dále byla otestována nenormalizovaná slitina o složení AlCu5Ni1,5MnTi. Slitina je určena pro odlitky dílů ventilační techniky v tunelech s požadavkem na funkčnost i při vypuknutí požáru. Tyto podmínky jsou definované teplotou, časem a procentuální mírou zachovaných vlastností. Slitina byla podrobena přetavení z housky a byly z ní odlity zkušební vzorky pro zkoušku tahem do bentonitové směsi. Teplota lití byla 730 °C. Zkouška tahem proběhla zatím za teploty okolí.

Bylo provedeno odlití 7 vzorků zkušebních tyček a jejich následné přetržení. Z jednotlivých hodnot sil potřebných k přetržení jednotlivých tyček byla určena tažnost materiálu a mez pevnosti v tahu.

Tab. Naměřené hodnoty

	Lo (mm)	L1 (mm)	F (kN)	A (%)	Rm (MPa)
Vzorek č.1	50	52,2	19,7	4,4	251
Vzorek č.2	50	51,9	17,7	3,8	225
Vzorek č.3	50	52	17,4	4	221
Vzorek č.4	50	51,8	17,7	3,6	225
Vzorek č.5	50	51,8	18,3	3,6	233
Vzorek č.6	50	51,7	17,6	3,4	224
Vzorek č.7	50	51,9	18	3,8	230
Σ		51,9	18	3,8	230

Pracovní podmínky:

$$v = 15 \text{ mm/min-1}$$

$$\text{rozsah stroje} = 0 - 2 \text{ t}$$

Licí teplota: 730 °C

Příklad výpočtu pro vzorek č. 1

$$A = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \cdot 100 = \frac{52,2 - 50}{50} \cdot 100 = \frac{2,2}{50} \cdot 100 = 4,4 \quad (3)$$

$$Rm = \frac{F}{\pi d_0^2 / 4} = \frac{19700}{78,5} = 251 \text{ MPa} \quad (4)$$

Závěr:

Byly proměřeny mechanické vlastnosti dvou slitin hliníku: AlZn10Si8Mg a AlCu5Ni1,5MnTi. Z výsledků vyplývá, že slitina AlZn10Si8Mg má menší hodnoty meze pevnosti v tahu a tažnosti než slitina AlCu5Ni1,5MnTi.

AlZn10Si8Mg	$\sum Rm = 208MPa$	A = 1,16 %
--------------------	--------------------	-------------------

AlCu5Ni1,5MnTi	$\sum Rm = 230MPa$	A = 3,8 %
-----------------------	--------------------	------------------

Dále jsou plánovány experimenty se slitinou AlCu5Ni1,5MnTi za vyšších teplot (až 350°C).

Tento příspěvek vzniknul za podpory grantu SGS OHK2-038/10 Výzkum vlivu technologických procesů na zpracovatelnost perspektivních neželezných materiálů.

Použitá literatura:

- [1] Doc. Ing. Jaromír Roučka CSc., *Metalurgie neželezných slitin*. Brno : CERM, 2004
- [2] KRUG, P., KOCH, H., KLOS, R. Magsimal-25 - A new High-Ductility Die Casting Alloy for Structural Parts in Automotive Industry. [cit. 2010-11-9]. Dostupný z www: <http://www.dgm.de/download/tg/523/523_0784.pdf> .
- [3] *Sag.at : Materials group* [online]. 2010 [cit. 2010-10-04]. Dostupné z WWW: <http://www.sag.at/fileadmin/downloads/Silafont13_englisch.pdf>.
- [4] Castable Beryllium-Aluminum Alloys . *TA Program* [online]. 18.5.1998, 1998, [cit. 2011-01-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.mdatechnology.net/techprofile.aspx?id=403>>.
- [5] Aluminium Beryllium. *F1 Technical* ,7.12.2009, 2009, 2, [cit. 2011-03-18]. Dostupný z WWW: <<http://x-o.blog.cz/0912/aluminium-beryllium>>.
- [6] PRZECZEK, JAN . *NOVÉ SLITINY HLINÍKU V KONSTRUKCI LETADEL*. Brno, 2008. 46 s. Bakalářská práce. VUT - Brno.
- [7] DOUTRE, D., LANGLAIS, J., ROY, S. The SEED Process for Semi-Solid Forming. [cit. 2011-2-8]. Dostupný z www: <[http://www.ingot.alcan.com/ingot/AlcanAluIngot.nsf/02da4814888991a785256a48000254cc/e89904699ed30c64852570070059f18b/\\$FILE/SEED%202.pdf](http://www.ingot.alcan.com/ingot/AlcanAluIngot.nsf/02da4814888991a785256a48000254cc/e89904699ed30c64852570070059f18b/$FILE/SEED%202.pdf)>.
- [8] SAHA, D., APELIAN, D., DASGUPTA R. SSM Processing of Hypereutectic Al-Si Alloys - an Overview. *AFS Transactions*, Vol. 112, 2004, str. 04-057.
- [9] A.LEE, Jonathan. *CAST ALUMINUM ALLOY FOR HIGH TEMPERATURE : Automotive Alloys 2003*. Huntsville : [s.n.], 2003. 7 s.