

RYCHLÉ CHLAZENÍ KOVŮ – VÝZNAM, TECHNOLOGIE A VYUŽITÍ

**DALIBOR VOJTĚCH, BARBORA BÁRTOVÁ,
JAN VERNER a JAN ŠERÁK**

*Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
dalibor.vojtech@vscht.cz*

Došlo 14.2.03, přepracováno 20.11.03, přijato 15.1.04.

Klíčová slova: rychlé chlazení, prášková metalurgie, slitiny hliníku, rovinné lití, atomizace tavenin, nanokrystalická struktura, amorfni struktura

Obsah

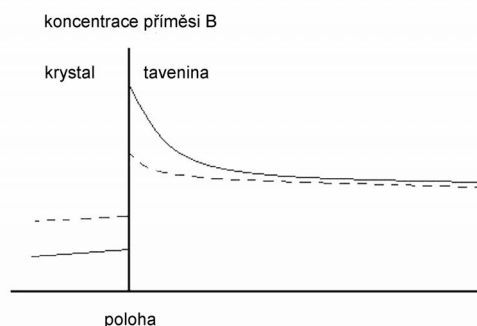
1. Struktura a vlastnosti rychle ztuhlých slitin
2. Významné průmyslové technologie rychlého chlazení
3. Popis zařízení pro chlazení metodou rovinného lití
4. Závěr

1. Struktura a vlastnosti rychle ztuhlých slitin

Výzkum systematicky zaměřený na strukturu a vlastnosti slitin připravených rychlým ztuhnutím z kapalného stavu započal již v 60. letech 20. století. Stimulem byly práce Pola Duweze, který zjistil, že při prudkém nárazu drobných kapek roztavených kovů na chladný substrát dochází k jejich velmi rychlému ztuhnutí a že takto připravené slitiny se vyznačují řadou nových strukturních vlastností, které do té doby nebyly pozorovány¹.

Pokud ochlazujeme roztavenou slitinu dostatečnou rychlostí, dosáhneme stavu vysokého podchlazení taveniny pod teplotu likvidu. Za těchto podmínek tavenina tuhne vysokou rychlostí a vzniklý metastabilní stav slitiny je charakterizován:

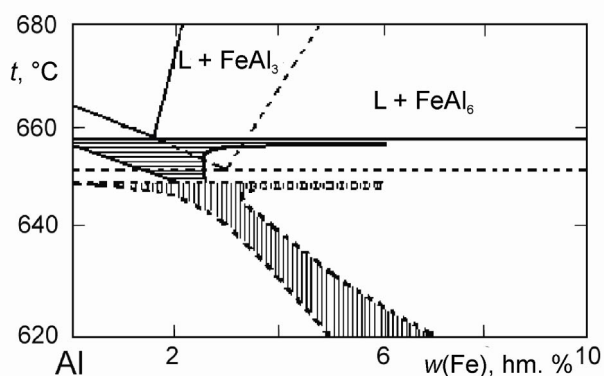
1. Tvorbou metastabilních nanokrystalických, nanokvazi-kystalických nebo amorfních fází. Disperzita fází je jednoznačně pozitivní s ohledem na dosahované vysoké hodnoty mechanických vlastností zkompatizovaných slitin.
2. Tvorbou metastabilních tuhých roztoků přesycených legujícími prvky. Pomalý rozpad přesyceného tuhého roztoku, ke kterému dochází při zvýšených teplotách, může vést k precipitačnímu vytvrzení.
3. Potlačení mikrosegregace a vznikem homogennější dendritické nebo buněčné mikrostruktury.
4. Změnou mechanismu krystalizace např. z nadeutektického na podeutektický, která vede k tvorbě relativně plastického tuhého roztoku namísto tvrdých primárních intermetalických fází.



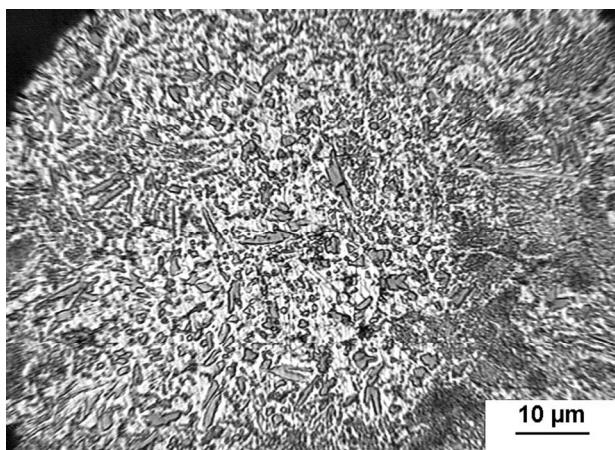
Obr. 1. **Koncentrační profily legujícího prvku B v okolí rozhraní rostoucí krystal/tavenina v podmínkách nízkých (plně čáry) a vysokých (přerušované čáry) rychlostí krystalizace (směr růstu zleva doprava)**

K tvorbě přesycených tuhých roztoků a k omezení mikrosegregace dochází v důsledku jevu nazývaného „solute trapping“^{2,3}. Tento jev se vyskytuje při vysokých růstových rychlostech krystalů a je schématicky popsán na obr. 1. Plně čáry znázorňují profily koncentrace legujícího prvku v okolí rozhraní rostoucí krystal/tavenina v podmínkách lokální termodynamické rovnováhy. Těmto podmínkám se systémy blíží při relativně nízkých rychlostech krystalizace, které jsou obvykle dosahovány v průmyslových slévárenských procesech. Obsah legujícího prvku v tavenině a v tuhém roztoku na jejich rozhraní odpovídá bodům na křivkách likvidu a solidu při dané teplotě. Přerušované čáry na obr. 1 znázorňují koncentrační profily v podmínkách vysoké rychlosti krystalizace. Složení kapalné a tuhé fáze na rozhraní se vzájemně přibližují, a to díky omezené rychlosti vytěšňování legujícího prvku z rostoucího krystalu do taveniny. Výsledkem je zvýšená koncentrace legujícího prvku a jeho snížený koncentrační gradient v tuhém roztoku. V extrémním případě se obě koncentrace na rozhraní sobě rovnají a vzniká mikrostruktura bez mikrosegregace.

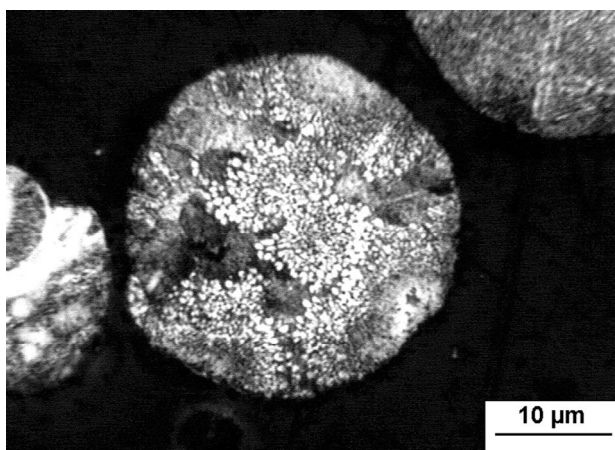
Změna mechanismu krystalizace slitiny je významná z hlediska jejího dalšího zpracování, neboť plasticita přesyceného tuhého roztoku umožňuje např. použití nižších teplot lisování prášku. Příčinou toho, že slitina nadeutektického složení může krystalizovat za vzniku podeutektické struktury, je existence asymetrické sdružené zóny eutektické krystalizace. Obvykle se tato asymetrická sdružená oblast vyskytuje u systémů s eutektikem skládajícím se z tuhého roztoku na bázi kovu a z intermetalické fáze. Na obr. 2 jsou ukázány sdružené oblasti stabilního ($\alpha + \text{FeAl}_3$) a metastabilního ($\alpha + \text{FeAl}_6$) eutektika v systému Al-Fe. Podle tohoto obrázku bude např. nadeutektická slitina obsahující 4 % Fe při dostatečně vysoké ochlazovací rychlosti (podchlazení) krystalizovat s podeutektickou strukturou skládající se z primárních krystalů tuhého roztoku α a eutektika $\alpha + \text{FeAl}_6$. Uvedený jev dokumentují také obr. 3 a 4, na kterých jsou ukázány mikrostruktury rychle ztuhlých částic z prášku



Obr. 2. Sdružené oblasti stabilního $\alpha + \text{FeAl}_3$ (horizontálně šrafováno) a metastabilního $\alpha + \text{FeAl}_6$ (vertikálně šrafováno) eutektika v systému Al-Fe (cit.⁴)



Obr. 3. Nadeutektická mikrostruktura částice prášku slitiny Al-Fe7Cr2Si1 z velikostní frakce 90–100 μm



Obr. 4. Podeutektická mikrostruktura částice prášku slitiny AlFe7Cr2Si1 z velikostní frakce < 45 μm

slitiny AlFe7Cr2Si1 (údaje v hmotn. %). Na obr. 3 vidíme částici z velikostní frakce 90–100 μm , jejíž mikrostruktura je díky nižší ochlazovací rychlosti nadeutektická (primární intermetalická fáze + eutektikum). Obr. 4 ukazuje mikrostrukturu částice z frakce < 45 μm . Extrémně vysoká ochlazovací rychlost této částice vedla ke změně mechanismu krystalizace z nadeutektického na podeutektický, a mikrostruktura je nyní tvořena primárním tuhým roztokem α (světlý) a velmi disperzním eutektikem (tmavé).

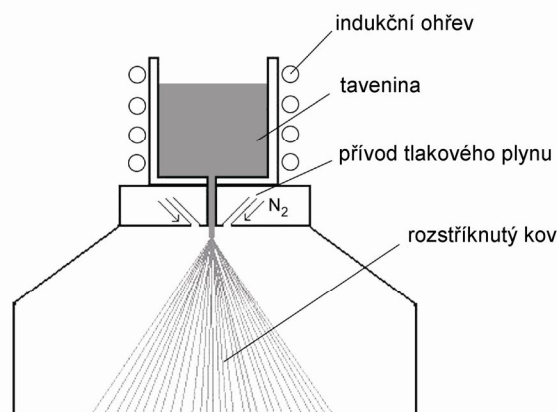
Z výše uvedených faktů plyne, že procesy rychlého tuhnutí umožňují zpracování slitin zcela nekonvenčního chemického složení, které nelze zpracovávat klasickými slévárenskými technologiemi. Takové slitiny jsou významné jak v praktických aplikacích pro náročné provozní podmínky, tak pro teoretická studia v oboru fyziky pevných látek.

2. Významné průmyslové technologie rychlého chlazení

Vysokých ochlazovacích rychlostí lze v praxi dosáhnout pomocí řady metod, z nichž však některé našly širší průmyslové uplatnění. Všechny metody mají jeden společný rys: vysokých ochlazovacích rychlostí dosahujeme pouze v relativně omezených objemech tavenin. Znamená to, že součástí technologie zpracování rychle ztuhlých slitin bývá velmi často proces jejich kompaktizace do požadovaného tvaru, např. lisování nebo extruze.

Průmyslové praxi současnosti vévodí zejména čtyři technologie rychlého chlazení kovových tavenin: 1. atomizace tavenin tlakovým médiem, 2. rovinné lití, 3. nástřík roztaveného kovu na substrát a 4. natavování tenkých povrchových vrstev¹.

Atomizace (rozstřík) tavenin tlakovým plynem (vzduch, dusík) nebo kapalinou (voda) je metoda využívaná pro výrobu kovových prášků a je tedy nedílnou součástí perspektivní technologie práškové metalurgie⁵. Proces je schématicky znázorněn na obr. 5. Proud taveniny vstupuje



Obr. 5. Schématické znázornění procesu atomizace taveniny tlakovým plynem

otvorem mezi trysky tlakového plynu a je rozstříknut na drobné kapky, které velmi rychle tuhnou. Vzniklý prášek bývá obvykle charakterizován určitým rozmezím velikostí částic, které závisí na viskozitě a povrchovém napětí výchozí taveniny a na tlaku plynu. Metoda atomizace je využívána pro výrobu širokého spektra prášků ocelí, lehkých slitin, slitin mědi, niklu atd. Pro vysoce reaktivní slitiny existují modifikace tohoto procesu. Například při výrobě prášků z titanových slitin je využívána tzv. odstředivá atomizace, při které je tavenina atomizována působením odstředivé síly. Pro získání požadovaného tvaru konkrétní součásti jsou prášky kompakťovány, k čemuž byla vyvinuta řada metod, jako je lisování a slinování, extruze, izostatické lisování za tepla (HIP) a další. V porovnání s materiály vyrobenými konvenčními metalurgickými postupy, např. kokilovým litím s následným kováním, se výrobky získané technologií práškové metalurgie vyznačují výrazně jemnější a rovnoměrnější strukturou, což v konečném důsledku vede ke znatelnému zvýšení pevnosti, houževnatosti, únavové životnosti, odolnosti proti otěru a dalších užitečných vlastností. Kromě toho prášková metalurgie umožňuje výrobu materiálů nekonvenčního složení, které nelze vyrobit běžnými metalurgickými postupy, jako jsou vysocelegované nástrojové oceli, vysokotavitelné kovy a slitiny, slitiny s řízenou porozitou, kompozity kov-uhlík atd.

Metoda rovinného lití (planar flow casting) slouží k výrobě tenkých pásek rychle ztuhlých slitin. Princip metody a popis zařízení budou podrobně popsány v kap. 3. Na tomto místě se tedy omezíme pouze na informaci o současném komerčním využití metody, které je soustředěno zejména do výroby magneticky měkkých materiálů v současné době zcela dominujících trhu s amorfními slitinami⁶. Jsou využívány např. pro výrobu jader transformátorů, snímacích hlav, měničů atd. Jedná se o rychle ztuhlé amorfni slitiny na bázi železa, niklu nebo kobaltu legované vysokými obsahy křemíku, boru, fosforu popř. uhlíku. Výhodné magnetické vlastnosti těchto slitin (nízká koerzivní síla) jsou dány jejich amorfni strukturou, která neobsahuje strukturální defekty (hranice zrn) a která způsobuje snadný pohyb stěn magnetických domén při změně orientace magnetického pole. Kromě toho je elektrická vodivost těchto materiálů výrazně nižší v porovnání s klasickými krystalickými materiály, což přispívá k významnému snížení celkových energetických ztrát.

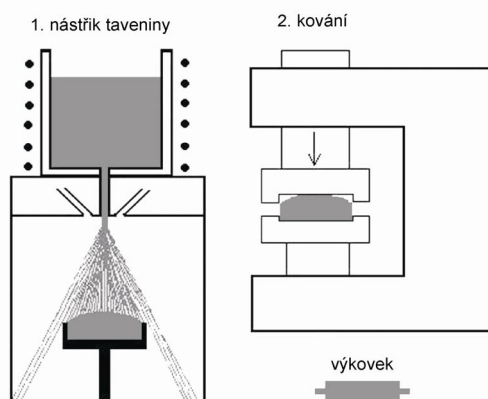
Nástříkem roztaveného kovu na vhodný substrát získáváme tuhý polotovár, který bývá obvykle dále zpracováván např. kováním nebo extruzí⁷, viz. obr. 6. Díky rychlému ztuhnutí nástříkané taveniny je výsledná struktura materiálu rovnoměrná a velmi jemná, což umožňuje zpracovávat slitiny s vysokými obsahy legujících prvků. Pokud jsou do proudy taveniny dávkována krátká vlákna, vzniká kompozitní materiál, který může být vystaven náročnějším podmínkám. Příkladem aplikace této technologie je automobilový průmysl, který ji využívá pro výrobu některých částí spalovacích motorů (písty, vložky válců atd.). Využívá přitom slitin Al-Si (až 25 % Si) vyztužených krátkými vlákny SiC s vysokou odolností proti opotřebení.

Technologie natavování tenkých povrchových vrstev

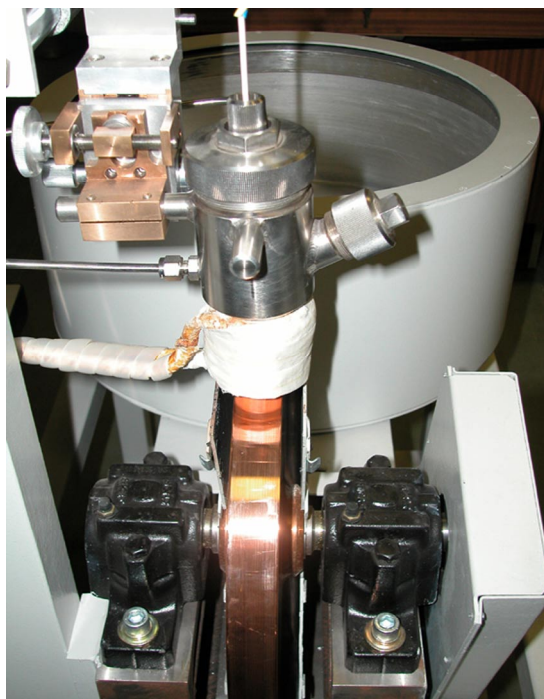
laserem nebo elektronovým paprskem modifikuje vlastnosti (tvrdost, oteruvzdornost, korozní odolnost) a případně také chemické složení povrchu (povrchové legování) již vyrobené součásti. Tím se odlišuje od výše uvedených technologií, a proto je v této práci zmíněna pouze okrajově.

3. Popis zařízení pro chlazení metodou rovinného lití

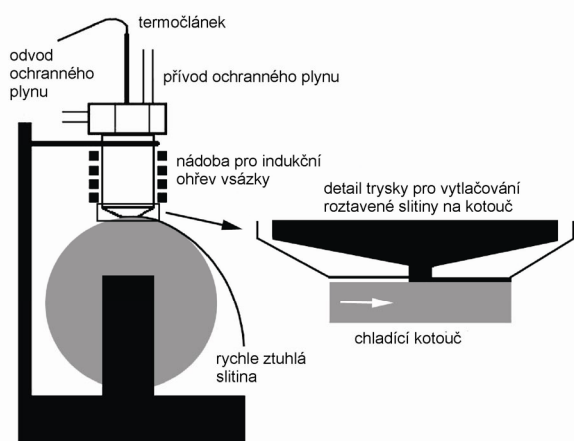
Zařízení pro chlazení metodou rovinného lití bylo zkonstruováno na Ústavu kovových materiálů a korozního



Obr. 6. Schématické znázornění technologie nástříku taveniny na substrát s následným kováním



Obr. 7. Zařízení pro rychlé chlazení kovů metodou rovinného lití zkonstruované na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoké školy chemicko-technologické v Praze



Obr. 8. Schématické znázornění metody rovinného lití (planar flow casting)

inženýrství, Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a je v současné době jediné svého druhu v ČR, viz obr. 7. Schématicky je metoda rovinného lití znázorněna na obr. 8. Zařízení bylo zkonstruováno pro rychlé chlazení zejména hliníkových slitin. Je však možno jej využít také pro jiné druhy slitin s teplotami tání do cca 1200 °C.

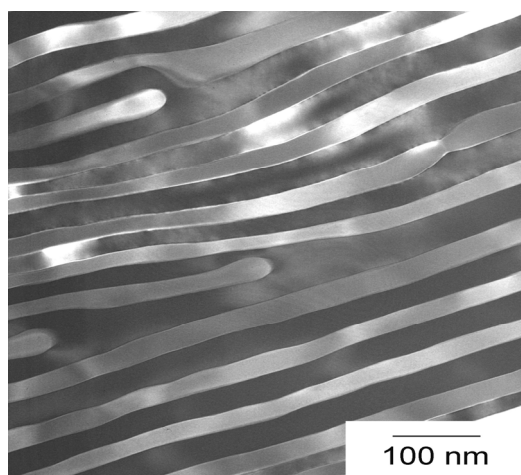
Vsázka je roztavena v trubici, kolem které je cívka indukčního ohřevu. Během tavení je trubice proplachována inertním plynem. Po dosažení požadované teploty je tavenina tlakovým plynem vytlačena skrz vhodně tvarovaný otvor na rychle rotující chladicí kotouč z měděné slitiny. Vzdálenost mezi povrchem kotouče a ústím trysky je u této metody velmi malá, řádově desetiny mm. Výsledkem je rychle ztuhlý kov ve formě tenkého pásku.

Pro zajištění bezpečného provozu zařízení jsou kladeny vysoké nároky zejména na materiál chladicího kotouče. V první řadě je nutné, aby se vyznačoval vysokou tepelnou vodivostí, která ovlivňuje ochlazovací rychlost kovu. Dále musí mít dostatečné pevnostní vlastnosti, neboť obvodová rychlost kotouče v okamžiku chlazení dosahuje více než $28 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Z hlediska tepelné vodivosti by byla ideální materiál čistá měď, která však nevyhovuje z důvodu malé pevnosti a odolnosti proti otěru. Zvolili jsme proto nízkolegovanou slitinu CuCr1Zr0,1 (chrom-zirkoniový bronz). Nízká úroveň legování této slitiny zajišťuje dostatečnou tepelnou vodivost, která je srovnatelná s čistou mědí. Kromě toho je slitina schopná precipitačně vytvrdit při použití vhodného tepelného zpracování⁸. Výroba kotouče o průměru 330 mm a tloušťce 30 mm proběhla ve čtyřech etapách: odlití slitiny požadovaného složení, kování, tepelné zpracování a finální obrobení do požadovaného tvaru.

Vsázka o hmotnosti cca 20–50 g je ohřívána elektromagnetickou indukcí (výkon generátoru je 4 kW) v keramické trubici zakončené tryskou pro vytlačení taveniny. Otvor trysky má obdélníkový tvar o délce 10 mm a šířce 1 mm. Při chlazení musí být delší strana obdélníkového otvoru kolmá ke směru rotace chladicího kotouče. Zařízení umožňuje posun trysky ve směru horizontálním i vertikálním. Vertikální posun se děje pomocí mikrometrického



Obr. 9. Pásek rychle ztuhlé slitiny AlNi20



Obr. 10. Mikrostruktura rychle ztuhlé slitiny AlNi20 (transmisní elektronový mikroskop)

šroubu a k nastavení požadované vzdálenosti (méně než 0,3 mm) ústí trysky od povrchu kotouče slouží kalibrované měrné destičky. Teplota je měřena během celého procesu tavení termočlánkem Ni-NiCr umístěným v korundové kapi-láře.

Jako ochranná atmosféra je používán argon technické čistoty. Systém elektromagnetických ventilů umožňuje proudění plynu ve dvou režimech. V prvním proplachovacím režimu plyn vstupuje se zanedbatelným přetlakem a volně z prostoru tavení vystupuje, čímž pouze chrání roztavenou slitinu před nadměrnou oxidací. Při druhém režimu, který slouží k vytlačení roztavené slitiny, je výstupní plynové vedení uzavřeno a do prostoru tavení je vpuštěn plyn o přetlaku cca 200 kPa. Dojde k vytlačení roztavené slitiny na rotující kotouč a k jejímu rychlému ztuhnutí ve formě pásku, viz. obr. 9.

Činnost zařízení byla ověřena na čistém hliníku i na řadě hliníkových slitin. Zajímavé jsou zejména slitiny hliníku s přechodnými kovy, které jsou intenzivně studovány, neboť dosahují v rychle ztuhlém stavu popřípadě po vhod-

ném tepelném zpracování ultravysokých pevností⁹ a také vysoké tepelné stability^{10,11}. Náš zájem o tyto slitiny je rovněž motivován jejich relativní ochotou tvořit v rychle ztuhlém stavu nanokrystalické, nanokvazikrystalické popř. amorfni fáze^{12,13}. Pro ilustraci je na obr. 10 ukázána nanokrystalická lamelární struktura rychle ztuhlé slitiny AlNi20, ve které jsou zřetelné střídající se lamely fáze NiAl₃ (světlejší) a tuhého roztoku α (Al).

4. Závěr

Předložená práce dokumentuje velký význam procesu rychlého chlazení kovů jak pro vývoj nových materiálů, tak pro teoretická studia procesů probíhajících v pevných látkách. Od prvních prací v této oblasti publikovaných kolem roku 1960 vývoj výrazně pokročil. Zatímco v 60. letech byly připravovány v amorfni stavu pouze exotické slitiny (např. Au-Si), dnes již jsou vyráběna mnohatunová množství amorfni slitin pro náročné aplikace. Kromě toho se neustále rozšiřuje spektrum vyráběných amorfni slitin. Tento vývoj jednoznačně svědčí o tom, že výzkum rychle ztuhlých slitin je perspektivním a rychle se rozvíjejícím materiálovým oborem.

Výzkum, jehož výsledky jsou prezentovány v této práci, byl finančně podpořen výzkumným projektem MSM223100002. Zařízení pro rychlé chlazení metodou rovinného lití bylo zkonstruováno v rámci řešení grantového projektu GA ČR č. 106/00/0571.

LITERATURA

1. Jones H.: Mat. Sci. Eng. *A304-306*, 11 (2001).
2. Aziz M. J., Kaplan T.: Acta Metall. *36*, 2335 (1988).
3. Vojtěch D., Barta Č., Barta Č. jr., Görler G. P., Otto G., Wittmann K.: Mater. Sci. Tech. Ser. *15*, 1266 (1999).
4. Cahn R. W., Haasen P. (Eds): *Physical Metallurgy*, 4th

Edition. Elsevier Science B. V., Amsterdam 1996.

5. Schatt W., Wieters K. P.: *Powder metallurgy, Processing and Materials*. EPMA, Shrewsbury 1997.
6. Davis J. R. (Ed): *ASM Handbook, Volume 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, Materials Park 1990.
7. Davies J. R. (Ed): *Aluminium and Aluminium Alloys*, ASM International, Materials Park 1993.
8. Rowley M. T. (Ed): *Casting Copper-Base Alloys*. AFS (American Foundrymen's Society), Des Plaines 1998.
9. Inoue A., Kimura H.: J. Light Met. *1*, 31 (2001).
10. Vojtěch D., Maixner J., Hejdová H., Barta Č., Barta Č. jr.: Kovove Mater. *39*, 149 (2001).
11. Kawamura Y.: Mat. Trans. JIM *40*, 392 (1999).
12. Wu R. I., Wilde G., Perepezko J. H.: Mat. Sci. Eng. *A301*, 12 (2001).
13. Das S. K., Perepezko J. H., Wu R. I., Wilde G.: Mat. Sci. Eng. *A304-306*, 159 (2001).

D. Vojtěch, B. Bártová, J. Verner, and J. Šerák
(*Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Rapid Cooling of Alloys – Importance, Technology and Utilization**

The process of rapid cooling of metal alloys and its utilization in technical practice are the topics of the review. The most significant features of the rapidly solidified alloys are described in detail. These features which can be conveniently used in designing materials with improved mechanical properties and high performance have been of great interest for solid-state physicists. In addition, the four industrial processes of rapid cooling that are the most widely utilized until the present time are characterised: melt atomization by a pressure medium, planar flow casting, melt spraying and surface remelting. The last part of the paper is devoted to a detailed description of the planar flow casting facility designed and constructed at the Institute.