

Simulácia vplyvu agresívneho prostredia na grafitickú liatinu

Simulation of Impact of Aggressive Environments on Graphite Cast Iron

Ing. Matej Burget; prof. Ing. Františka Pešlová, PhD.; Ing. Daniela Košťaliková; Ing. Mariana Janeková

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

Vzhľadom na to, že využitie grafitických liatin má stále veľké uplatnenie v strojárstve a sú z nej vyrábané aj technické objekty pracujúce v agresívnom prostredí, je nutné poznať, ako sa budú dané typy liatin správať v konkrétnom prevádzkovom prostredí. Z toho dôvodu sa predložená práca zaoberá problematikou, ktorá sa v súčasnosti rieši v sklárskej výrobe, kde sú súčasti v prevádzke vystavené agresívnemu prostrediu. Vplyv pracovného prostredia sa zobrazí v skrátení životnosti konštrukčných dielov a nástrojov, ktoré sú v interakcii s horúcou sklovinou. Preto bola na pracovisku FPT TnUAD navrhnutá a aplikovaná taká koróznna skúška, po ktorej je možné dostať rýchlu informáciu o citlivosti materiálu na agresívne prostredie. Pred a po koróznnych skúškach na metalograficky pripravených vzorkách boli sledované štruktúrne zmeny na povrchu a tesne pod povrchom grafitických liatin. Zo získaných výsledkov je následne možné určiť najcitlivejší materiál na prostredie sklární.

KLúčové slová: grafitická liatina; grafit; korózia; ponorová skúška; mikroštruktúra; povrch

For the experiment, three types of graphite cast irons were used. It was namely cast iron with flakes, and with nodular and vermicular graphite. Cast iron samples were obtained from the functional areas - parts that were in direct interaction with the glass melt at high temperature and pressure. On the basis of knowledge, literature and practical experience gained in the glassworks, the test of corrosion resistance in NaCl and HCl solutions of various concentrations (5%, 7% and 10%) has been proposed, for a period of 168 hours of exposure, at a constant temperature of 20 ± 2 °C. In the present paper, the attention has been paid to the action of HCl 10%. The process of corrosion was deliberately accelerated by increasing the gradient of concentration. Based on the evaluation of the resulting oxide layer on the surface of the graphite cast iron after the corrosion test, in the environment of 10% HCl, it was found with the use of microscopy that after 168 h exposure, the average value of the thickness of attack on the iron flake graphite was 1 700 microns. Cast iron with nodular graphite oxide layer has a thickness of approx. 4.5 microns and cast iron with vermicular graphite iron of approx. 1 400 microns. From evaluation of microstructures of the cast iron with flake graphite, it was revealed that the area of phosphide eutectic remained the least contaminated. Based on microscopy of the cast iron with nodular graphite, it can be concluded that there was an under-corroded graphite, where regions susceptible to the corrosion attack were generated. The cast iron with vermicular graphite was more sensitive to corrosion, which can be attributed to the character of the metal matrix because it was a ferritic. Phosphide eutectic also appeared the least sensitive to corrosion. The greatest weight loss was detected in the cast iron with flake graphite – approx. 3 g in 10% HCl. The most resistant graphite cast iron in the solution (10% HCl) was nodular graphite cast iron, in which the weight loss achieved 0.0536 grams. Due to the fact that the company prefers graphical cast iron, we recommend to use such cast iron, in which graphite particles are very fine (flakes or vermicular graphite) with mostly pearlitic metal matrix.

Key words: ductile cast iron; graphite; corrosion; immersion test; microstructure; surface

Práca sa zaoberá materiálom, ktorý sa využíva pre výrobu súčasti pracujúcich v agresívnom prostredí sklární. Vzhľadom k tomu, že sa jednalo o grafitické liatiny bol postup zvoleného experimentu rovnaký pre všetky druhy vybraných liatin. V sklárňach sa prevažne využíva nelegovaná grafitická liatina s lupienkovým grafitom (sivá liatina), ktorá je pomerne citlivá na okolie (vlhkosť, výpary, spaliny), čím vznikajú na povrchu oxidy, ktoré znehodnocujú funkčné povrchy nástrojov [1 – 2]. Týmto dochádza ku vzniku medzného stavu povrchu, ktorý sa stáva nefunkčný pre tvarovanie horúcej skloviny [3].

Experiment

Pre experiment boli použité tri druhy grafitických liatin. Vzorky liatiny boli rovnako pred koróznymi skúškami metalograficky pripravené (brúsenie na brúsnom papieri 400) [4]. Chemické zloženie liatin použitých pri experimente je uvedené v tab. 1 – 3. Vznik tenkej vrstvy oxidov na funkčnom povrchu, v kombinácii so zvýšeným tlakom a teplotou, môže mať za následok difúziu niektorých prvkov ako zo skloviny, tak aj z kovového povrchu (foriem, razníkov alebo predforiem), čím vzniká nebezpečne znehodnotenia sklárskych výrobkov [5 – 6].

Tab. 1 Liatina s lupienkovým grafitom (hm. %)
Tab. 1 Cast iron with flake graphite (wt. %)

chemický prvok	C	Mn	Si	Ni	P	S
obsah	2,7 až 3,3	max. 0,8	4,5 až 5,5	max. 1	max. 1,5	max. 0,15

Tab. 2 Liatina s guľôčkovým grafitom (hm. %)
Tab. 2 Cast iron with nodular graphite (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
2,9463	2,346	0,103	0,035	0,0102	0,01	<0,001	0,904	0,65	0,01
As	B	Bi	Ce	Co	Mg	Nb	Pb	Sb	Sn
0,0029	<0,0002	0,0034	<0,004	0,0078	0,029	0,0012	0,0033	0,0063	0,0043
La	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe		
0,0031	0,014	0,0033	0,0052	<0,001	0,0013	<0,003	91,87		

Tab. 3 Liatina s červíkovitým grafitom (hm. %)
Tab. 3 Cast iron with vermicular graphite (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
2,2561	2,612	0,138	0,034	0,0101	0,012	0,021	0,016	0,024	0,144
As	B	Bi	Ce	Co	Mg	Nb	Pb	Sb	Sn
0,0028	0,0008	<0,003	<0,004	0,0015	0,02	<0,001	0,0035	0,0084	0,0025
La	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe		
0,0017	0,011	0,002	0,037	<0,001	0,0013	<0,003	93,59		

Z hľadiska hodnotenia mikročistoty skúmaných liatin podľa normy STN EN 10247 bolo preukázané, že výskyt netvárniteľných silikátov a karbonitridov v liatine s lupienkovým grafitom a v liatine s červíkovitým grafitom bol pomerne ojedinelý (hodnotený stupňom 1). V liatine s guľôčkovým grafitom bol pozorovaný tiež minimálny výskyt nečistôt. Z hodnotenia mikročistoty vyplýva, že tieto grafítické liatiny podľa uvedenej normy môžu byť vyhovujúce pre sklárske súčasti [7].



Obr. 1 Grafítická liatina s lupienkovým grafitom, zv. 200×
Fig. 1 Cast iron with flake graphite, zoomed 200×

Mikroskopické skúmanie charakteru grafítu sivej liatiny potvrdilo lupienkovú morfológiu grafítu (označenie I) – ktorého rozloženie je medzidendriticky usmernené (E) – zmiešané (C), ako je vidieť na obr. 1. Lupienkový grafit bol zaradený podľa veľkosti do triedy 4 (od 120 do 250 µm), ktorá tvorí 60 %, a zvyšok bol zaradený do triedy 3 (od 250 do 500 µm). Mikroštruktúra bola tvorená lamelárnym perlitom (P 1), ktorý obsahovala z 92 % (P 92). Disperzita lamelárneho perlitu, resp. priemerná vzdialenosť lamiel cementitu bola 0,8 až 1,3 µm (Pd 1,0). V mikroštruktúre bolo identifikované fosfidové eutektikum (pseudobinárne) (F 1). Fosfidové eutektikum vylúčené v jednotlivých útvaroch sa pohybovalo od 2 000 do 10 000 µm² (Fv 6 000) [8 – 9].

Mikroštruktúra liatiny s guľôčkovým grafitom (tvárna liatina) na obr. 2 je charakteristická nedokonalou globularitou s tvarom – 80 % (V) a v pravidelne zrnitom tvare – 20 % (VI). Veľkosť zŕn grafítu sa pohybovala v rozmedzí od 60 do 120 µm, čo predstavuje triedu 5.

Kovová matrica je tvorená lamelárnym perlitom. Obsah perlitu je 92 %, zvyšok tvorí ferit nachádzajúci sa

prevažne po obvode zŕn grafítu. Disperzita lamelárneho perlitu bola v rozsahu 1,3 až 1,6 µm (označenie Pd 1,4) [8 – 9].



Obr. 2 Mikroštruktúra liatiny s guľôčkovým grafitom, zv. 200×
Fig. 2 Microstructure of cast iron with nodular graphite, zoomed 200×

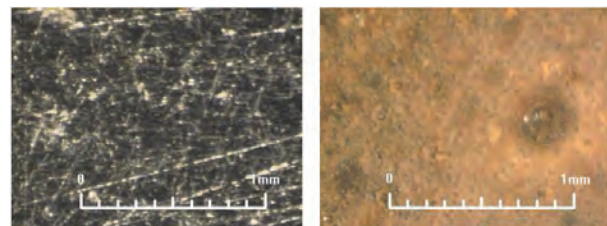
Vermikulárna liatina na obr. 3, kde grafit má červíkovitý tvar (označenie III) so zmiešaným rozložením (C). Veľkosť grafítu bola rôzna v triede 4 (od 120 do 250 µm) a triede 5 (od 60 do 120 µm). Kovová matrica je tvorená lamelárnym perlitom (označenie P 1), ktorého obsah predstavuje približne 20 % a zvyšok je tvorený feritom. Disperzita perlitu je nad 1,6 µm. V mikroštruktúre sa vyskytuje nežiadúce pseudobinárne fosfidové eutektikum, ktoré je vylúčené v jednotlivých útvaroch s veľkosťou od 2 000 do 10 000 µm² [8–9].



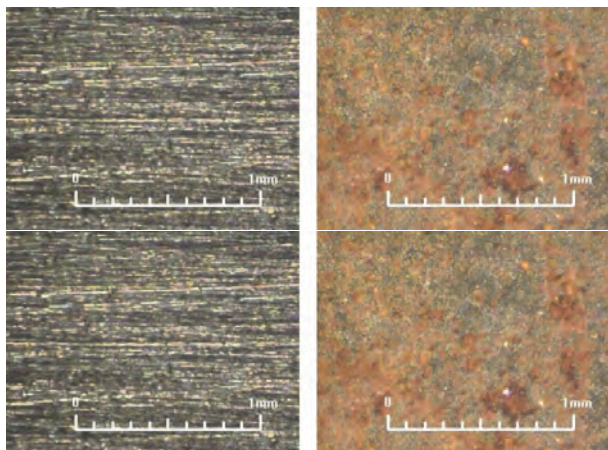
Obr. 3 Mikroštruktúra liatiny s červíkovitým grafitom, zv. 100×
Fig. 3 Cast iron with vermicular graphite, zoomed, 100×

Korózne skúšky

Hore uvedené materiály boli testovanými vzorkami, ktorých skúmaný povrch bol rovnako upravený na brúsom kotúči o zrnitosti 400. Pre tieto materiály bola zvolená rýchla ponorová expozičná skúška v roztokoch HCl s koncentráciou 5, 7 a 10 %, po dobu expozície 168 hodín, pri konštantnej teplote 20 ± 2 °C. Vzorky boli v pravidelných časových intervaloch počas celého priebehu skúšky z roztokov vyťahované, osušené a zvážené na analytickej váhe. Po ukončení korózneho skúšky bol exponovaný povrch makroskopicky a mikroskopicky hodnotený na mikroskope LEICA DMI 5000M [9]. Obr. 4 – 6 znázorňujú makroskopicky povrch materiálov pred ponorovou skúškou a povrch po 164 h expozície v roztokoch 10% HCl.

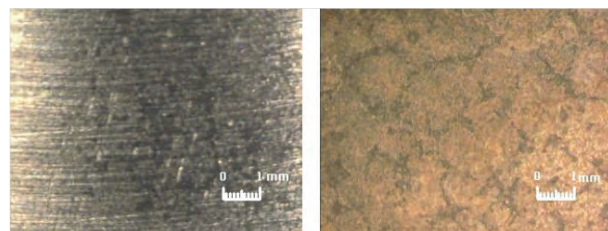


Obr. 4 Liatina s lupienkovým grafitom pred a po pôsobení 10% HCl, zv. 40×
Fig. 4 Cast iron with flake graphite before and after effect of 10% HCl, zoomed 40×



Obr. 5 Liatina s guľôčkovým grafitom pred a po pôsobení 10% HCl, zv. 40×

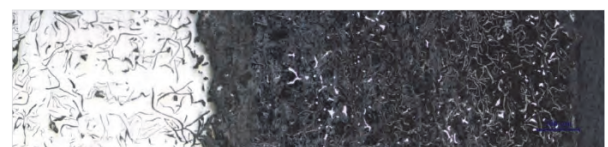
Fig. 5 Cast iron with nodular graphite before and after effect of 10% HCl, zoomed 40×



Obr. 6 Liatina s červíkovitým grafitom pred a po pôsobení 10% HCl, zv. 40×

Fig. 6 Cast iron with vermicular graphite before and after effect of 10% HCl, zoomed 40×

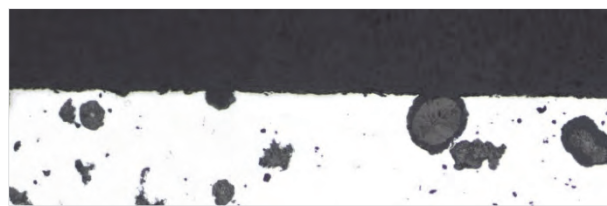
Oxidická vrstva bola najvýraznejšia na vzorkách liatiny s lupienkovým a červíkovitým grafitom po expozícii v 10% HCl (obr. 7 a 9). Z toho dôvodu boli pre prezentovanie korózneho účinku vybrané vzorky, ktoré boli vystavené pôsobeniu 10% HCl, kde sa hodnotil profil exponovaného povrchu. Na vzorke liatiny s lupienkovým grafitom (obr. 7) bola hrúbka vzniknutej rovnomernej korózie, ktorá prenikala do vnútra základného materiálu, od 1 500 do 1 900 μm .



Obr. 7 Mikroštruktúra povrchu liatiny s lupienkovým grafitom po pôsobení po 168 h v 10% HCl, zv. 40×

Fig. 7 Microstructure of surface of the cast iron with flake graphite after its immersion for 168 hours in 10% HCl, zoomed 40×

Z mikroskopického hodnotenia liatiny s lupienkovým grafitom je možné zistiť, že jednotlivé fázy tvoriace mikroštruktúru boli napadnuté rôzne. Len oblasť fosfidového eutektika bola najmenej korózne napadnutá. Korózný účinok na povrchu liatiny s guľôčkovým grafitom nebol výrazný a hrúbka oxidickej fázy po 168hodinovom pôsobení v 10% HCl sa pohybovala len od 3,1 do 5,2 μm (obr. 8) [8 – 9].



Obr. 8 Mikroštruktúra povrchu liatiny s guľôčkovým grafitom po 168 h v 10% HCl, zv. 40×

Fig. 8 Microstructure of surface of the cast iron with nodular graphite after its immersion for 168 hours in 10% HCl, zoomed 40×

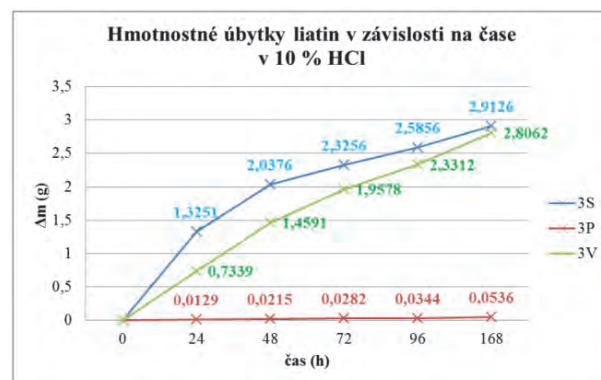
Podobne ako pri liatine s lupienkovým grafitom, tak aj pri liatine s červíkovitým grafitom sa korózný účinok prostredia 10% HCl prejavil výraznejšie (obr. 9). Hrúbka vzniknutej rovnomernej korózie, ktorá rôzne prenikala do vnútra základného materiálu sa pohybovala od 1 250 do 1 600 μm . Aj u liatiny s červíkovitým grafitom sa jednotlivé fázy líšili v koróznom napadnutí. Fosfidové eutektikum sa korózne prejavilo najmenej [8 – 9].



Obr. 9 Mikroštruktúra povrchu liatiny s červíkovitým grafitom po 168 v 10% HCl, zv. 40×

Fig. 9 Microstructure surface of cast iron with vermicular graphite after s immersion for 168 hours in 10% HCl, zoomed 40×

Z nameraných úbytkov hmotností jednotlivých druhov grafitických liatin v 10% HCl bola zostavená grafická závislosť, ktorá vyjadrovala citlivosť materiálov na korózne pôsobenie v stanovenom čase pôsobenia (obr. 10). Graf znázorňuje hmotnostné úbytky liatiny s lupienkovým (3S), s guľôčkovým (3P) a červíkovitým grafitom (3V) v 10% HCl.



Obr. 10 Závislosť hmotnostných úbytkov na čase

Fig. 10 Weight loss dependence on time

Záver a diskusie

Práca sa zaoberala procesom korózie u vybraných grafických liatin. Skúmaným materiálom bola liatina s lupienkovým grafitom, ktorá sa v súčasnosti používa na vybrané sklárske súčasti. Vzhľadom na podmienky, v ktorých je táto liatina v prevádzke vystavená, hľadá firma, ktorá vyrába sklárske stroje a nástroje, také riešenia, ktoré by pomohli tento materiál nahradiť iným, lepším, ale nie veľmi drahým. Preto bola liatina s lupienkovým grafitom porovnávaná s inými druhmi grafických liatin, ako je liatina s gulôčkovým a červíkovitým grafitom.

Korózná skúška v 10% HCl preukázala, že hmotnostný úbytok liatin podrobených tejto skúške sa zvyšoval so zvyšovaním koncentrácie roztoku. Najväčší hmotnostný úbytok v 10% HCl mala liatina s lupienkovým grafitom – 2,9126 g. Najodolnejšia bola v tomto roztoku liatina s gulôčkovým grafitom, ktorá mala hmotnostný úbytok 0,0536 g.

Na základe mikroskopického hodnotenia a hmotnostných úbytkov riešiteľ odporúčajú pre výrobu sklárskych súčastí nahradiť liatinu s lupienkovým grafitom (sivú liatinu) liatinou s gulôčkovým grafitom (tvárnou liatinou), najlepšie s feriticko-perlitickou alebo perlitickou kovovou maticou [10].

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Slovenskou grantovou agentúrou – VEGA 1/0385/14, KEGA 006 TnUAD – 4/2014.

Literatúra

- [1] BOREC, T., GAZDÍK, F.: *Sкло – novodobý technický materiál*. 1. vyd. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1966. 296 s.
- [2] STODOLA, J., PEŠLOVÁ, F., KRMELA, J. *Opotřebení strojních součástí*. 1. vyd. Brno: Univerzita obrany, 2008, 197 s. ISBN 978-80-7231-552-9.
- [3] SKOČOVSKÝ, P. a kol. *Konstruktivní materiály*. 1. vyd. Žilina: EDIS, 2000, 338 s. ISBN 80-7100-608-4.
- [4] BENEŠ, A. a kol. *Nauka o kovech*, 2. vyd. Praha: SNTL, 1974.
- [5] PUŠKÁR, A. *Medzné stavy materiálův a součástí*. 1. vyd. Bratislava: VEDA, 1989, 299 s. ISBN 80-224-0020-3.
- [6] MORAVČÍK, R., HAZLINGER, M. *Nauka o materiálech II*. 1. vyd. Trnava: AlumniPress, 2009. ISBN 978-80-8096-081-0.
- [7] STN EN 10247 *Metalografické stanovení obsahu nekovových příměsův v ocelích použitím standardních obrazů*. 2007.
- [8] SKOČOVSKÝ, P., ŠIMAN, I. *Strukturální analýza liatin*. Bratislava: ALFA, 1989, 256 s. ISBN 80-05-00092-8.
- [9] STN 42 0461: *Hodnotenie metalografickej štruktúry liatin*. 1975.
- [10] ČERNÝ, M. a kol. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. 264 s.

Státní podpora pro lehké konstrukce při stavbě automobilů

Stahl Aktuell

01.09.2016

Ministerstvo pro vzdělání a výzkum podpoří specialisty z Max-Planck-Institutu v Düsseldorfu v projektu „Ultra-vysokopevné, hmotnost redukující oceli pro zdroje šetrící lehké konstrukce pro použití v transportních zařízeních částkou 1,84 milionů €. Cílem projektu je vyvinout novou třídu ultra-vysokopevných ocelí na bázi nových slitin. To bude možné mimo jiné i s pomocí nového přístroje, který bude schopen prozkoumávat atomovou strukturu těch nejmenších vzorků z oceli a jiných materiálů. S novými materiály by mělo být možné vyrábět například extrémně tenkostěnné plechy pro stavbu automobilů.

Thyssen zakládá „taktickou skupinu“ pro ocel

Börsen-Zeitung

02.09.2016

Thyssenkrupp usiluje o restrukturalizaci své nemocné ocelářské divize, která si nevydělá ani na kapitálové náklady. Dozorčí rada ocelářské divize na svém posledním zasedání v zásadě schválila zelenou pro svou přestavbu. Ještě před plánovaným představením nové struktury managementu bude nejprve ustavena pracovní skupina paritně s odbory, která se bude zabývat body předloženými zástupci zaměstnavatele v dozorčí radě. Nová struktura by měla být zahájena od 1. října a jejím hlavním úkolem bude zavedení nové přednostní orientace na zákazníky. Na zasedání dozorčí rady ocelářské divize diskutovalo vedení celého koncernu pod tlakem protestů 7000 zaměstnanců o změnách, řezech a možné fúzi s indickým konkurentem Tata Steel. Šéf koncernu Heinrich Hiesinger již dříve uvedl, že i kdyby se fúze neuskutečnila, bude nutné v ocelářské divizi provést další restrukturalizace. Pro fúzi hovoří fakt, že po fúzi (Tata Steel je č. 2 v Evropě a Thyssenkrupp č. 3) a sloučením by vznikl po ArcelorMittal druhý největší ocelářský podnik v Evropě, který by mohl využít lépe své kapacity a snížit náklady. Již nyní ale vedl úspěšný program k demonstraci 7000 tisíc pracovníků Thyssenu a prakticky na celý den byla zastavena výroba.