

# Identifikace a vlastnosti strukturních objektů provozně degradované litiny s kuličkovým grafitem typu EN GJS SiMo.

Diplomová práce

Studijní program:N2301 – Strojní inženýrstvíStudijní obor:2301T048 – Strojírenská technologie a materiály

Autor práce:Bc. Jan SlezákVedoucí práce:doc. Ing. Břetislav Skrbek, CSc.





# Identification and characteristic phase operational degradede ductile iron

**Master thesis** 

Study programme: Study branch:	N2301 – Mechanical Engineering 2301T048 – Engineering Technology and Materials
Author:	Bc. Jan Slezák
Supervisor:	doc. Ing. Břetislav Skrbek, CSc.

Technická univerzita v Liberci Fakulta strojní Akademický rok: 2016/2017

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	Bc. Jan Slezák
Osobní číslo:	S14000301
Studijní program:	N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor:	Strojírenská technologie a materiály
Název tématu:	Identifikace a vlastnosti strukturních objektů provozně degradované litiny s kuličkovým grafitem typu EN GJS SiMo.

Zadávající katedra: Katedra materiálu

Zásady pro vypracování:

- 1. Seznamte se s principy působení legujících prvků na zvyšování žárupevnosti a žáruvzdornosti litin.
- 2. Prostudujte výkresovou dokumentaci doporučených dílů výfukových traktů a standardy zárupevných litin.
- 3. Proveďte metalografickou analýzu zlomků dílů před montáží, po dlouhodobém běžném provozu a strukturně zhroucených teplotním přetěžováním během provozu.
- 4. Identifikujte vybrané strukturní objekty elektronovou mikroskopií a RTG difrakcí.
- 5. Stanovte hypotézu zhroucení užitných vlastností po překračování kritické teploty a možnosti jejího zmírnění a formulujte-závěry.

Rozsah grafických prací:

max. 15 příloh.

Rozsah pracovní zprávy:

40 - 50 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

[1] SKRBEK, B. Materiály pro konstrukční aplikace. Liberec: TU v Liberci, druhé vydání, 2009. ISBN 978-80-7372-525-9.

[2] ČSN 42 0962 EN 16124. Nízkolegovaná feritická LKG pro použití za zvýšených teplot.

[3] RÖHRIG, Klaus. Hitzebeständiges GGG mit 4 bis 6% Si Eigenstchäften. Konstruieren+Giessen, No.4, Düsseldorf.1978.

[4] RÖHRIG, Klaus.Werkstoffe für Abgaskrümmer und Turboladegehäuse. Giesserei - Praxis, No. 4 - 5, 2002.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Břetislav Skrbek, CSc. Katedra materiálu

Datum zadání diplomové práce: Termín odevzdání diplomové práce:

12. října 2016 12. ledna 2018

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld dékan



prof. Ing. Petr Louda, CSc. vedoucí katedry

V Liberci dne 12. října 2016

### Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

### ANOTACE

Specifika nízkolegovaných litin s kuličkovým grafitem dle ČSN EN 16124 (420962) typu GJS SiMo pro použití za vyšších teplot na výfukové potrubí spalovacích pístových motorů. Teplotní degradace a strukturní zhroucení litiny provozním teplotním zatížením. Využití metalografie, rastrovacího elektronového mikroskopu, rentgenové difrakce přeexponovaných výfukových potrubí. Hypotéza příčin zhroucení užitných vlastností překročením kritické teploty.

#### ANNOTATION

Specifications of low-alloyes ductile cast iron according to ČSN EN 16124 (420962) standart type of SiMo for high temperature applications of exhaust tracts of internal combustion piston engines. Thermal degradation and structural collapse by temperature overloading. Use of metallography, scanning electron microscope, X-ray diffraction of overexposed exhaust pipes. Hypothesis of causes of collapse of useful properties by exceeding of critical temperature.

Klíčová slova:	ová slova: nízkolegovaná litina s kuličkovým grafitem, teplotní degradace,				
	strukturní zhroucení, výfukové potrubí				
Key words:	low-alloyed ductile cast iron, thermal degradation, structure failure,				
	exhaust pipe				
Počet stran:	59				
Počet obrázků:	36				
Počet tabulek:	5				
Počet příloh:	5				

### PODĚKOVÁNÍ

Rád bych touto cestou poděkoval doc. Břetislavu Skrbkovi za odborné vedení mojí diplomové práce, cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost a trpělivost při odborných konzultacích.

Také děkuji prof. Fialovi za pomoc při řešení této diplomové práce.

Výzkum byl podpořen projektem "Studium a hodnocení struktury materiálů a jejich vlastnosti" na Technické univerzitě v Liberci v rámci podpory specifického vysokoškolského výzkumu, prostřednictvím finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v roce 2017.

### OBSAH

ÚV	OD.		9
I.		TEORETICKÁ ČÁST	10
1.	Н	ISTORIE POUŽITÍ LITIN PODLE TEPLOTNÍ VÝDRŽE	11
2.	N	EZBYTNÉ VLASTNOSTI ODLITKŮ PRO VÝFUKOVÝ SYSTÉM	12
3.	K	ONSTRUKCE VÝFUKOVÉHO POTRUBÍ	13
4.	D	EFINICE GRAFITICKÝCH LITIN	15
5.	L	ITINA S KULIČKOVÝM GRAFITEM	16
	5.1.	Metalurgie litiny s kuličkovým grafitem	17
5	.1.1.	Kelímková reakce	19
	5.2.	Krystalizace LKG, růst jeho složek a struktur	20
5	.2.1.	Grafitický růst a růst grafitického eutektika	20
5	.2.2.	Feritická struktura	22
5	.2.3.	Feriticko-perlitická struktura	22
5	.2.4.	Perliticko-feritická struktura	23
5	.2.5.	Perlitická struktura	23
	5.3.	Chemické složení LKG	24
5	.3.1.	Vlivy přísadových prvků	24
	5.4.	Aplikace litiny s kuličkovým grafitem	26
	5.5.	Použití LKG u tepelných aplikací	27
5	.5.1.	Eichelbergův faktor	28
	5.6.	Litina typu EN GJS SiMo	28
6.	V	YSOKOTEPLOTNÍ KOROZE	30
	6.1.	Koroze v LKG	30
7.	R	ENTGENOVÁ STRUKTURNÍ ANALÝZA	32
8.	R	ASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	33
II.		EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
9.	D	ÍLY VÝFUKOVÉHO POTRUBÍ	35
	9.1.	Standartní hodnoty a vlastnosti litiny SiMo	37
	9.2.	Kontrola chemického složení dílů výfukového traktu	38
10.	<b>T</b>	- EPLOTNÍ PŘETÍŽENÍ VÝFUKOVÝCH POTRUBÍ GJS SIMO	40
	10.1.	Analýza podélných řezů	40
	10.2.	Průběh tvrdosti přes tloušťku trubky	42

11.	METALOGRAFIE	44
12.	RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE – LINEÁRNÍ	
ANA	ĽÝZA	47
13.	RENTGENOVÁ DIFRAKCE	52
ZÁ	VĚR	54

# SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Symbol / Zkratka	Název	Jednotka
LKG	Litina s kuličkovým grafitem	
ČSN EN	Evropská norma přijatá do soustavy českých norem	
EF	Eichelbergův faktor	W/m
GJS	Litina s kuličkovým grafitem	
λ	Tepelná vodivost nebo vlnová délka	$W m^{-1}K^{-1}$ nebo m
R <sub>m</sub>	Mez pevnosti	MPa
E	Youngův modul	-
α	Koeficient délkové roztažnosti	$K^{-1}$
d	Vzdálenost paralelních rovin	m
θ	Úhel dopadu paprsku	0
G	Gibbsův potenciál	Kcal/mol
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie	
ŘEM	Řádkovací elektronová mikroskopie	
T <sub>A</sub>	Teplota přeměny ferit-austenit	°C
LLG	Litina s lupínkovým grafitem	

### ÚVOD

Teploty spalin na výstupu pístových spalovacích motorů s vývojem konkrétního typu motoru obvykle významně narůstají. Mají to za následek trendy v automobilovém průmyslu, které od motoru stále dožadují vyšších výkonů. V reakci na tyto trendy a neustálým zdokonalováním, ať už konstrukčního, nebo technologického hlediska, je potřeba také zlepšování a správný výběr vhodných materiálů pro tyto konkrétní aplikace. Z tohoto a jiných důvodů jsou vyvíjeny neustále nové materiály, aby dokázaly splnit vysoké požadavky trhu.

Od materiálů používaných na výrobu výfukových potrubí automobilů je požadována především vysoká tepelná odolnost. Automobilový průmysl je také jedno z odvětví, které využívá cyklicky tepelně namáhané odlitky. Ekologický dopad člověka na zemi ale také nutí k vývoji motorů s nižšími stupni emisí. Tyto požadavky s sebou přináší problémy, které musí materiálový inženýr vyřešit.

K řešení těchto problémů byla naší katedře poskytnuta část výfukového potrubí, která byla tepelně degradována a s ní také referenční vzorek – část potrubí nezničeného. Cílem této práce je vysvětlit problematiku použití nízkolegovaných litin SiMo pro použití za zvýšených teplot.

# I. TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část obsahuje informace, které jsou potřebné k pochopení celé problematiky a vysvětlují všechny použité experimenty z druhé části této práce.

První část této práce obsahuje uvedení do studia používání litin z hlediska historie, požadavky na vlastnosti materiálů používaných za vysokých teplot i konstrukci samotných výfukových systémů. Poté se zaměřuje na grafitické litiny a to konkrétně na litiny s kuličkovým grafitem, kterým je věnována velká pozornost. Kromě všeobecného rozhledu o litinách s kuličkovým grafitem se také tato kapitola věnuje EN-GJS-SiMo, který je stěžejním bodem celé práce. Pro pochopení fungování výfukového systému za provozu, a jeho dopadu na potrubí, je kapitola týkající se vysokoteplotních korozí. Teoretickou část zakončuje popis použitých experimentálních metod, použitých v experimentální části.

# 1. HISTORIE POUŽITÍ LITIN PODLE TEPLOTNÍ VÝDRŽE

V moderní době, kdy vyžadujeme vlastnosti litiny nejen z hlediska mechanických a fyzikálních, ale také z hlediska tepelné výdrže, je využití litin stále patrné a i do budoucnosti se jedná o materiál, který svými mnohými výhodnými vlastnostmi bude nahrazován velice složitě.

Využití různých druhů litin začalo ve větším měřítku v druhé polovině 20. století. Dominujícím materiálem pro výfukové systémy byla litina s lupínkovým grafitem. LLG lze využívat v tepelně náročných aplikacích do teplot 550 °C, nad tuto teplotu dochází v její struktuře k rozpadu struktury perlitu a vnitřní oxidaci.

Pokud bychom tento materiál porovnali s feritickou nelegovanou litinou s kuličkovým grafitem, tak ta dosahuje provozních teplot až 650°C. Nad tuto teplotu však dochází k plošné oxidaci. Plošnou oxidaci ale podstatně můžeme omezit obsahem Si. S vyšším obsahem Si roste teplota přeměny na austenit  $T_A$  (viz.vzorce 1,2):

$$T_{Amin} = 29 \times Si + 693 \tag{1}$$

$$T_{Amax} = 28 \times Si + 805 \tag{2}$$

Další růst stability struktury souvisel s přidávajícími se legurami. Například prvky Mn, Mo a Si. S obsahem Si roste pevnost matrice LKG za vyšších teplot a její hodnotu ještě ýrazně zvyšuje obsah Mo do 1%. Molybden také zvyšuje odolnost proti oxidaci. Výborná kombinace a vzájemná podpora vlastností těchto prvků měla za následek vyvinutí LKG typu GJS-SiMo.

# 2. NEZBYTNÉ VLASTNOSTI ODLITKŮ PRO VÝFUKOVÝ SYSTÉM

Teploty výfukových plynů a tepelné zatížení celé soustavy závisí na druhu použitého motoru. Hodnoty teplot výfukových plynů vznětových motorů jsou 100-750°C a zážehových motorů vyšší a to 200-850°C. Modernější přeplňované motory mohou dosahovat i hodnot vyšších. Odlitky by měli být schopné za těchto teplot pracovat.

Jeden z dalších požadavků by měla být odolnost proti cyklickému namáhání a tepelná vodivost konečného odlitku. Vyšší tepelná vodivost se požaduje také z důvodu rychlejšího a celistvého prohřátí celé výfukové soustavy na provozní teplotu.

Norma Evropské unie, stanovující limitní hodnoty škodlivin ve výfukových plynech benzínových a naftových motorů pro motorová vozidla, je další z požadavků, který musí moderní motory a splňovat. Emisní norma Euro (Viz. příloha 1) se vždy vztahuje na vozidla nově uváděná na trh. Kvůli této normě jsou výrobci automobilů nuceni neustále zdokonalovat systémy spalování paliva. Z toho důvodu vznikají nízkoobjemové přeplňované motory, které dosahují vyšších otáček, aby se držely standardů. To má za následek vysoké namáhání na součásti jako jsou turbodmychadla a výfuková potrubí[8].

### 3. KONSTRUKCE VÝFUKOVÉHO POTRUBÍ

Jednotlivé komponenty výfukového systému motoru jsou vystaveny náročnému prostředí během jejich používání, ať už se jedná o prostředí se zvýšenou teplotou, nebo korozní výfukové plyny kombinované s teplotním a cyklickým namáháním. Popis systému je na obrázku 1. Zobrazuje na něm sestavu výfukových potrubí ( na obrázku 1 je výfukovým potrubím zamýšlen systém tzv. sběrných potrubí – výfuková potrubí mezi prostory válců a turbodmychadlem) připojených na válce motoru na jedné straně a na turbodmychadlo na straně druhé[9].



TURBODMYCHADLO

Obrázek 1 – Výfukový systém čtyřválcového motoru propojeného s turbodmychadlem

Systém součástí výfukového systému tvoří výfuková potrubí, turbodmychadlo a katalyzátor (Viz. obrázek 2). Tento systém má za úkol odvádění produktů spalovacího procesu z prostoru válců. Turbodmychadlo je součást, která využívá spaliny ke svému pohonu. Výfukové vedení tak má tlakovou i tepelnou ztrátu. Pro příznivý emisní obraz výfukových plynů je potřebná co nejvyšší teplota na katalyzátoru. Snaha o menší prostor zástaveb motorů a menší montážní náklady vedou ke sjednocování dílů[8].

Obvyklý způsob řešení je konstrukce z odlitých dílů. Oběžná kola turbodmychadla jsou z žáropevné slitiny, katalyzátor je z korozivzdorné feritické oceli. Sběrná potrubí musí umožňovat volnou tepelnou dilataci.[8]



Obrázek 2 – Zjednodušený popis výfukového systému s tlumiči hluku a bez turbodmychadla

Teplotní cyklické namáhání také ovlivňuje únavovou životnost komponentů. Potřebný design a konstrukce výfukového potrubí vkládá vysoké požadavky na únavové vlastnosti, protože potrubí je přišroubováno k motoru a k turbodmychadlu, což vyvolává další napětí. Výběr materiálu s malou tepelnou rozpínavostí a dobrou tepelnou vodivostí může zredukovat napětí během změn ohřevu a ochlazení. Únavová životnost může být také prodloužena zvýšením tvrdosti a tažnosti, které také potlačují vznik prasklin během tepelného cyklického namáhání[9].

### 4. DEFINICE GRAFITICKÝCH LITIN

Litiny jsou slitiny železa a uhlíku, kdy obsah uhlíku je vyšší, než 2,11%. Podle vyloučení uhlíku je buď uhlík chemicky vázán jako Fe<sub>3</sub>C, nebo je vyloučen jako grafit. Litinu s uhlíkem vyloučeným jako grafit nazýváme grafitickou litinou.

Grafit je přírodní nejčastější modifikace uhlíku v jeho krystalické formě. Jeho struktura se skládá z vrstev tzv. grafenu, který má částice uhlíků uspořádané do šestiúhelníků. Jednotlivé vrstvy jsou k sobě přitahovány interakcí van der Waalsových sil (viz. obr.3).



Obrázek 3 – Krystalová struktura grafitu

Grafitické litiny dají rozdělit do několika skupin a podle různých hledisek. Jedno ze základních rozdělení je podle způsobu vzniku grafitu, a to grafit vzniklý krystalizací z taveniny a grafit vzniklý rozkladem cementitu.

Další z často používaných rozdělení je rozdělení grafitických litin podle tvaru grafitu, např. litina s lupínkovým grafitem (tzv. šedá litina), litina s červíkovým grafitem (tzv. vermikulární litina), či litina s kuličkovým grafitem (tzv. tvárná litina). Tyto litiny obsahují grafit vzniklý krystalizací z taveniny za použití určitých technologických postupů, jako je očkování, nebo modifikace. Grafit litiny s vločkovým grafitem (tzv. temperovaná litina), vzniká rozkladem cementitu temperováním.

### 5. LITINA S KULIČKOVÝM GRAFITEM

Litina s kuličkovým grafitem, také nazývaná tvárná litina, je slitina železa a uhlíku s vysokým obsahem uhlíku, až do 4%. Standard uvádí označování litiny s kuličkovým grafitem, jako EN-GJS.

Struktura této litiny obsahuje kovovou matrici a grafit (viz. obr.4), který je vyloučen ve formě kuliček. Z hlediska vlastností litiny je ideálním tvarem dokonalá kulička, rovnoměrně rozložená, jemnozrnná, se stejnoměrnou velikostí. Nepravidelné rozložení a výskyt hrubých grafitových útvarů je příčinou nehomogenního rozložení napětí a horších mechanických vlastností.



Obrázek 4 – Litina s kuličkovým grafitem, feritická

Grafit ovlivňuje výrazně výsledné vlastnosti materiálu, ve kterém se objevuje. Záleží na jeho koncentraci, tvaru, velikosti a rozložení v matrici, kdy jsou tyto vlastnosti ovlivněny především způsobem výroby a odlévání, tloušťkou stěny odlitku, či materiálu slévárenské formy.

"U litin s příznivým tvarem grafitu (LKG, temperovaná litina) lze dosáhnout mechanických vlastností srovnatelných s ocelí a současně zachovat specifické vlastnosti litiny, které zaručuje grafit. U těchto druhů litin lze také měnit v poměrně značném

rozsahu strukturu základní kovové hmoty (matrice), a tím i jejich vlastnosti tepelným zpracováním."[3]

Kovová matrice v nelegovaných litinách za normální teploty obsahuje ferit, perlit, či další strukturní složky jako steadit. Nesmíme také zapomínat na vměstky. Legováním a tepelným zpracováním lze dosáhnout obsahů dalších fází, jakými jsou austenit, martenzit, bainit aj.

### 5.1. Metalurgie litiny s kuličkovým grafitem

Litina s kuličkovým grafitem je vyráběna ve slévárnách. Pro potřeby metalurgie LKG je výhodnější tavení v elektrické indukční peci(viz.obr.5). V indukční peci je elektrická energie přiváděna do vsázky prostřednictvím elektromagnetické indukce. Střídavý proud je přiváděn o vhodné energii do primární cívky a ta iniciuje v jejím okolí střídavé magnetické pole. Toto pole vyvolává v sázce vznik vířivých proudů a způsobuje její ohřev. Výhodou oproti kuplovně je snadná regulace tavícího procesu, menší propal a velmi přesné chemické složení litiny za cenu větších počátečních investic a vyšší spotřeby energie.



Obrázek 5 – Indukční pece

V prvním kroku sestavíme kovovou vsázku, tento výchozí materiál se skládá z ocelového šrotu, vratných litin a samozřejmě surového železa s dalšími přísadami. Tyto výchozí suroviny putují do elektrických pecí, kde jsou roztaveny a zpracovány. Je důležité dávat pozor na škodlivé prvky, které se mohou objevit se vsázkovým materiálem, neboť tyto prvky (např. olovo, síra) mohou narušovat, nebo úplně zamezit tvorbě kuličkového grafitu. Po odstranění strusky z povrchu taveniny provádíme modifikaci.

K výrobě litiny s kuličkovým grafitem se jako modifikačního prvku využívá hořčík. Cílem modifikace železné taveniny hořčíkem je dosažení změny fyzikálních vlastností taveniny tak, aby se uhlík vyloučil v podobě kuliček a ne v podobě lamel. Hořčík je reaktivní prvek s velkou afinitou k síře a kyslíku. Jeho rozpustnost v železe je přibližně 0,08% a vypařovací teplota okolo 1100 °C. Obvyklé modifikační teploty, které se pohybují okolo 1500 °C, způsobují tlak hořčíkových par okolo 10 bar. Takto vysoký tlak komplikuje modifikační proces, proto je nutné modifikace hořčíkem ve speciálních zařízeních, které tlaky vyrovnávají. Např. Fisherův konvektor. Kromě problému s vysokým tlakem je jeden z dalších problémů rychlý pokles obsahu hořčíku v tavenině. Toto má za vinu vysoká afinita hořčíku ke kyslíku a síře. Chtěný efekt modifikace je tímto omezen na přibližně 15 minut. Vlastnosti taveniny jsou před litím optimalizovány očkováním.

Očkování je aplikace vnášení očkovacích látek do roztavené litiny, které podporují vznik zárodků pro krystalizaci grafitu. Zvýšením počtu zárodků se zlepšují podmínky pro nukleaci a růst grafitu. "Důsledkem očkování je zmenšení sklonu ke vzniku zákalky, zjemnění grafitu a rovnoměrné vyloučení grafitu v celém odlitku. "[6] Očkování je s výhodou používáno, pokud jsou nepříznivé podmínky pro grafitizaci. To může být například rychlejším ochlazováním odlitku, či jejím chemickým složením, např. velkým obsahem karbidotvorných prvků. Důsledkem mohou být vysoké tvrdosti a špatné mechanické vlastnosti. Nesmíme také zapomínat, že i vysoký počet eutektických buněk může mít negativní vliv. Čím větší je dispersita, tím se zvyšuje sklon ke kašovitému tuhnutí a vniku pórovitosti[6].

Po odlití LKG záleží na obsahu jednotlivých prvků, jakou strukturu můžeme získat. Může se jednat o strukturu feriticko-perlitickou s různým poměrem feritu a perlitu, nebo strukturu čistě feritickou, čistě perlitickou, martenzitickou, nebo austenitickou. Další struktury lze získat tepelným zpracováním (např. strukturu bainitickou).

#### 5.1.1. Kelímková reakce

Ke kelímkové reakci dochází při tavení v elektrické indukční peci. Je to oxidace uhlíku a křemíku dle (3):

$$(SiO_2) + 2[C] \leftrightarrow [Si] + 2\{CO\} \tag{3}$$

Kde jednotlivé závorky mají tento význam:

() uvedené složky tvoří strusku

[] uvedené složky jsou rozpuštěné v kovu

{ } uvedené složky jsou v plynném stavu

Dále se zjišťuje rovnovážná teplota t<sub>i</sub>, kterou zjistíme z grafu (viz. obr. 3) z obsahů uhlíku a křemíku v tavenině. Rovnovážná teplota nám udává, kdy je litina s určitými obsahy C a Si v rovnováze s určitým množstvím v ní rozpuštěného kyslíku[6].



uhlíku při parciálním tlaku CO

Pokud budeme používat vyšší teplotu tavení, než je rovnovážná, přebytek kyslíku bude odstraňován z taveniny ve formě CO plynu z důsledku uhlíkového varu – to znamená průběh rovnice zprava do leva[6].

Při nižších teplotách, než je teplota rovnovážná, je obsah kyslíku regulován křemíkem a přebytek kyslíku se váže na Si ve formě Sio<sub>2</sub> a rovnice probíhá zleva doprava[6].

#### 5.2. Krystalizace LKG, růst jeho složek a struktur

Pro studium struktury litin, podstaty nukleace a růstu grafitu je nutné správné vyjádření mechanizmu tuhnutí litiny s kuličkovým grafitem. V dnešní době již je k dispozici velké množství publikací, věnující se tomuto tématu.

Sledování fázových přeměn lze pomocí rovnovážného diagramu. U litin si ale musíme dát pozor na přísady, které významně ovlivňují fázové přeměny. Kromě uhlíku, je to také křemík. U litin s nižším obsahem křemíku (cca. 1%Si) je možno sledovat fázové přeměny pomocí metastabilního diagramu Fe-Fe<sub>3</sub>C, ale u litin s vyšším obsahem uhlíku (>2%Si) je nutno sledovat fázové přeměny v ternárním diagramu. Pokud uděláme ternárním diagramem řez při konstantním obsahu křemíku, získáme diagram podobný standartním rovnovážným diagramům. Odlišuje se však existencí teplotního rozmezí, v němž probíhá eutektická a eutektoidní přeměna(viz. obr.13).

Tuhnutí litin, s výjimkou eutektické litiny, probíhá ve dvou procesech, krystalizací primární fáze následovanou krystalizací eutektika, jako samostatným procesem. Každý z těchto procesů začíná nukleací, neboli tvorbou krystalových zárodků z přesyceného roztoku, a následným růstem. Nukleace máme homogenní, nebo heterogenní, neboli nukleace za pomocí krystalových zárodků se složením jako základní materiál, nebo za pomocí cizích částic. V reálných podmínkách nejčastěji probíhá nukleace heterogenním mechanizmem, tedy na cizích zárodcích. Abychom dosáhli dostatečného množství grafitizačních zárodků, a tím dosáhli zjemnění grafitu, používáme očkování[6].

#### 5.2.1. Grafitický růst a růst grafitického eutektika

Růst grafitu začíná na vhodných cizích zárodcích. Pro vznik kuličkového grafitu je potřeba ovlivnění taveniny očkováním, a to např. hořčíkem. Tyto přidané látky

vyvolávají zvýšené povrchové napětí na rozhraní grafit-tavenina a vyvolávají tak krystalizaci tvaru s nejmenším povrchem, tj. koule(viz.obr.7). Každé zrno se skládá z většího množství krystalů, které vyrůstají ze společného zárodku, těsně vedle sebe.



Obrázek 7 – Zrna grafitu v LKG(vlevo), strukturní model grafitu (vpravo)

Okolí růstu grafitu je ochuzováno o uhlík, který je spotřebováván na růst grafitu. Tento jev má za následek růst austenitu v okolí grafitu a jeho oddělení od zbytku taveniny. Grafitická zrna jsou v obálce austenitu(viz.obr.8). Transport uhlíku z taveniny k zrnu grafitu dochází difúzí atomů uhlíku austenitem.



Obrázek 8 – Austenitická obálka kolem grafitického zrna v tavenině

#### 5.2.2. Feritická struktura

Čistě feritickou strukturu lze získat několika způsoby. Jeden z nich je úprava chemického složení LKG, konkrétně přidáním křemíku. Takto získaná feritická LKG s vyšším obsahem křemíku má vyšší tvrdost a pevnost, než je tomu u jiných metod získávání feritické struktury, jako je například tepelné zpracování[7].



Obrázek 9 – LKG ve stavu po odlití – feritická struktura (100x)

#### 5.2.3. Feriticko-perlitická struktura

Tato struktura obsahuje s různým poměrem ferit a perlit. Aby převažoval ferit, tak zvýšíme obsah křemíku (2 až 3,2%Si) a snížíme obsah manganu (cca 0,5-0,2%Mn). Poté má struktura větší tažnost a menší pevnost, než litina perlitická. Pokud zvyšujeme obsah křemíku i manganu, tak zvyšujeme tvrdost a snižujeme houževnatost[7].



Obrázek 10 - LKG ve stavu po odlití – Feriticko-perlitická struktura (100x)

#### 5.2.4. Perliticko-feritická struktura

Struktura s převážným obsahem perlitu. Obsahuje méně křemíku (1,8 až 2,6%Si) a více manganu (0,4-0,8%Mn). Pokud má LKG toto složení, tak má dobré a vyrovnané mechanické vlastnosti. Pokud opatrně zvyšujeme obsah křemíku i manganu, aby byla zachována původní struktura, roste pevnost litiny a tvrdost na úkor tažnosti a houževnatosti. To platí i obráceně pokud jejich obsahy budeme snižovat[7].



Obrázek 11 - LKG ve stavu po odlití – Perliticko-feritická struktura (100x)

#### 5.2.5. Perlitická struktura

Při dostatečně rychlém ochlazování a určitém složení (nízký Si, vyšší Mn) lze získat čistě perlitickou strukturu. Takto získaná perlitická struktura ale může ve slabších stěnách odlitku vyloučit karbidy – cementit. Abychom tomu zamezili, tak musíme přidat další přísady jako měď a cín. Tyto prvky také brzdí feritizaci[7].



Obrázek 12 - LKG ve stavu po odlití – Perlitická struktura (100x)

#### 5.3. Chemické složení LKG

Vhodným výběrem jednotlivých prvků přidaných do LKG můžeme řídit strukturu a tím mechanické vlastnosti materiálu. Volba struktury má výrazný vliv na mechanické vlastnosti výsledného materiálu a její volba závisí na účelu použití materiálu v praxi. Jak bylo zmíněno, tak příznivý tvar grafitu sám o sobě zlepšuje mechanické vlastnosti, ale získání maximálních hodnot pro daný účel je otázkou vhodného, optimálního chemického složení.

V ČSN EN 16124 (420962) je u chemického složení nízkolegované feritické litiny s kuličkovým grafitem limitován pouze obsah křemíku a molybdenu. Jak bylo napsáno v odstavci 2.2., tak křemík značně ovlivňuje výsledné vlastnosti těchto litin. Dále norma uvádí, že pokud není uvedeno jinak, tak obsah ostatních prvků je ponechán na volbě výrobce[2].

Pokud bychom, pro představu, chtěli vědět přibližný obsah základních prvků v této litině, tak můžeme použít literaturu např. Nauku o materiálech od Pluhaře[3] v níž se uvádí přibližná hodnota prvků v LKG(viz. tabulka 1)

Tabulka 1 – Hodnoty obsahu prvků v LKG

Uhlík	Křemík	Mangan	Fosfor	Síra	Hořčík
3,2-4,0%	1,8-3,0%	0,2-0,8%	max.0,1%	max. 0,03%	0,04-0,08%

#### 5.3.1. Vlivy přísadových prvků

**U** h l í k – Uhlík, jako takový, nemá velký dopad na mechanické vlastnosti, spíše mírně snižuje pevnost a tvrdost. Má ale vlastnosti, které velice pozitivně podporují a zjednodušují aplikace použití litin v praxi. Uhlík podporuje grafitizaci, která vede k většímu množství vyloučeného grafitu. Větší obsah grafitu v litině pozitivně ovlivňuje řadu vlastností, jako jsou útlumové vlastnosti, či kompenzace stahování, ke které dochází při krystalizaci austenitu. Čím více je uhlíku vyloučeno jako grafit, tím menší je stahování litiny při tuhnutí. Velké množství uhlíku ale způsobuje zhrubnutí grafitu.

**K**ř**e**m í **k** – Křemík stejně jako uhlík podporuje grafitizaci, což vede k značným výhodám (viz. Uhlík). Patří mezi feritotvorné prvky, které vedou ke snížení maximální rozpustnosti uhlíku v austenitu. Vlivem křemíku (>2% Si) také dochází ke vzniku pásma v oblasti eutektické teploty, kde je v rovnováze austenit, tavenina a grafit. Kromě pásma v oblasti eutektické teploty, vzniká také rozmezí teplot vymezené teplotami A<sub>1,1</sub> a A<sub>1,2</sub>, ve kterém koexistují ferit, austenit a grafit (viz. obr. 13)[9].



Obrázek 13 – Rovnovážný diagram Fe-C-2% Si grafitu

Křemík, díky svým feritotvorným vlastnostem, zvyšuje teplotu přeměny  $A_1$  a  $A_{C3}$ , čímž snižuje kritickou rychlost ochlazování a zvyšuje oblast použití feritu do vyšších teplot. (Zvýšení obsahu křemíku může zvýšit teplotu přechodu  $A_{c1}$  až na 860°C).

S obsahem křemíku roste i pevnost matrice LKG i za vyšších teplot. Hodnotu výrazně zvyšuje obsah molybdenu. S vyššími obsahy křemíku ale také nestoupá mez tečení a příliš vysoké obsahy (>5%Si) zhoršují slévatelnost.

**M o l y b d e n** – Molybden zvyšuje pevnost za normálních i vyšších teplot. S kombinací křemíku a do 1% obsahu Mo lze dosáhnout výrazného zvýšení  $R_m$ . Molybden také zvyšuje odolnost vůči oxidaci. Snižuje citlivost na tloušťku stěn. Legováním molybdenu se tvoří typ interdendritických karbidů Mo<sub>2</sub>C, který zůstává i po vyžíhání. Tento karbid zaručuje přiměřenou pevnost v tahu při zvýšené teplotě. Zvýšená hodnota molybdenu způsobuje křehkost vlivem intenzivní segregace Mo po hranicích eutektických buněk[9].

**M a n g a n** – Mangan stabilizuje perlit. Zejména u tvárné litiny ho také zjemňuje. Zvyšuje pevnost litiny, tvrdost a odolnost proti otěru. Mezi negativní účinky se řadí snižování tažnosti a obrobitelnosti tvárné litiny. Segreguje k hranicím eutektických buněk – působí pokles rázové houževnatosti zastudena.

#### 5.4. Aplikace litiny s kuličkovým grafitem

Litina s kuličkovým grafitem se začala průmyslově používat přibližně od poloviny 20. století. Ačkoliv by se mohlo zdát, že po této době bude nahrazena jiným materiálem, stále dokazuje své kvality a vlastnosti i v moderních aplikacích.

Dnešní velká spotřeba LKG je na trubky. Při současném trendu automative nesmíme zapomínat také na skříně převodovek. Kromě toho je stále také hojně využívána na menší mechanické součásti, jako jsou např. ozubená kola.

Jedna z často debatovaných výhod je její menší hmotnost, než oceli při zachování relativně dobrých mechanických vlastností. Je to způsobeno obsahem kulových zrn grafitu ve struktuře LKG, které mají menší hustotu. Odlitek z LKG může mít až 10% menší hmotnost, než stejná část ocelová.

Další často využívaná vlastnost odlitků z LKG je dobrá schopnost útlumu. Vystaveným vibracím dokáže odolávat lépe, než ocelový odlitek. Dokáže pohltit až 3x více vibrací. Velká schopnost útlumu má za následek snížení hlučnosti a tím dopomáhá ke zlepšení pracovního prostředí. S velkým úspěchem se používá na skříně převodovek.

Kromě dobrých vlastností samotných odlitků a výrobku z LKG patří mezi jeho výhody jeho slévárenské vlastnosti. Jak můžeme pozorovat z binárních diagramů Fe-C, tak pro LKG je vyžadována nižší tavící teplota. To má za následek šetření energií a namáhání forem. Další vlastnost LKG využitelná při tuhnutí litiny je grafitický růst. Při tuhnutí litiny se tvoří grafit a ten způsobuje vyplnění formy při tuhnutí. Kromě toho má také lepší zabíhavost, než ocel.

Pokud bychom pozorovali povrch obrobeného odlitku z LKG, tak bychom zjistili velké množství rozříznutých zrn grafitu. Ty slouží při protilehlé funkční ploše jako mazadlo a pokud se vydrolí, tak vzniklé jamky působí jako zásobníky na oleje, či jiná mazadla.

LKG, která obsahují feritickou, či ferticko-perlitickou strukturu jsou velmi dobře obrobitelné. Kromě feritu, který je dobře obrobitelný je dobrá obrobitelnost přisuzována i grafitu, který maže břit nástroje.

#### 5.5. Použití LKG u tepelných aplikací

U tepelných aplikací je důležité si dát pozor na použitou strukturu LKG a vědět jakým podmínkám bude výsledný výrobek vystavován. Také je důležitá určitá chemická úprava, abychom dosáhli potřebných fyzikálních a mechanických vlastností za zvýšené teploty.

LKG s perlitickou strukturou nelze používat dlouhodobě v tepelných aplikacích, je to z důvodu rozpadu perlitu, ke kterému dochází při dlouhodobém ohřevu nad 400°C. Žádné přísady tomu nedokáží zabránit. Z toho důvodu se pro práci výrobku z LKG využívá takřka výhradně feritické druhy litin[5].

Grafit svým růstem ochuzuje své okolí o uhlík a tak se jednotlivá grafitová zrna nacházejí v austenitické obálce. Takže díky grafitu, který je schopen vytvářet vzájemně izolované oblasti, se zpomaluje pronikání kyslíku do hloubky materiálu a zvyšuje se odolnost proti oxidaci u LKG. Další zvýšení odolnosti proti oxidaci lze dosáhnout legováním křemíkem (cca 4%Si), který je schopný na povrchu odlitku vytvořit oxidickou vrstvu. Tato oxidická vrstva je ale vystavena dilatacím při objemových změnách přechodu feritu do austenitu, které porušují souvislost ochranné vrstvy. Vyšší obsah křemíku ale zvyšuje teplotu přechodu  $A_{C1}$  nad 800°C[5].

Zlepšení pevnostních vlastností za zvýšených teplot je dosahováno legováním molybdenem (0,4-0,6%Mo). Při vyšších obsazích molybdenu vznikají na hranicích zrn karbidy, které mají za následek snížení tažnosti a obrobitelnosti[5].

LKG má nízkou tepelnou vodivost a vysoký Youngův modul. Tyto dvě skutečnosti mají za následek větší napěťové špičky při rychlých teplotních změnách, které vedou ke vzniku prasklin.

#### 5.5.1. Eichelbergův faktor

EF je veličina, která vyjadřuje odolnost materiálu proti tepelné únavě, kterou vyvolává nerovnoměrné ochlazování, či ohřev různých partií jedné součásti. Deformace vyvolané teplem jsou trvalé. Čím vyšší je hodnota EF, tím je odolnější materiál vůči tepelné únavě[1].

EF se vypočítá následujícím vzorcem (3):

$$EF = \frac{R_m \times \lambda}{E \times \alpha} \tag{3}$$

Kde  $R_m$  je mez pevnosti v tahu v Mpa.  $\lambda$  je tepelná vodivost v  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ . E je Youngův modul a  $\alpha$  je koeficient délkové roztažnosti v  $K^{-1}$ .

Ze slitin železa náleží nejvyšší hodnoty EF právě grafitickým litinám, proto se používají na výfukové trakty spalovacích pístových motorů.

#### 5.6. Litina typu EN GJS SiMo

Výrobci motorových vozidel se v poslední době soustřeďují na výběr materiálů s dobrými vlastnostmi za zvýšených teplot. Vede je k tomu zvyšující se teplota způsobená chodem motoru. Dříve bylo používáno palivo navíc, aby se části motoru chladili, to vedlo ke zvýšeným emisím, které byly vypouštěny do vzduchu. Náročnější emisní normy vytvářejí tlak na výrobce automobilů k nalezení motoru s ohledem na životní prostředí[10].

Jde o litiny s kuličkovým grafitem legované křemíkem a molybdenem. Obsah prvků bývá typicky v rozmezí 4-6%Si a 0,5-2%Mo. Tento obsah zvyšuje pevnost v tahu za zvýšených teplot, zvýšení odolnosti proti prasknutí a zlepšení creepových vlastností. Standardně je lze použít až do teplot  $T_A$  860°C, což činí tento materiál jako oblíbenou volbu pro výfuková potrubí a kryty turbodmychadel. Konkrétní hodnota teploty

přeměny  $T_A$  feritické matrice na austenitickou závisí na obsahu Si – roste s jeho množstvím. Vyšší obsahy těchto prvků mají také za následek zlepšení rozměrové stability odlitku[10].

Křemík stabilizuje feritickou matrici, což zvyšuje teplotu transformace A<sub>1</sub>. Také přispívá k odolnosti proti oxidaci, díky vytvoření SiO<sub>2</sub> vrstvy. Křemík také vytváří společně s Mo a Fe intermetalické sloučeniny, které přispívají celkové pevnosti. Zvyšování křemíku ale má také za následek ztrátu houževnatosti a obrobitelnosti[9].

Přidávání molybdenu vede ke vzniku karbidů v mezibuněčných oblastech. Všeobecně pak molybden zvyšuje pevnost za zvýšených teplot a obrobitelnost, ale snižuje houževnatost.

Standartní vlastnosti LKG s kuličkovým grafitem SiMo jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 2):

EN 1563 Označení materiálu	Tvrdost HB 5/750	Pevnost v tahu Rm [N/mm²] min.	0,2% - mez kluzu Rp0,2 [N/mm²] min.	Tažnost A [%] min.	Struktura
EN-GJS SiMo 4-05	-	-	-	-	-
EN-GJS SiMo 4-1	200-260	600	500	3	-
EN-GJS SiMo 5-05	-	-	-	-	-
EN-GJS SiMo 5-1	200-240	550	480	5	-

Tabulka 2 – Mechanické vlastnosti GJS SiMo

### 6. VYSOKOTEPLOTNÍ KOROZE

Spalování nafty vede k vytváření výfukových plynů, které obsahují vodní páru, kyslík, oxid uhličitý a další, které vytváří vhodné prostředí pro vznik vysokého množství oxidačních produktů.

Výfuková potrubí v automobilech jsou náročná prostředí. Jsou vystavována výskytu oxidů za vysokých teplot, neustálým prouděním plynů a změnám tlaků. Vysokoteplotní koroze je komplexní proces, při kterém dochází k reakci mezi kovy výfukového potrubí a oxidy ve spalinách, kdy jejich kombinace může vést ke tvorbě oxidických vrstev na povrchu kovu. Toto prostředí může mít za následek vypařování oxidů, či modifikaci povrchu (např. nauhličování, či nitridaci)[9].

Pokud se na povrchu kovu vytvoří vrstva oxidů, tak tato vrstva může fungovat jako ochranná bariéra redukující difúzi a další oxidační procesy. Nicméně pokud tato vrstva obsahuje velkou koncentraci defektů, jako jsou póry, praskliny atd., oxidační reakce mohou pokračovat až ke vzniku lomu, nebo rozpadu.

Další důležitý aspekt je koroze způsobená kondenzací. Kondenzace může nastat například při studeném startu, nebo v průběhu chlazení motoru. Zkondenzovaná kapalina může proniknout do okují přes póry, či trhliny, co jsou na povrchu. Tam se může podílet na korozní reakci. Korozní prostředí je také tvořeno při reakci síry a oxidu dusíku s vodní párou. Toto prostředí může vytvářet kyseliny, které vytvářejí agresivní prostředí. Kromě toho, chloridy od vzduchu ze vstupu, mohou být také přítomny v kondenzátu[9].

#### 6.1.Koroze v LKG

Oxidická vrstva vytvořená na povrchu litiny s kuličkovým grafitem je obvykle tvořena dvěma oxidickými vrstvami, kde vnější vrstva je tvořena difundovaným železem FeO (viz . obrázek 14, kde je znázorněn jako a) a vrstva pod ní transportovaným kyslíkem, který obklopuje grafit a karbidy Fe-Si-oxid (viz. obrázek 14, kde je znázorněn jako b)[9].

Přidání křemíku (4%Si) vede k tvorbě SiO<sub>2</sub>, která slouží jako bariérová vrstva mezi rozhraním oxid/kov (viz. obrázek 14, kde je znázorněn jako c). SiO<sub>2</sub> snižuje rychlost oxidace. Litiny SiMo jsou náchylné k vytvoření komplexních karbidů v mezibuněčných prostředích stejně jako podél hranic zrn. Povrchová vrstva by mohla zabránit reakci s dusíkem ve výfukových plynech[9].



Obrázek 14 – Fotografie z EDS ukazující strukturu povrchu

### 7. RENTGENOVÁ STRUKTURNÍ ANALÝZA

Rentgenová strukturní analýza se zabývá analytickým studiem interakce mezi krystalickým vzorkem a rentgenovým zářením. Tato metoda umožňuje určit absolutní strukturu molekul, neboli polohy atomů, vazebné délky a úhly v krystalové mřížce.

Metoda spočívá ve srovnatelných rozměrech krystalové mřížky a délky rentgenového záření. Rentgenový svazek dopadá na vzorek, kdy musí dojít ke splnění Braggovy podmínky.

Braggova rovnice je vyjádřena následujícím způsobem (4):

$$2 \times d \times \sin\theta = n \times \lambda \tag{4}$$

Kde d je vzdálenost dvou paralelních rovin.  $\Theta$  je úhel, který svírá dopadající paprsek s rovinou krystalu a  $\lambda$  je vlnová délka.



Obrázek 15 – Schéma difrakce na mřížce

Pokud je Braggova podmínka splněna, tak detektor může detekovat interferované rentgenové záření o stejné vlnové délce. Na krystalické mřížce dochází k difrakci (tzv. ohybu) rentgenového záření. Směry a intenzity difraktovaného záření se měří a vyhodnocuje se výsledná struktura.

### 8. RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Rastrovací elektronový mikroskop, také nazývaný řádkovací, je elektronový mikroskop využívající soustředěného svazku elektronů k pozorování povrchů vzorků. Svazek elektronů, který se získává ze žhavené, či autoemisní katody, je fokusován přes systém elektromagnetických čoček na povrch vzorku. Informace se získává odraženými elektrony, sekundárními, které dopadají na detektor.



Obrázek 16 – Rastrovací elektronový mikroskop

Obraz vzniká způsobem, kdy různé strukturní součásti emitují různou hustotu sekundárních elektronů, které způsobují rozdíly v signálu, jež vyvolávají rozdíly v jasu obrazovky. Tyto rozdíly v jasu obrazovky vnímáme jako kontrast.

Touto metodou dosahujeme vysoké rozlišovací schopnosti, trojdimenzionální vzhledu obrazu a ostrosti obrazu. Vzorky pro rastrovací elektronovou mikroskopii mají několik zásad. Jedná se o omezení velikosti vzorku, jeho čistotu, kdy každá nečistota zkresluje obraz, a vodivost vzorku. Nekovy lze "zvodivostnit" napařením vodivé vrstvy kopírující povrch.

# II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část obsahuje použití technologických metod a experimentů, pro odůvodnění teplotní degradace výfukového potrubí.

Po seznámení s problémem, předkládá výchozí hodnoty a kontroluje dovolené meze použití. Pokračuje analýzou výfukových potrubí, které byly teplotně přetíženy. Analyzuje zkoumání povrchu po teplotní degradaci a jeho kontrolu. K definici povrchových parametrů používá výsledků z průběhů tvrdosti. Dále se zabývá zkoumáním struktury za pomoci elektronového skenovacího mikroskopu a vytvoření přehledu a podkladů pro chemické zkoumání. Zkoumání chemického složení, ať už lokálního, nebo celkového vede k závěrům, které finišují celou experimentální část.

Jednotlivé kapitoly praktické části uvádí zhodnocení a diskuzi výsledků. Na konci práce je závěr, který zhodnocuje výsledky všech měření a slouží jako ucelená kapitola, která se využije pro rychlé pochopení celé problematiky této diplomové práce.

### 9. DÍLY VÝFUKOVÉHO POTRUBÍ

Součásti výfukového systému motorů tvoří výfukové kanály hlav válců, sběrná výfuková potrubí, střední díl výfukového potrubí, turbodmychadlo, katalyzátor s výfukem do atmosféry.

Tradičně se jedná o odlité díly, oběžná kola turbodmychadla jsou přesné odlitky z žárupevné slitiny, katalyzátor je z plechu korozivzdorné feritické oceli. Střední díly a sběrná potrubí musí umožňovat volnou tepelnou dilataci bez nadkritických tepelně napěťových únavových cyklů.

Na obrázku 15, 16, 17 jsou příklady rozdílných konstrukcí středních dílů výfukových potrubí a na obrázku 18 je sběrný boční díl výfukového potrubí.



Obrázek 17 – Příruba turbodmychadla pro krátké šrouby



Obrázek 18 – Příruba turbodmychadla tuhé konstrukce s dlouhými průchozími šrouby



Obrázek 19 – Střední díl výfukového potrubí



Obrázek 20 – Boční sběrný díl výfukového potrubí

#### 9.1. Standartní hodnoty a vlastnosti litiny SiMo

Výfuková potrubí motorů firmy TEDOM s.r.o. jsou vyráběny z litiny s kuličkovým grafitem legované Si a Mo dle ČSN 72 0962, EN 16124. Značení GJS – SiMo40-6 (s 3,8-4,2%Si a 0,5-0,7%Mo). Standartní tvrdosti se dosahuje v rozmezí HB 90-240, meze pevnosti  $R_m$  min. 480 MPa. Stěny L jsou tlusté 6mm, střední průměr roury je 76 mm.

Prvky Mo a Mn podporují chemickou segregaci. Ta způsobuje zvýšenou koncentraci Si v centrech eutektických buněk. Přeměna ferit-austenit tedy probíhá v intervalu teplot s postupnou přeměnou složky končící v centrech eutektických buněk, a to při teplotách vyšších, než je tomu u rovnoměrně rozložené koncentrace Si v buňce.

Na obrázku 19 je běžná struktura GJS SiMo 40-6 zobrazující globuly grafitu (kuličkový, až zrnitý grafit) ve feritické matrici. Lze vidět i karbidy Mo a intermetalické sloučeniny SiMoFe vzniklé po hranicích zrn.



Obrázek 21 – Běžná struktura GJS SiMo 40-6

#### 9.2.Kontrola chemického složení dílů výfukového traktu

Kontrola chemického složení byla provedena RTG spektrometrem na ještě nepoužitých dílech týchž dodávek stejných dodavatelů v TEDOM a.s. Proběhla na čtyřech místech. Na sběrném potrubí, na jeho třech částech a na skříni turbodmychadla. Turbodmychadlo je také z materiálu GJS SiMo 40-6. Výsledky jsou v tabulce 3:

Potrubí	Si	Мо	Mn
Sběrné levé	3,4	0,7	0,3
Střední	3,97	0,665	0,35
Sběrné pravé	3,51	0,68	0,28
Skříň turbodmychadla	4,23	0,65	0,34
GJS SiMo	Min 3,8	Min 0,5	nepředepi-
40-6	Max 4,2	Max 0,7	suje se

Tabulka 3 - Chemické složení potrubí a skříně turbodmychadla

Z naměřených hodnot Si lze zjistit teplotu přeměny T<sub>A</sub>.

Pro zjištění teploty přeměny T<sub>A</sub> použiji následující vzorce (4,5):

$$T_{Amin} = 29 \times Si + 693 \tag{5}$$

$$T_{Amax} = 28 \times Si + 805 \tag{6}$$

Vypočítaná hodnota T<sub>A</sub> pro sběrné levé potrubí:

 $T_{Amin} = 29 \times Si + 693 = 29 \times 3.4 + 693 = 791.6^{\circ}C$ 

 $T_{Amax} = 28 \times Si + 805 = 28 \times 3.4 + 805 = 900.2^{\circ}C$ 

Vypočítaná hodnota T<sub>A</sub> pro sběrné střední potrubí:

 $T_{Amin} = 29 \times Si + 693 = 29 \times 3,97 + 693 = 808,13^{\circ}C$ 

 $T_{Amax} = 28 \times Si + 805 = 28 \times 3,97 + 805 = 916,16^{\circ}C$ 

Vypočítaná hodnota T<sub>A</sub> pro sběrné pravé potrubí:

 $T_{Amin} = 29 \times Si + 693 = 29 \times 3,51 + 693 = 794,79^{\circ}C$  $T_{Amax} = 28 \times Si + 805 = 28 \times 3,51 + 805 = 903,28^{\circ}C$ 

Vypočítaná hodnota T<sub>A</sub> pro skříň turbodmychadla:  $T_{Amin} = 29 \times Si + 693 = 29 \times 4,23 + 693 = 815,67^{\circ}C$  $T_{Amax} = 28 \times Si + 805 = 28 \times 4,23 + 805 = 923,44^{\circ}C$ 

Sběrná potrubí mají nižší jak předepsaný obsah Si. Z výsledků teplot přeměny  $T_A$  poté vychází nižší teplota, než na skříni turbodmychadla. Nižší teplota přeměny může být kritickým bodem, proč došlo k tepelné degradaci potrubí.

# 10. TEPLOTNÍ PŘETÍŽENÍ VÝFUKOVÝCH POTRUBÍ GJS SIMO

Provoz výfukových potrubí stovky hodin nad teplotou přeměny  $T_A$  nevratně znehodnocuje strukturu a tím užitné parametry. Tím výfukové potrubí nemůže splňovat svůj pracovní režim. Dochází k tepelné degradaci potrubí, která "nafoukla" potrubí a tím vytvořila praskliny v nejvíce namáhaném místě (Viz.obr.19).



Obrázek 22 – Popraskaný povrch potrubí s tepelnou prasklinou odprýskanými oxidy

#### 10.1. Analýza podélných řezů

Byly provedeny řezy stěnou s oprýskanými oxidy (Viz. obr. 20) a se zachovanými oxidy (Viz. obr. 21). Příčný řez odhalil na výbruse dvě odlišné matrice oddělené pásmem mikrotrhlin.



Obrázek 23 – Řez stěnou se struskou ve stěně s odprýskanými oxidy



Obrázek 24 – Řez stěnou při lomu se zachovanými oxidy

#### 10.2. Průběh tvrdosti přes tloušťku trubky

Měření tvrdosti proběhlo napříč tloušťky bočního dílu sběrného potrubí. Zleva na grafu (viz. obr. 22) dostáváme vysoké hodnoty tvrdosti až 520 HV v hloubce do 0,65 mm, které náleží vrstvě okují pod vnější minerální isolací. Kovové nosné jádro, které je tlusté asi 2 mm dosahuje pevnosti 155 HV. Kolem jádra je pásmo rozptylu hodnot s tvrdostmi 80 HV. Vnitřní vrstvě okují, tlusté asi 1 mm, náleží zase větší tvrdost a to 630 HV, což je až o 110 HV více než u vnější vrstvy okují.



Obrázek 25 – Průběh tvrdosti stěnou s oxidy

Další měření mikrotvrdosti (viz. tab.4) probíhalo na sběrném potrubí a to na všech třech dílech – boční pravé, boční levé a střední sběrný díl. Výsledky ukázaly pokles všech naměřených a spočítaných hodnot na přepážce mezi dvěma rourami – společné stěně obou rour. (viz. obrázek 15).

Potrubí	Boční levé	Střední díl – dvojitá roura			Boční pravé	Před exp.
partie	Stěna roury	Stěna A	přepážka	Stěna B	Stěna roury	
Min	87	108	71,3	98	88	240
Max	100	125	78,5	100	120	270
Odhad <sup>*</sup> $R_m$	254	307	215	270	298	640
F stěny N/mm	1016	1228	860	1080	1192	3840

Tabulka 4 – Tvrdost HV30 (střední hodnoty z pěti měření) ve stěnách potrubí a odhad nosnosti F segmentu 1(mm)×L(mm) tloušťky stěny

\*odhad za předpokladu kuličkového grafitu

Pokles nosnosti F stěn klesl až na ¼ původní hodnoty. U středního dílu byly nejnižší hodnoty naměřeny na přepážce mezi dvěma stěnami roury. Je to z důvodu namáhání středové části z obou stran, kdy nemá možnost přepážka kam odvádět teplo.

### **11.METALOGRAFIE**

Metalografie byla provedena metodou SEM (ŘEM – řádkovací elektronová mikroskopie) byla provedena mikroskopem VEGA 3 TESCAN.

Na získaných obrázcích (obrázek 25 a 26) vidíme vrstvu vysokoteplotní koroze, kterou tvoří porézní a kompaktní pásmo s otisky původních zrn grafitu. Za provozu poté tyto otisky pohlcují bílé, téměř bezgrafitové metalické pásmo (zvětšení viz. obr. 27).



Obrázek 26 - Rozhraní povrchu s pásmy oxidů



Obrázek 27 – Rozhraní povrchu s lépe viditelnými otisky grafitu



Obrázek 28 – Světlý metalický pás mezi okujemi a jádrem stěny provozně degradované litiny

S narůstající vzdáleností od okraje stěny dominuje pás tmavé matrice se shluky dutin po grafitu a difundujících prvcích (viz. obr.28).



Obrázek 29 – Přechod jádra stěny do bílé podpovrchové vrstvy

Globulární, řídkou morfologii šedé matrice jádra je vidět na dalších obrázcích 29, 30:



Obrázek 30 – Šedá matrice jádra



Obrázek 31 – Šedá matrice jádra

# 12.RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE – LINEÁRNÍ ANALÝZA

Lineární analýza dokumentovala obsah prvků (strukturní analýzu) po třech liniích (viz. obr. 31). Lineární analýza proběhla elektronovým mikroskopem VEGA3 TESCAN.



Obrázek 32 - Linie dílčích analýz

Analýza se týkala prvků - kyslíku, křemíku, železa a uhlíku. Probíhala přes zaplněnou dutinu v metalické vrstvě a dutinu po zrnu grafitu. Na následujících obrázcích (obr. 32, 33, 34) jsou znázorněny jednotlivé průběhy koncentrace prvků.

Line Data 1:



Obrázek 33 – Koncentrace prvků přes 3 různé vrstvy

Line Data 2:



Obrázek 34 – Koncentrace prvků přes zaplněnou dutinu v metalické vrstvě

Line Data 3:







Obrázek 35 – Koncentrace prvků přes vnitřní dutinu po zrnu grafitu (1/2)



Obrázek 35 – Koncentrace prvků přes vnitřní dutinu po zrnu grafitu (2/2)

Průběh koncentrace Line Data 1 nám ukazuje komplexní soustředění prvků průřezem všech tří vrstev. Ukazuje nám zvýšenou koncentraci kyslíku ve vrchních dvou vrstvách. Zvýšenou koncentraci křemíku ve vnitřní a střední vrstvě a pokles obsahu železa ve vrchních dvou vrstvách. To znamená, že v nejvyšší vrstvě dostáváme sloučeniny železa a oxidů, ve střední vrstvě sloučeniny všech tří prvků – železa, křemíku i oxidů. A uvnitř je to hlavně železo.

Tento průběh nám také potvrzuje plošná chemická analýza oxidické vrstvy (viz. příloha 3).

Dále si u Line Data 1 můžeme všimnou peaků na hranicích vnitřní a prostřední vrstvy. Je to peak s vysokou koncentrací křemíku a kyslíku, ale s vysokým poklesem železa. Tato malinká vrstva s největší pravděpodobností znamená přítomnost oxidu křemíku.

Průběh koncentrace přes útvary uvnitř ve vnitřní vrstvě, označené Lina Data 2 a Line Data 3, ukázal poklesy křemíku s jejich vysokými koncentracemi po krajích zároveň s kyslíkem. Na okrajích těchto útvarů nejspíš existuje oxidy křemíku. Také klesá obsah železa, ale ne až na nulové hodnoty. Line Data 2 ale oproti Line Data 3 ukazuje jasné zvýšení kyslíku. Mohlo by se jednat o útvar s oxidem železa. Line Data 3 zase ukazuje zvýšení uhlíku k jedné straně, což by mohlo signalizovat přítomnost grafitu.

V příloze 4 je plošná chemická analýza vnitřní vrstvy z obr.30. Ukazuje vysokou koncentraci železa i uhlíku.

### **13.RENTGENOVÁ DIFRAKCE**

Změření difraktogramů proběhlo na difraktometru D8 firmy AXS Bruker (viz. obr. 30). Byla použita kobaltová anoda, polykapilární kolimátor, beta filtr a plošný plynový pozičně citlivý detektor GADDS.



Obrázek 36 – Difraktogram D8 firmy AXS Bruker

Rentgenová difrakční analýza ukázala, že v povrchové vrstvě stěny degradované litinové trubky je austenit, magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (viz. příloha 2 List

3/3). Ve středové partii stěny degradované trubky je ferit (viz. příloha 2 List 1/3). Stejně tak ferit je v referenčním vzorku (viz. příloha 2 List 2/3) nedegenerované litiny.

Při dostatečně vysoké teplotě se křemík začne vázat na kyslík a tím začne způsobovat odkřemíkování jeho povrchové vrstvy. Ochuzením o křemík se v povrchové vrstvě stěny trubky, při teplotě přeměny, destabilizuje ferit a vzniká austenit. Středová partie si ponechává feritickou strukturu, protože do té hloubky nestačil proniknout kyslík, který by ji odkřemíkoval.

Hovoří pro to též porovnání volné molární entalpie  $CO_2$ ,  $Fe_3O_4$  a  $SiO_2$  – kyslík má mnohem větší afinitu ke křemíku a proto litina neoduhličuje, ale odkřemíkovává (Viz. tab.5):

Teplota [K]		G [kcal/mol]	
	CO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
Cca 300	-94	-242	-175
1200	-95	-175	-158

Tabulka 5 – Gibbsonův potenciál prvků

Skutečnost, že vznikne "bimetal", obsahující dvě fáze s rozdílným koeficientem teplotní roztažnosti, a kolísání teplot, vede k namáhání na tlak a na tah. Toto kolísání přesahuje mez kluzu, v důsledku čehož se povrchová vrstva zpevňuje, postupně ztrácí schopnost tvárného přetvoření, které zapříčiní prasknutí trubky.

Při zvyšování teploty roste rozpustnost uhlíku v nadeutektoidním austenitu a kovová matrice se obohacuje uhlíkem z rozpouštěných grafitových kuliček. Ten uhlík pak při následném ochlazování precipituje v koloidní dispersi, čímž se stabilizuje austenit.

### ZÁVĚR

Zkoumaná litina řady SiMo ztratila dlouhodobým provozem za teplot nad  $T_A$  své tepelně odolné vlastnosti. Přišla o své mechanické vlastnosti, jako pevnost, i za nízkých teplot.

Chemickou analýzou jsme zjistili menší obsah křemíku u výchozí litiny, než je předepsaný u sběrných potrubí, které se v provozu "nafoukly" a popraskaly (střední díl se pouze zlomil – obr.19). Nízký obsah Si vede ke snížení teploty T<sub>A</sub>, jenž je primárním parametrem tepelné odolnosti litiny řady SiMo. Tento fakt mohl být jeden z dílčích faktorů, který způsobil tuto degradaci.

Provedené řezy vzorku se analyzovaly vizuálně, kdy byly zjištěny dvě vrstvy na vnitřním jádře. Na povrchu byla vrstva okují, pod níž se nacházelo bílé pásmo a poté už šedé kovové jádro. Tyto vrstvy byly také analyzovány průběhem tvrdostí, kdy se zjistilo kolísání tvrdosti přes vrstvy, i když výchozí tvrdost byla rovnoměrná, a to 256+15 HV. Hodnoty 520 HV do hloubky 0,65 náležely vrstvě křehkých okují pod vnější minerální isolací. Kolem šedého kovového 2 mm jádra s tvrdostí kolem 155 HV je bílé pásmo s minimy 80 HV. Vnitřní 1 mm silné vrstvě okují náležela tvrdost 640 HV.

Provedená metalografie odhalila vrstvy vysokoteplotní koroze, které tvoří pásma se zabudovanými otisky původních zrn grafitu. Ta se za provozu rozpouští v bílém metalickém pásmu. Směrem do jádra pak dominuje pás tmavé matrice se shluky dutin po grafitu a difundujících prvcích. Globulární, řídká morfologie náleží šedé matrici jádra.

Lineární analýza řádkovacího elektronového mikroskopu pomohla zjistit výskyt prvků v jednotlivých vrstvách. Vnější oxidické a metalické pásma jsou bezuhlíková. V okujích byly nalezeny značné podíly křemíku a železa.

Rentgenová difrakční analýza uzavírala celý experiment detekcí magnetitu  $Fe_3O_4$  a hematitu  $Fe_2O_3$  ve vrstvě oxidů, dále jako metalické bílé pásmo identifikovala jako austenit a krystalická mřížka středních partií stěny odpovídala především feritu.

Díky popsaným jevům ztratila litina řady SiMo, dlouhodobým provozem stovek hodin, své přednosti. Vrstva oxidů ztratila ochrannou funkci a naopak umožnila snadnou difúzi uhlíku a křemíku z austenitizované stěny výfukového potrubí.

Za těchto nízkých hodnot Rm, při extrémních teplotách nad 850°C a zlomku tloušťky kovového jádra stěn mohlo nastat "nafouknutí" výfukových potrubí pouhým přetlakem výfukových plynů a roztáhnutí lomů.

Litiny typu GJS SiMo nelze provozovat za teplot s austenitickou matricí. Provozní teploty okolo 900 °C je nutno krýt výfukovými potrubími z austenitických litin řady EN GJSA.

### SEZNAM LITERATURY

[1] SKRBEK, B. *Materiály pro konstrukční aplikace*. Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-525-9.

[2] ČSN EN 16124 420962, Slévárenství – Nízkolegovaná feritická litina s kuličkovým grafitem pro použití za zvýšených teplot. Prosinec 2012

[3] PLUHAŘ, J. a kol. *Nauka o materiálech*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1989. ISBN neuvedeno.

[4] MUSILOVÁ I. Progresivní výrobní postupy a modelování struktur a vlastností litin s kuličkovým grafitem. Vysoké učení technické v Brně, 2010.

[5] ROUČKA J. *Metalurgie litin*. Vysoké učení technické v Brně, 2010. ISBN 80-214-1263-1.

[6] HAMPL J. *Metalurgie slévárenských slitin*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2013.

[7] OTÁHAL V. Tvárná litina – Monografie. Technicko-ekonomické poradenství.

[8] SKRBEK B.: Slitiny železa na výfuková potrubí spalovacích motorů. Metal 2006.

[9] EKSTROM M.: Development of a ferritic ductile cast iron for increased life inexhaust applications. Licentiate Thesis Stokholm, Sweden 2013. Dostupné z: http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:620166/FULLTEXT02 [15.4.2017 08:08]

[10] Z WWW: www.afsinc.org/content.cfm?ItemNumber=6910 [17.5.2017 18:17]

[11] MATTHEIS P., SCAVINO G., CASTELLO A., FIRRAO. D.: High temperature fatique properties of a Si-Mo ductile cast iron. Dostupné z: www.sciencedirect.com

### SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 – Výfukový systém čtyřválcového motoru propojenél s turbodmychadlem.</i> 1	<i>ho</i> 14
http://gglotus.org/ggtech/elise-forcedfed/fig2.jpg	
[11/05/17 14:43]	
Obrázek 2 – Zjednodušený popis výfukového systému s tlumiči hluku a b turbodmychadla1	<i>ez</i> 14
http://uvp3d.cz/drtic/?page_id=2267	
[11/05/17 14:59]	
Obrázek 3 – Krystalová struktura grafitu 1	15
Obrázek 4 – Litina s kuličkovým grafitem, feritická	16
http://www.esterer-giesserei.de/cz/sluzby/materialy/tvarna-litina-en-gjs/	
[01/04/17 10:38]	
Obrázek 5 – Indukční pece 1	17
http://www.isoma.cz/wp-content/uploads/Induk%C4%8Dn%C3%AD-pece1.jpg	
[02/04/17 07:22]	
Obrázek 6 – Průběh rovnovážných teplot pro daný poměr křemíku a uhlíku p parciálním tlaku CO	<i>ři</i> 19
Obrázek 7 – Zrna grafitu v LKG(vlevo), strukturní model grafitu (vpravo)2	21
Obrázek 8 – Austenitická obálka kolem grafitického zrna v tavenině	21
Obrázek 9 – LKG ve stavu po odlití – feritická struktura (100x)	22
Obrázek 10 – LKG ve stavu po odlití – Feriticko-perlitická struktura (100x)	22
Obrázek 11 – LKG ve stavu po odlití – Perliticko-feritická struktura (100x)	23
Obrázek 12 – LKG ve stavu po odlití – perlitická struktura (100x)	23
Obrázek 13 – Rovnovážný diagram Fe-C-2%Si grafitu	25
Obrázek 14 – Fotografie z EDS ukazující strukturu povrchu	31
Obrázek 15 – Schéma difrakce na mřížce	32
Obrázek 16 – Rastrovací elektronový mikroskop	33
Obrázek 17 – Příruba turbodmychadla pro krátké šrouby	35

Obrázek 18 – Příruba turbodmychadla tuhé konstrukce s dlouhými průchozími šrouby
Obrázek 19 – Střední díl výfukového potrubí
Obrázek 20 – Boční sběrný díl výfukového potrubí
Obrázek 21 – Běžná struktura GJS SiMo 40-6
Obrázek 22 – Popraskaný povrch potrubí s tepelnou prasklinou odprýskanými oxidy 40
Obrázek 23 – Řez stěnou se struskou ve stěně s odprýskanými oxidy
Obrázek 24 – Řez stěnou při lomu se zachovanými oxidy41
Obrázek 25 – Průběh tvrdosti stěnou s oxidy42
Obrázek 26 – Rozhraní povrchu s pásmy oxidů44
Obrázek 27 – Rozhraní povrchu s lépe viditelnými otisky grafitu
Obrázek 28 – Světlý metalický pás mezi okujemi a jádrem stěny provozně degradované litiny
Obrázek 29 – Přechod jádra stěny do bílé podpovrchové vrstvy
Obrázek 30 – Šedá matrice jádra46
Obrázek 31 – Šedá matrice jádra46
Obrázek 32 – Linie dílčích analýz47
Obrázek 33 – Koncentrace prvků přes 3 různé vrstvy
Obrázek 34 – Koncentrace prvků přes zaplněnou dutinu v metalické vrstvě
Obrázek 35 – Koncentrace prvků přes vnitřní dutinu po zrnu grafitu50
Obrázek 36 – Difraktogram D8 firmy AXS Bruker52

### SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Hodnoty obsahu prvků v LKG	
Tabulka 2 – Mechanické vlastnosti GJS SiMo	
http://www.slevarna-turnov.cz/cz/produkce/seda-litina.htm	
[01/05/17 06:16]	
Tabulka 3 – Chemické složení skříně a turbodmychadla	
Tabulka 4 – Tvrdost HV30 (střední hodnoty z pěti měření) ve stě odhad nosnosti F segmentu 1(mm)×L(mm) tloušťky stěny	nách potrubí a 43
Tabulka 5 – Gibbsonův potenciál prvků	

# SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 – Emisní norma euro
Příloha 2 – Difraktogramy
Příloha 3 – Plošná chemická analýza oxidické vrstvy
Příloha 4 – Plošná chemická analýza ze středu stěny
Příloha 5 – Plošná chemická analýza metalické vrstvy

Rok/norma		со		NO <sub>X</sub>		HC + NO <sub>X</sub>		нс	PČ
		[g/km]		[g/km]		[g/km]		[g/km]	[g/km]
1992	I	3,16	3,16	-	-	1,13	1,13	-	0,18
1996	II	2,20	1,00	-	_	0,50	0,70*	-	0,08**
2000	III	2,30	0,64	0,15	0,50	_	0,56	0,20	0,05
2005	IV	1,00	0,50	0,08	0,25	_	0,30	0,10	0,025
2009	v	1,00	0,50	0,06	0,18	_	0,23	0,10	0,005
2014	VI	1,00	0,50	0,06	0,08	_	0,17	0,10	0,005

Přehled limitů jednotlivých emisních norem EURO:

### **BENZÍNOVÉ MOTORY, NAFTOVÉ MOTORY**

\* 0,90 pro motory s přímým vstřikováním paliva
\*\* 0,10 pro motory s přímým vstřikováním paliva





List 1/3



PŘÍLOHA 2

List 2/3

















50μm

### List 1/2







\_50μm





50μm

List 2/2



50μm





\_50μm





\_50μm

### List 1/2













50μm

### List 2/2









50μm





50μm