

Vliv interakcí kov-písková forma na povrchovou vrstvu odlitků

Ing. Ladislav Tomek, Ing. Ivo Stachovec, Ing. Jana Tomková

Úvod

Výroba jakostních odlitků vyžaduje, aby povrch odlitku byl hladký a bez povrchových vad. Jedna z těchto vad je způsobena penetrací kovu do slévárenské pískové formy se vznikem nežádoucích produktů na tomto rozhraní. Výsledkem reakcí na rozhraní formy a kovu, v závislosti na stupni proniknutí kovu, mohou tedy být tyto povrchové vady: povrchová drsnost, připečeniny a zapečeniny. Tyto mohou mít významný vliv především na snížení mechanických vlastností odlitků, zvláště pak na únavovou životnost. Jejich vliv může vést i ke zhoršení obrobiteľnosti odlitků.

Ačkoliv je tato problematika studována ve velkém rozsahu již téměř 60 let, i nadále způsobuje obrovské finanční ztráty za neshodnost odlitků nebo jejich opravné práce, a to v řádech milionů korun ročně (ve slévárnách v ČR). Během samotného čištění odlitků vzniká velké množství křemenného prachu a různých plynů, a to může pracovníkům způsobit vážné zdravotní komplikace (silikóza). Nezanedbatelný je i vliv na životní prostředí. Proto je i nadále vhodné se touto problematikou aktivně zabývat a informovat o nových poznatcích. I přesto, že se jedná o jev ve slévárenství, který se pravděpodobně nepodaří nikdy zcela potlačit, můžeme jej aktivním přístupem a informovaností minimalizovat. Předložený studijní syllabus si neklade za cíl úplnost, nýbrž slouží jako podpora výuky a rozšíření poznatků v akreditovaném studijním programu: *M2332-00 Slévárenská technologie* se zaměřením na vyučované předměty předmět *PFM - Formovací materiály a ekologie* a *HGS – Technologie slévání I*.

Obsah

Úvod.....	2
1. Mechanismy penetrace.....	4
1.1 Mechanická penetrace.....	4
1.2 Chemická penetrace.....	9
1.3 Vliv atmosféry na rozhraní forma – kov.....	16
1.4 Struskoplynové vady.....	17
1.5 Penetrace účinkem par kovů.....	20
1.6 Explosivní penetrace.....	21
1.7 Expanzní penetrace.....	22
1.8 Penetrace iniciovaná cristobalitickou expanzí	23
2. Klasifikace vad povrchu.....	26
2.1 Drsný povrch.....	26
2.2 Povrchové připečeniny.....	27
2.3 Hluboké připečeniny-zapečeniny.....	28
3. Nátěr jako prevence vzniku povrchových vad.....	30
3.1 Požadavky na ochranné vlastnosti nátěrů.....	30
3.2 Základní složky nátěrů.....	31
3.2.1 Plniva.....	31
3.2.2 Nosná kapalina.....	33
3.2.3 Pojiva.....	33
3.2.4 Přísadové látky.....	34
3.3 Kontrola základních vlastností nátěrů.....	34
3.3.1 Prodyšnost.....	34
3.3.2 Penetrace nátěru do povrchu formy.....	35
3.4 Metodika nanášení.....	35

1. Mechanismy penetrace

V publikacích kolektivu amerických autorů [1],[2],[3] jsou popsány mechanismy vzniku, příčiny, parametry kovu a formy, které mají vliv na vznik penetrace u litinových odlitků. O několik let později se tento kolektiv věnoval problematice penetrace i u ocelových odlitků [4], [5], [6]. Autory, kteří se zabývají touto problematikou, jsou prokázány následující způsoby penetrace kovu do slévárenské pískové formy:

- Mechanická penetrace
- Chemická penetrace
- Penetrace účinkem par kovů
- Explosivní penetrace
- Expanzní penetrace
- Penetrace iniciovaná cristobalitickou expanzí [7], [8]

1.1 Mechanická penetrace

Kov může vstupovat do prostoru pórů ve formě za působení metalostatického, metalodynamického tlaku nebo působením kapilárních sil.

Platí rovnice tlakové rovnováhy **(1)** na rozhraní forma-tekutý kov [1]:

$$p_{st} + p_{dyn} + p_{exp} = p_{\gamma} + p_f + p_{gas} \quad (1)$$

kde: p_{st} metalostatický tlak [Pa]

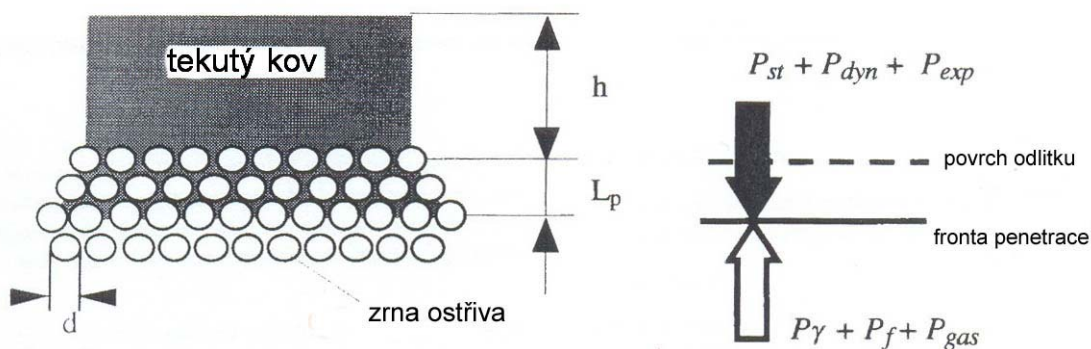
p_{dyn} dynamický tlak [Pa]

p_{exp} expanzní tlak [Pa]

p_{γ} kapilární tlak [Pa]

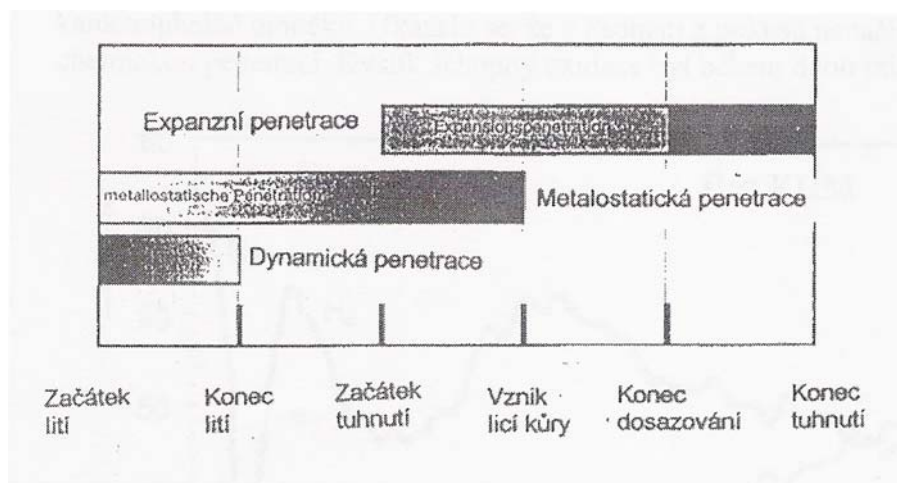
p_f tlaková ztráta třením při pohybu kovu v pórech formy [Pa]

p_{gas} tlak plynů ve formě [Pa]



Obr.1.1 Princip porušení tlakové rovnováhy na rozhraní kov-forma [1]

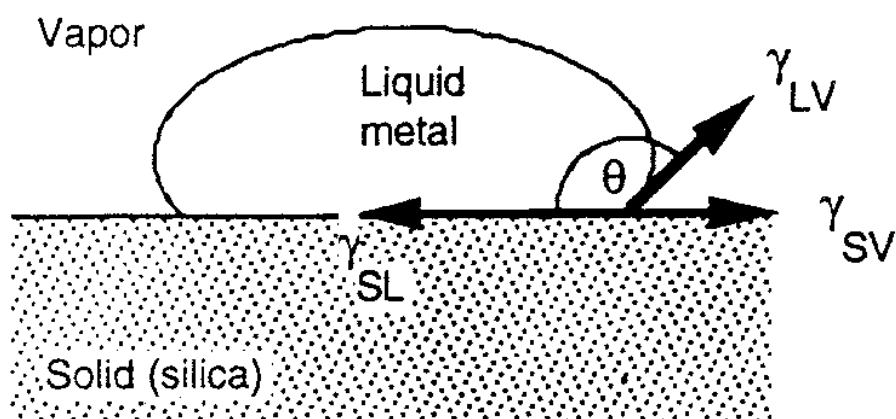
Levá strana rovnice **(1)** vyjadřuje tlaky v tekutém kovu, pravá strana odpor nebo naopak podporu pronikání kovu do formy. Je třeba uvést, že expanzní tlak působí pouze u grafitizujících litin (u ocelí tedy na levé straně rovnice vystupuje p_{st} a p_{dyn}). Tlaky na pravé straně rovnice nepůsobí vždy všechny. Jejich působení během lití a tuhnutí je znázorněno na obr.1.2.



Obr.1.2 Časový průběh působení mechanismů mechanické penetrace [9]

Největší vliv na pravé straně rovnice **(1)** má kapilární tlak. Ten závisí především na úhlu smáčení, povrchovém napětí a na průměru pórů mezi zrny formovací směsi. Schematické znázornění úhlu smáčení θ a povrchového napětí mezi taveninou a povrchem formy γ_{LV} zobrazuje obr. 1.3 [1]. Pokud je úhel smáčení $\theta > 90^\circ$ tak kapilární tlak působí proti pronikání kovu do formy, tzn. forma je nesmáčivá. Dochází-li k chemickým reakcím mezi kovem a formou (je-li ve formě oxidační atmosféra), tak se zmenší úhel smáčení a kov bude do pórů vtahován – kapilární tlak bude mít negativní hodnotu. Ostatní členy na pravé straně rovnice (1) dosahují podstatně nižších hodnot než kapilární tlak. Autoři

[1] uvádějí že při měření tlaku plynů (p_{gas}) ve formách různých směsí bylo dosahováno rozmezí 1-1,25 atm. Třecí odpor (p_f) závisí na délce penetrace (délce toku kovu), viskozitě taveniny, rychlosti proudění a na pórovitosti formy. Z pohledu formovací směsi tedy můžeme pomoci jejím lepším upěchováním a menší zrnitostí ostřiva[1][4][9].



Obr. 1.3 Rovnováha mezi taveninou a povrchem formy [1]

Rovnováhu mezi povrchovým napětím γ mezi třemi mezifázovými rozhraními ukazuje rovnice (2) [1]

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad (2)$$

kde: γ_{LV}napětí mezi taveninou a plynem [J/m^2]

γ_{SV} napětí mezi formou a plynem [J/m^2]

γ_{LS} napětí mezi taveninou a formou [J/m^2]

θúhel smáčení [deg]

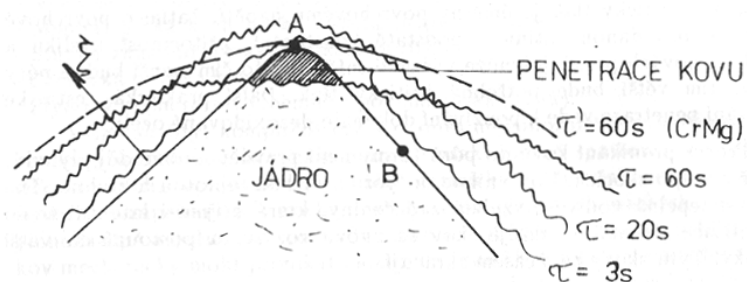
Dynamický tlak je funkcí měrné hmotnosti a rychlosti dle rovnice (3).
Principiálně závisí na výšce vtokového kanálu, licí výšce nad vtokovou jamkou, rozměrech rozváděcího kanálu a tvaru zářezů. [1]

$$p_{\text{dyn}} = \rho \cdot V^2 / 2 \quad (3)$$

kde: ρměrná hmotnost [kg/m^3]

Vrychlost kovu dopadajícího na povrch formy (jádra) [m/s]

Proces pronikání kovu do pórů formy není s největší pravděpodobností děj plynulý, ale probíhá skokově. Kov vnikne do póru s nízkou teplotou a ztuhne, čímž se zvýší tepelná vodivost vzniklé zapečeniny, která přijme i latentní teplo krystalizace. Forma se ohřeje, kov se znovu roztaví a postoupí do větší hloubky. Tyto skoky se postupně zkracují [10]. Složitější tepelné poměry probíhají u pravých jader nebo vystouplých částí formy do kovu. Kov se odlévá s přehřátím a z toho vyplývá, že po naplnění formy je kov po určitou dobu ve styku s formou v tekutém stavu. Ukázat si to můžeme na tomto případu (obr.1.4).



Obr.1.4 Schéma natuhávání na klínovém jádře [10]

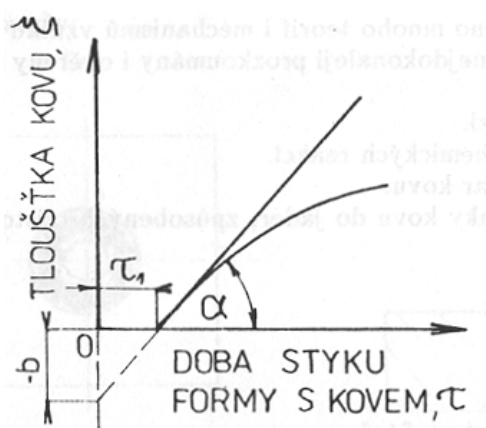
Podíváme se na průběh tuhnutí v bodě A a B. V bodě B, kde jádro odvádí předávané teplo, probíhá natuhávání kovu podle Schwarzova vztahu:

$$\xi = -b + k \cdot \sqrt{\tau} \quad (4)$$

Kde je:

- ξ úsek na ose y odpovídající tloušťce natuhlé vrstvy [mm]
- b úsek na ose ξ odpovídající přehřátí kovu [mm]
- k konstanta tuhnutí [$1/s^{1/2}$]
- τ doba tuhnutí [s]

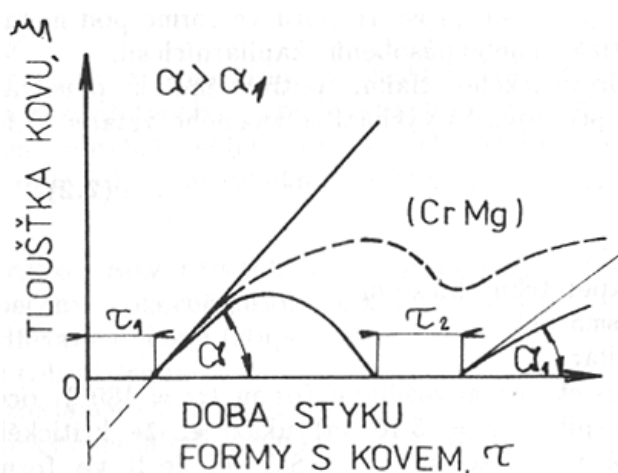
Natuhávání souvislé kůry ξ v bodě B tedy probíhá jako na povrchu formy tvaru polonekonečné desky. Pro vznik penetrace je nebezpečný pouze časový úsek τ_1 , po který je tekutý kov ve styku se “studeným jádrem” (obr.1.5).



Obr.1.5 Tuhnutí kovu v bodě B [10]

Jiný průběh tuhnutí lze pozorovat v bodě A. Počáteční rychlé natuhávání kůry kovu je zpomalováno vlivem dvoustranného prohřívání formy i jádra. Nerovnováha mezi přívodem a odvodem tepla jádra způsobuje, že teplota líce v bodě A stoupne nad teplotu pseudoisolidy [10]. Kov se opět natavuje, a to až do obnažení celé špičky, což pak trvá po časový úsek τ_2 . Až poté nastane proces opětovného natuhávání, avšak s nižší rychlostí tuhnutí ($\alpha > \alpha_1$) (obr.1.6). Cyklické natuhávání je tedy příčinou opětovného styku tekutého kovu s obnaženým jádrem (τ_2). Ten je podstatně nebezpečnější než v úseku τ_1 . Je to proto, že jádro je vyhřáto na teploty vyšší než je teplota solidu.

Rychlost a hloubka prohřátí jádra závisí na koeficientu tepelné akumulace b_f . Použití směsí s vysokým ochlazovacím účinkem (chrommagnezit, zirkon, korund, kovové ostřívo) nedovolí, aby došlo k roztavení prvotní kůry odlitku a k penetraci za stejných podmínek lití nedojde.



Obr.1.6 Tuhnutí kovu v bodě A [10]

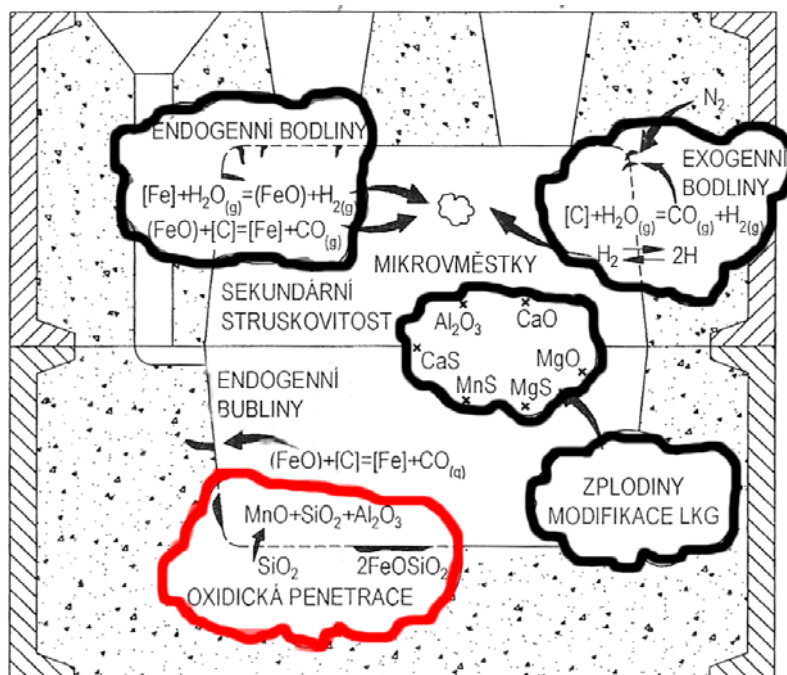
Mechanická penetrace je hluboce studována mnoha autory. V publikaci [1] je uvedena tabulka s faktory, které ovlivňují mechanickou penetraci:

Zvýšení podporuje sklon k penetraci	Zvýšení snižuje sklon k penetraci
Metalostatický tlak	Povrchová energie (napětí)
Dynamický tlak	Úhel smáčení mezi kovem a formovací směsí
Velikost pískových zrn (prodyšnost, hustota směsi)	Nátěry
Licí teplota	Upěchování směsi

Tab.1.1 Faktory ovlivňující mechanickou penetraci [1]

1.2 Chemická penetrace

Při výrobě odlitků a lití kovu na vzduchu dochází od okamžiku vylití kovu z tavicí pece, v odlévací pánvi a po průchodu slévárenskou formou k sekundární oxidaci. Při styku slitin železa s kyslíkem během odlévání na vzduchu se oxidují všechny prvky, které mají za daných podmínek vyšší afinitu ke kyslíku než železo. Důsledkem reoxidace jsou pevné, tekuté a plynné produkty, které mohou reagovat se slévárenskou formou za vzniku různých povrchových i vnitřních vad odlitku. Přehled vad přináší schematicky obr.1.7.



Obr.1.7 Reoxidační procesy ve slévárenské formě a její důsledky [11]

Když tekutá ocel nebo litina vstoupí do pískové formy, předává své teplo formě, ve které se nejdříve začíná rozpínat vzduch mezi zrny ostřiva. Pokud se jedná o syrovou formu, pak teplo způsobí změnu volné vody v páru a forma na rozhraní s kovem se vysušuje. Kyslík z vodní páry může reagovat s uhlíkem obsaženým v kovu nebo se železem a doprovodnými prvky v oceli a litině. Pořadí, v jakém dochází k oxidaci prvků obsažených v tekutém kovu, je dáno afinitou ke kyslíku, jejíž mírou je záporná hodnota volné entalpie. Ta je vyjádřena vztahem:

$$A = -\Delta G = -\Delta H + T \cdot \Delta S \quad (4)$$

Kde :

A – afinita [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ΔG - Gibbsova energie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

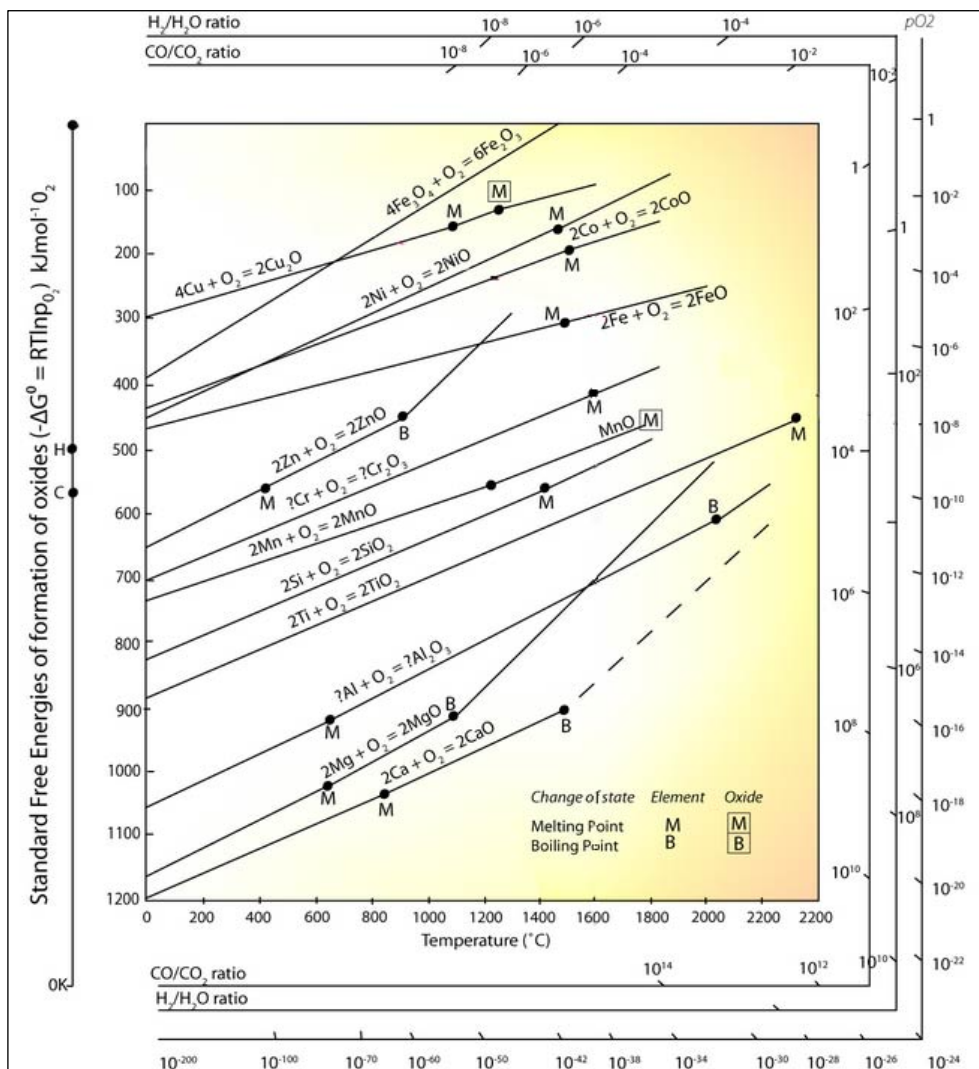
ΔH - reakční teplo [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ΔS - změna entropie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

T – teplota [K]

Lineární teplotní závislosti ΔG vzniku jednotlivých oxidů příslušného prvku a plynného kyslíku jsou graficky znázorněny v Ellinghamově diagramu *obr. 1.8*. Zlomy na uvedených závislostech odpovídají fázovým přeměnám výchozích prvků nebo oxidů při dané teplotě. Kromě afinitní řady z něj vyplývá důležitá skutečnost, že čím je ΔG reakce nižší, tím je oxid stálější. V horní části Ellinghamova diagramu se tedy nacházejí málo stabilní oxidy Fe_2O_3 , FeO , H_2O aj., které se dají snadno redukovat a již při nízké teplotě se rozkládají a uvolňují kyslík. Termodynamicky stabilnější oxidy SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO aj. se naopak nacházejí ve spodní části diagramu. Obecně tedy platí, že daný prvek je schopen redukovat všechny oxidy, které jsou v diagramu výše než oxid příslušného prvku [8].

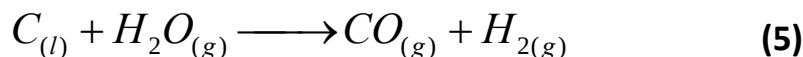
Důležité je také zvláštní postavení uhlíku proti všem prvkům, jehož ΔG s rostoucí teplotou klesá do zápornějších hodnot a jeho afinita ke kyslíku tedy s rostoucí teplotou roste. Uhlík tak může za vysokých teplot redukovat většinu oxidů [11].



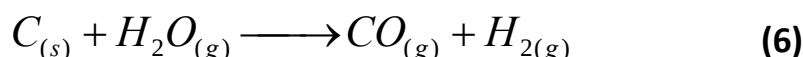
Obr. 1.8 Ellinghamův diagram pro oxidy kovů [12]

Nás bude v dalším zajímat mechanismus oxidické penetrace. Ten je nejčastěji spojován s litou ocelí. U syrových pískových forem se při odlévání oceli a litiny můžeme setkat s těmito reakcemi:

Reakce vodní páry s C rozpuštěným v oceli nebo litině:



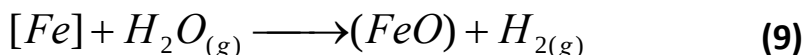
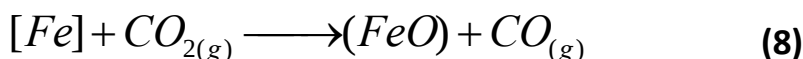
Reakce vodní páry s C z uhlíkatých materiálů (kamenouhelná moučka):



Oxid uhelnatý, který takto vznikl, může reagovat s vodní párou:



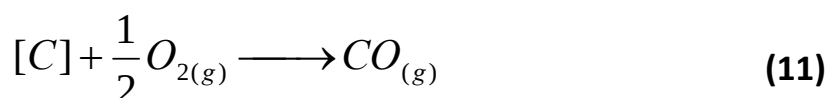
Na rozhraní forma – kov může být železo a další prvky oxidovány CO_2 :



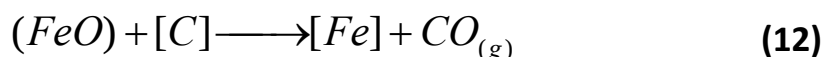
Autoři článku [5] uvádějí, že plyny na levé straně rovnice (8) a (9) přednostně reagují s dostupným uhlíkem podle rovnic (5), (6) a (10):



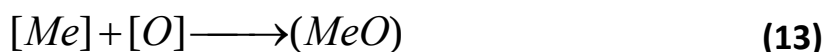
U forem s nízkou vlhkostí a bez uhlíkatých látek (vodní sklo, teoreticky cement) může přicházet v úvahu reakce mezi O_2 ze vzduchu a uhlíkem rozpuštěným v kovu podle rovnice:



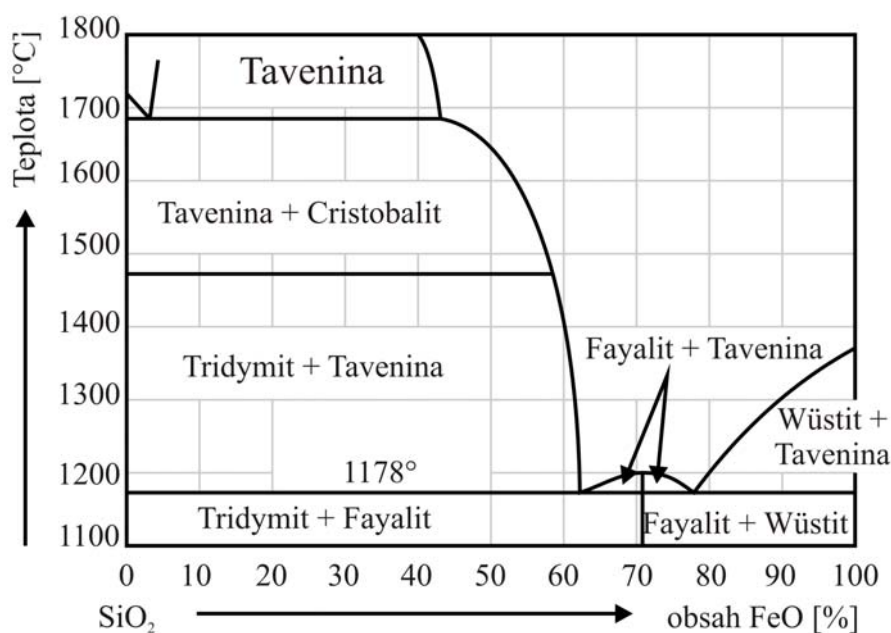
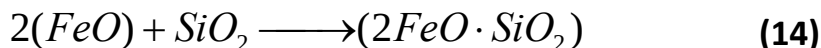
Reakce kovových oxidů s uhlíkem rozpuštěným v tavenině (ocel nebo litina):



Doprovodné prvky reagují s kyslíkem rozpuštěným v železe dle rovnice:



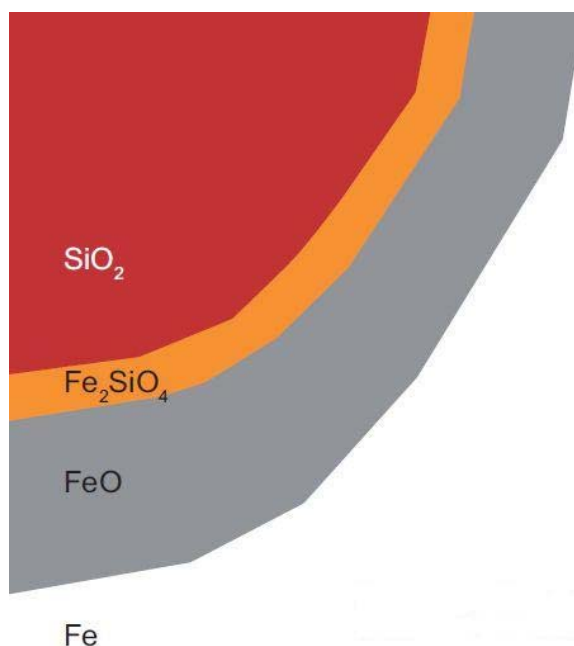
Formou strusky tedy vznikají oxidické produkty (FeO , SiO_2 , MnO , Al_2O_3 , FeO), které mohou reagovat s SiO_2 křemenného ostřiva za vzniku nízkotajících křemičitanů (např. fayalitu s bodem tání $1205^\circ C$) – *obr.1.9*- podle rovnice:



Obr.1.9 Rovnovážný diagram SiO_2 - FeO [13]

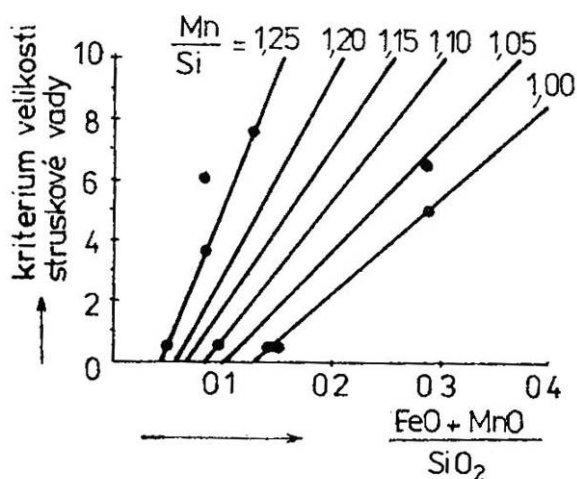
Nedávné výzkumy z USA potvrzují, že chemická penetrace probíhá jen u ocelových odlitků, zatímco u litinových odlitků se uplatňuje pouze mechanická penetrace [4]. Autory [1] bylo prokázáno, že oxidace probíhá v pořadí C-Si-Mn-Fe. To znamená, že uhlík je přednostně oxidován před železem a tak brání jeho oxidaci.

Při rozboru reakcí na povrchu formy po nalití kovu je nutné uvažovat s účinkem atmosféry ve formě. Především je důležitý poměr CO k CO_2 . Zvýší-li se koncentrace CO_2 , dochází k výrazné oxidaci kovu. Toto bylo potvrzeno v práci [4], kdy bylo zjištěno, že čím víc má atmosféra formy oxidační charakter, tím více probíhá chemická penetrace. Další výzkum ukázal, že atmosféra na rozhraní forma-kov při odlévání ocelových odlitků závisí na druhu pojiva, zvláště na obsahu uhlíku a vlhkosti ve směsi [5]. Na rozdíl od litinových odlitků, které jsou chráněny vysokým obsahem C v kovu, je ocel náchylná k chemické penetraci, i když se významným způsobem změní atmosféra formy. Stejný výzkumný tým zjistil [3], že u uhlíkových ocelí je možný obojí způsob penetrace, chemická i mechanická. Když se objeví mechanická penetrace, neprobíhají mezi kovem a pískem žádné reakce. V případě chemické penetrace se vytváří blízko kovové matrice vrstvička FeO a v blízkosti křemenného písku vrstvička fayalitu (*obr.1.10*). Penetrovaný kov bývá oduhličen.



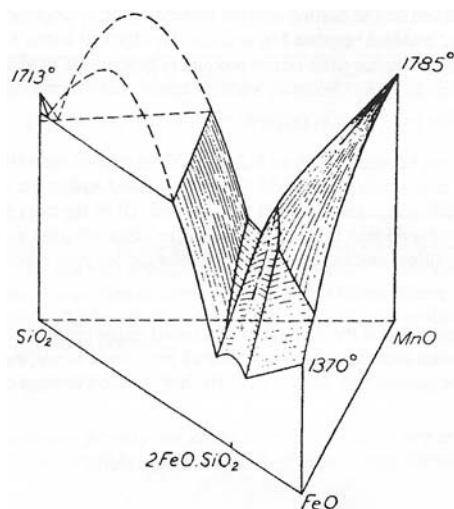
Obr.1.10 Charakteristické oblasti při vzniku chemické penetrace [3]

Autoři [1] uvádějí, že hloubka penetrace se zvyšuje s obsahem O_2 v tavenině a s obsahem Mn. S vyšší obsahem Mn (ten je charakterizován poměrem Mn/Si [10]) může docházet ke vzniku komplexních sloučenin z ternárního systému FeO-SiO₂-MnO (obr.1.11, obr.1.12).



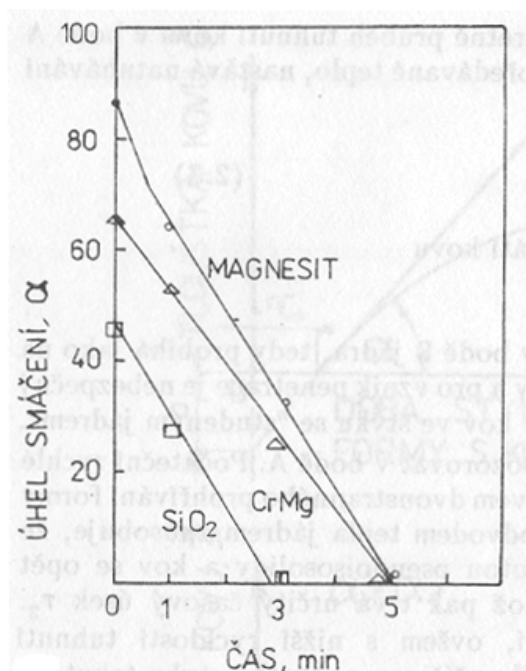
Obr. 1.11 Diagram závislosti struskových vad u ocelových odlitků na složení strusky a poměru obsahu Mn/Si v oceli [10]

Komplexní sloučeniny tohoto typu, obdobně jako fayalit, smáčí formu a mění povrchovou energii křemenného ostříva při pronikání nízkotajících křemičitanů i kovu do formy.



Obr.1.12 Ternární diagram FeO-SiO₂-MnO [4]

Pokud podrobněji prostudujeme rovnici **(1)**, tak zjistíme, že kapilární tlak vystupuje na pravé straně rovnice. Pokud je úhel smáčení větší než 90°, potom kapilární tlak brání proniknutí kovu mezi zrna. Dojde-li však k chemické reakci mezi kovem a materiálem formy, tak se prudce snižuje tento úhel, a to bez ohledu na druhu použité formovací směsi [13] (obr.1.13). Kapilární tlak bude mít zápornou hodnotu a kov je do mezizrnových prostorů nasáván. Kromě chemické penetrace bude tedy působit i mechanická penetrace.

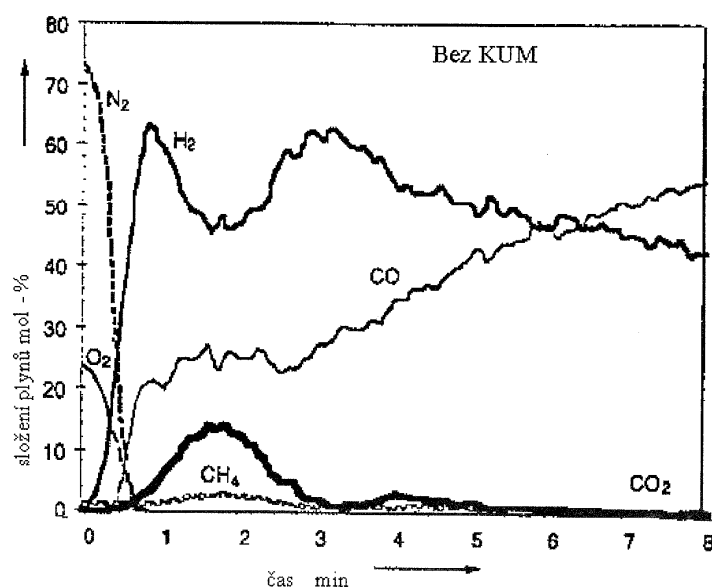


Obr.1.13 Změna úhlu smáčení s dobou styku odlitku s formou [10]

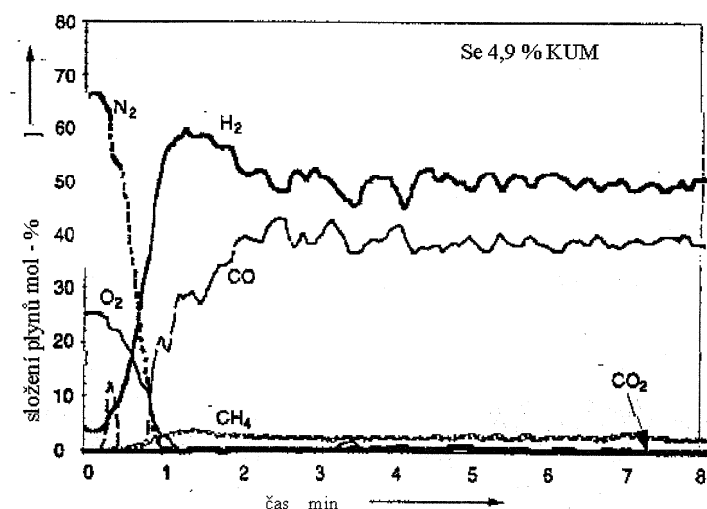
1.3 Vliv atmosféry na rozhraní forma - kov

Vznik oxidu železa má zásadní význam pro nebezpečí vzniku penetrace. Jak již bylo uvedeno v předchozí části oxid železa reaguje s křemenem za vzniku nízkotavitelného fayalitu (s uhlím smáčení $\theta = 21^\circ$) a tím mohou vznikat připečeniny při teplotách nižších než je teplota tavení kovu.

Je obtížné si představit, že atmosféra právě odlitého odlitku může být oxidační. Autoři [1] se pokoušeli změřit složení atmosféry na rozhraní forma-kov u odlitku z litiny s lupínkovým grafitem bez a s použitím kamenouhelné moučky. Cílem bylo zjistit, jaké jsou podmínky pro vznik chemické penetrace. Ze změřeného složení atmosféry sestavili následné grafy *obr.1.14* a *obr.1.15*.



Obr.1.14 Složení atmosféry v syrové formě po odlití – bez KUM [9]



Obr.1.15 Složení atmosféry v syrové formě po odlití s 4,9% KUM [9]

Bylo zjištěno, že při použití směsi bez KUM atmosféra byla oxidační první 4 minuty. Kyslík schopný oxidace byl po 4 minutách vytlačen vodní parou. To že nedošlo k oxidaci železa si autoři vysvětlují dostatkem uhlíku v kovu, který přednostně oxiduje před uhlíkem a pozdější redukční atmosférou dle rovnice (11).

Pokud by bylo ve formě nedostatečné množství uhlíku pro zreagování veškerého kyslíku bude vznikat oxid uhličitý CO_2 dle rovnice (7). Tento oxid uhličitý poté může reagovat s oxidy železa dle rovnice (8) a vzniklý oxid může podporovat vznik fayalitu. Je důležité, aby bylo ve formě vždy dostatečné množství neboli kritický obsah uhlíku pro oxidaci kyslíku. [4]

U směsi s KUM obr.1.15 autoři uvádějí, že oxidační atmosféra nebyla nalezena vůbec. Hlavní uvolňované plyny pro oba případy byly CO a H_2 . Po dobu 2 minut z formy unikalo velké množství páry. To, že se v odlitku v obou případech nenašly oxidy železa autoři vysvětlují tím, že LLG má vysoký obsah uhlíku a ten ji chrání za vzniku CO dle rovnice (7). Množství CO je pak závislé na teplotě a rychlosti difúze kyslíku. [1]

Efekt kamenouhelné moučky na snížení penetrace autoři vysvětlují tím, že uhlí nabobtná a tím zmenší velikost pórů ve směsi. Látky uvolňované při tepelné destrukci uhlikatých přísad jsou schopny vytvářet pyrolýzní uhlík, který nakondenzuje na zrnech formovací směsi a učiní tak její povrch nesmáčivý. [9]

1.4 Struskoplynové vady

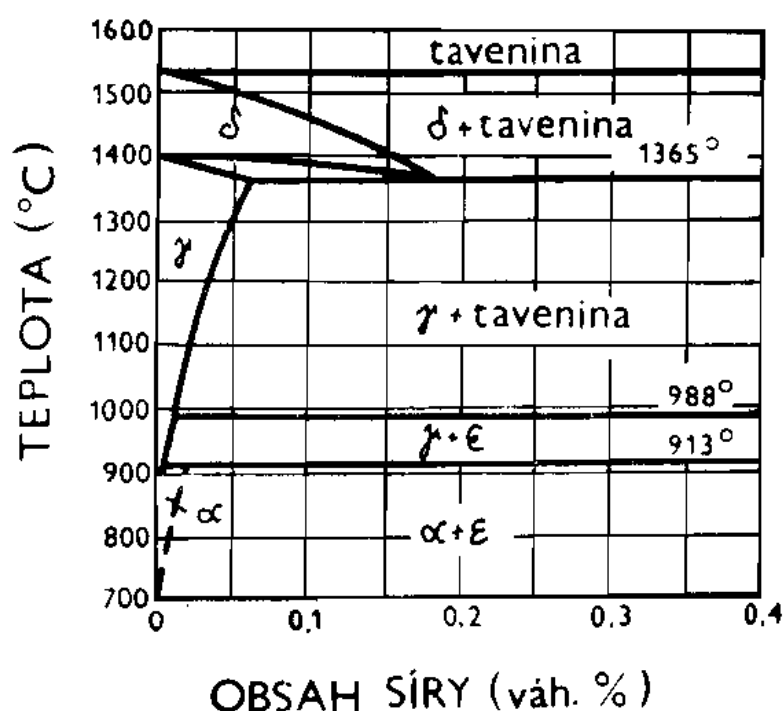
Velký význam pro reoxidační procesy má vznik povrchových filmů v proudícím kovu a difúzní procesy. J. Cambell zjistil, že když je litina udržována při vysoké teplotě (např. 1500°C) v peci nebo v pánvi zděné např. dinasem, jeho povrch je neustále opravován záplatami ze žáruvzdorných malt. Při odlévání pánví se spodní výpustí se opravuje výlevka, licí žlaby atd. Tyto záplaty mohou být strhávány a odplavovány proudem kovu a vytvářet kapky strusky, které se spojují se struskou vzniklou při tavení nebo při reoxidaci kovu. Tímto byla objasněna sekundární struskovitost na povrchu ocelových odlitků.

Dále J.Cambell uvádí, že na povrchu litiny se vytváří tenká vrstva strusky, která má tloušťku 0,1 mm a více. Během plnění formy se vlivem reoxidace může tato vrstvička obohacovat o MnO , které snižuje bod tání. Při klesající teplotě kovu zůstává tato vrstvička tekutá. Shlukuje se do kapiček, které mají nižší měrnou hmotnost než železo. Tyto kapky potom mohou smáčet povrch odlitku. Po zchlazení je lze pozorovat jako skelný lesk (nebo tvoří vady v odlitku). [11]

U LKG mohou vznikat mimo jiné při vysokém obsahu síry sulfidy MgS a oxidy typu MgSiO_3 (příp. MgSiO_4) tvoří tzv. sekundární strusku, která snižuje čistotu

kovu v odlitcích a způsobuje i řadu dalších problémů. Pro výrobu kvalitní LKG se doporučuje výchozí obsah síry $S < 0,02 \%$. [14]

V systému Fe-S mohou vznikat dále dva typy sirníků: FeS a FeS₂. FeS má bod tání cca 1190°C a se železem vytváří eutektikum s bodem tání 988°C. Za přítomnosti kyslíku (FeO) se bod tání eutektika dále snižuje. Mezi teplotou solidu a likvidu je široký interval teplot, kdy se tuhý roztok nachází v rovnovážném stavu s tekutou fází. Je to prakticky od teploty tavení do 988°C. Síra nepatrně snižuje teplotu bodu A₄ a zvyšuje A₃. V δ -Fe je maximální rozpustnost síry 0,18 %, v γ -Fe se náhle snižuje na 0,06 až 0,01%. V α -Fe se opět zvyšuje na cca 0,04 % a s klesající teplotou prudce klesá. Rozpustnost síry v α -Fe za nižších teplot není přesně známá. Při obsahu síry nad mez rozpustnosti se při teplotách nad 988 °C vylučuje tekuté eutektikum, při teplotách pod 988°C sirník FeS v tuhém stavu (obr.1.16) [15]



Obr. 1.16 Stavový diagram Fe-S za strany síry (T.Rosenquist) [15]

Většina sirníků má poměrně vysoké teploty tání. Za přítomnosti kyslíku nebo vzniku eutektik se teploty tání prudce snižují. [15]

Skupina	Prvky	Typ sirníků
A s vysokým bodem tání	Mn, Cr, Zr, Ti Ce a další	globulitický nebo polyedrický tvar, rovnoměrně rozdělený
B s nízkým bodem tání	Fe, Ni, Cu, Mo a další	Síťoví po hranicích zrn

Tab. 1.2 Základní typy sirníků v závislosti na jejich teplotě tání [15]

Sloučenina	Teplota tání	Sloučenina	Teplota tání
FeS	1190°C	Fe - FeS	988°C
MnS	1600°C	FeS - FeO	910°C
MoS ₂	1185°C	FeS - MnS	1179°C
NiS	797°C	MnS - MnO	1575°C
		Ni - Ni ₃ S ₂	645°C
		2 FeS - Ni ₃ S ₂	885°C

Tab. 1.3 Teploty tání sirníků a jejich eutektik [15]

Také vyšší obsah zbytkového Mg > 0,1 % zvyšuje nebezpečí vzniku sekundární strusky. [11]

Dále J. Příbyl zjistil, že u syrových forem je oxidační účinek tím větší, čím větší je vlhkost formované směsi. Důležité je také, zda kov proudí ve formě laminárně nebo turbulentně (pozn. přesněji jak moc turbulentně). Při turbulentním proudění se povrchová vrstva obsahující oxidy promíchává s tekutým kovem a dříve vzniklé oxidy mohou být redukovány prvkem, který má za daných podmínek nejvyšší afinitu ke kyslíku. V důsledku reoxidačních pochodů dochází k úbytku koncentrace dominantního dezoxidačního prvku (např. hliníku). Tím roste v tekutém kovu aktivita kyslíku. V některých místech, kde není možný přístup dominantního dezoxidačního prvku, se podle afinitní řady oxidují další prvky, jako

je Mn, Si a Fe, tím se mění vlastnosti kovu a vznikají různé povrchové vady odlitku. Otázce vzniku těchto vad u litinových odlitků (LLG) se věnoval V. Otáhal. Také pro tento materiál došel k závěru, že primární příčinou této vady je povrchová oxidace hladiny litiny, tj. reoxidace. Oxidická struska pak reaguje stejně jako u oceli s uhlíkem podle rovnice **(12)** za vzniku CO. Vzniklý zárodek CO se v tavenině rozpíná a difundují do něj další plyny, především dusík a vodík. Průběh redukčních reakcí usnadňuje podle něj přítomnost sulfidů ve strusce, protože snižuje jejich bod tání na 1065 až 1070°C. [11]

1.5 Penetrace účinkem par kovů

Teorie mechanické penetrace nedovede odpovědět na některé skutečnosti, související se vznikem hlubokých zapečenin. Rovněž penetrace chemickou reakcí nemůže vznik hlubokých zapečenin úplně vysvětlit. Nejzávažnější z námitek je ta skutečnost, že není dostatečně vysvětlena vysoká koncentrace čistého kovu v zapečeninách (vyšší než 50%) [10]. Zpětná redukce žilek proniklých oxidů nebo křemičitanů vodíkem je málo pravděpodobná.

Koncepce penetrace kovu přes páry kovů byla poprvé použita Jonesem (1948), který stanovil, že část množství par kovů může difundovat do formy (jádra) a tam kondenzovat. Pozoroval, že je-li odlitek krátce po odlití vylit, vzniká pevná hladká souvislá kůra a není pozorována žádná penetrace. Když stejný odlitek mohl ztuhnout normálním způsobem, vyskytovala se u něj určitá zapečenina. Proto vyslovil názor, že kov mohl proniknout jen přestupem par. Sanders [16] objasňuje vznik zapečenin tvorbou plynného pentakarbonylu železa $\text{Fe}(\text{CO})_5$ na rozhraní forma-kov a jeho difuzí do formy, kde se rozkládá na železo(ferit) a CO. Tento proces je doprovázen dalšími chemickými reakcemi za vzniku fayalitu. Navíc tvorbu karbonylů porušuje přítomnost kyslíku. Kohlmeyer předpokládá transport kovu dokonce přes monokarbonyl železa $\text{Fe}(\text{CO})$ [7]. Karbonyly jsou stabilní při teplotách slévárenské formy pouze za vysokých tlaků (1-3MPa). Ve slévárenské formě je dosažení takto vysokých hodnot tlaku nereálné, proto pro tuto teorii chybí základní předpoklady a důkazy [7].

Zatím nejpravděpodobnější teorii o penetraci za účasti par kovů vypracoval Svoboda [8], který zkoumal vznik zapečenin u běžných odlitků. Vysoká koncentrace Mn byla zjištěna ve větší hloubce formy. A to jak čistého Mn, tak i fáze 70% Fe a 30% Mn. Vysoká koncentrace Mn je vysvětlována jeho vysokou rychlostí vypařování. Experimenty prováděl se vzorky formy uzavřené v nepropustné korundové trubici. Tyto vzorky byly zavěšeny nad lázní bez kontaktu a při přímém kontaktu s kovem. Byla potvrzena teorie mechanismu penetrace přes plynnou fázi. U zkoušek bez kontaktu s kovem dochází k toku kovových par do formovacího materiálu. Tyto páry obsahovaly $(\text{FeO})_2$ a $(\text{MnO})_2$. Jediným faktorem pro řízení rychlosti vypařování byl parciální tlak kyslíku (kontrolovaná atmosféra). Druh formovacího materiálu se neprojevil žádným rozdílným účinkem na průběh difúze. Difúzní rychlost (pronikání par kovu do formovací směsi) se zvyšovala jen s velikostí pórů v upěchované směsi. Vzorky, které byly podrobeny působení kovových par a pak ponechány kontaktu

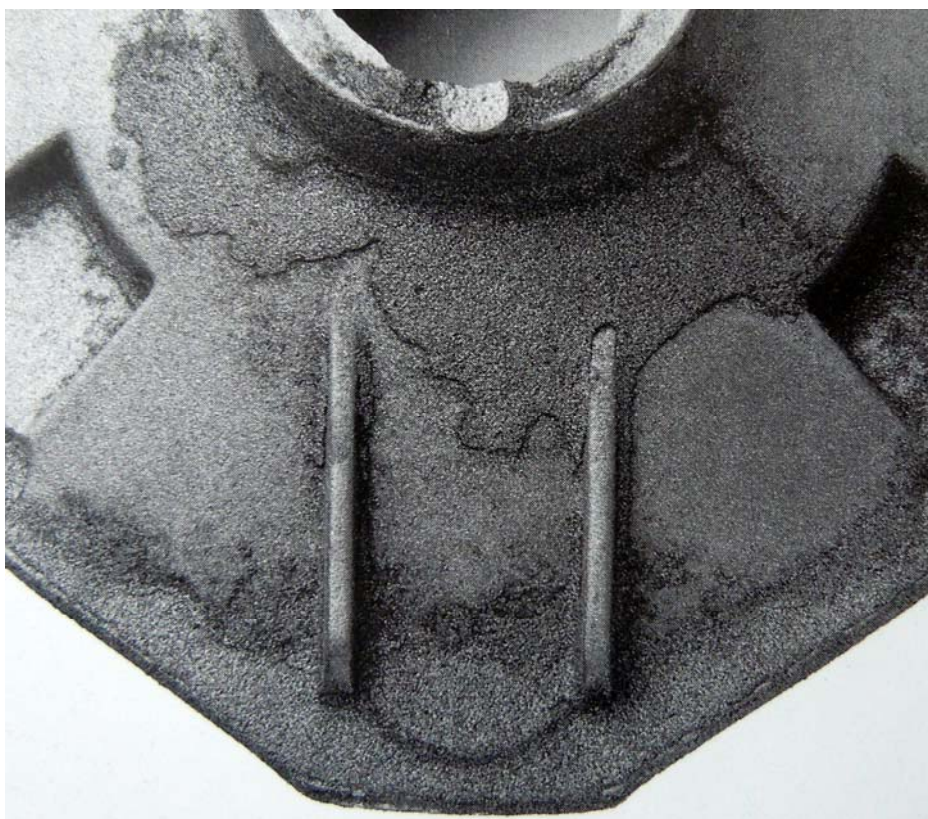
s tekutým kovem vykazovaly určitou mechanickou penetraci, ale vzorky, na které nepůsobily kovové páry byly bez zapečenin. Svoboda pak předložil následující mechanismus penetrace:

Penetrace přes páry kovu je proces, který spočívá v tvorbě těkavých kovových látek na rozhraní forma-kov, difúzi těchto látek a tepla do formy, s následnou kondenzací ve směsi. Nejpravděpodobnějšími kovovými látkami jsou buď elementární kovové páry nebo těkavé molekuly kovových oxidů typu $(\text{FeO})_2$. Zvláštní úlohu hrají páry manganu a těkavých oxidů $(\text{MnO})_2$, která je způsobena jejich velmi vysokou tenzí.

Tenký film kovu, který se vytváří při penetraci na zrnech formovací směsi ve značné hloubce, zásadně mění smáčecí charakteristiky kov-forma a tím umožňuje snadnou druhotnou vlnu hluboké penetrace tekutého kovu. Vyloučením kovových filmů na zrnech se zásadně mění i tepelné vlastnosti formy. Zvětší se podíl přestupu tepla probíhající ve formě radiace, tj. sáláním tepla kovu do formy, tím se zvyšuje teplota ve větších hloubkách a tekutá fáze proto vniká hluboko do formy [10]. S klesající teplotou penetrace tekuté fáze ustává, avšak přes páry pokračuje až do teplot 600°C. Tento princip sehraává vážnou úlohu především u masivních odlitků s několikahodinovou dobou tuhnutí a dlouhou dobou chladnutí.

1.6 Explosivní penetrace

Velkoplošná explozivní penetrace vzniká v oblastech, kde dochází k rychlému zaplnění formy kovem. Penetrovaná plocha je ostře ohraničena od povrchu samotného odlitku (obr.1.17). Pro vznik této vady je rozhodující explozivní odpaření vody při vtékání kovu do formy. To způsobí dynamický ráz, který na velkých plochách zatlačuje kov do pórů ve formovací směsi. K tomuto jevu dochází především tam, kde se formuje vysokými měrnými tlaky, u silně upěchovaných forem s nízkou prodyšností a vyšší vlhkostí [10]. Jak uvádí autor [9], dle zkušeností z českých sléváren, dochází k podobnému efektu (explozi) i v důsledku nahromadění a uzavření prostoru ve formě i s jinými výbušnými látkami než jen s vodní parou. Při studiu řezu vrstvy explozivní penetrace byl zajímavý minimální počet propojení mezi penetrovanou vrstvou a odlitkem. Penetrovaná vrstva se tedy dala snadno odloupnout [9].



Obr.1.17 Velkoplošná explozivní penetrace [9]

1.7 Expanzní penetrace

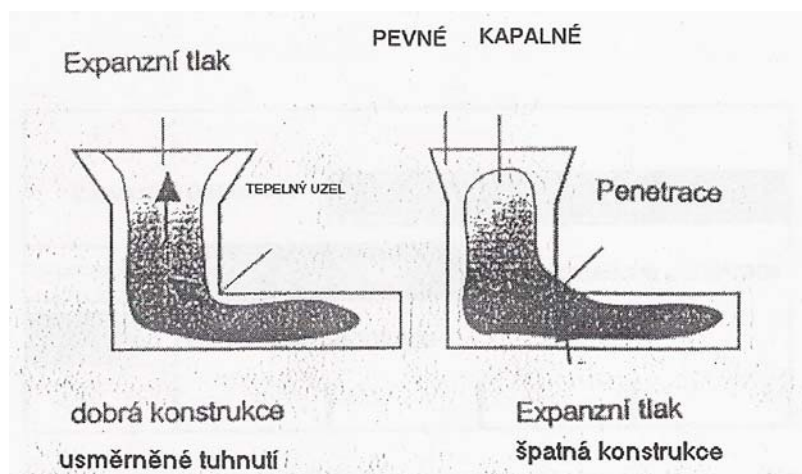
Týmy autorů v pracích [1] a [10] uvádí tento speciální mechanismus vzniku penetrace u grafitizujících litin. Během eutektického tuhnutí, způsobeného nižší měrnou hmotností vznikajícího grafitu, dochází k významné expanzi. Roztahující se materiál vyvolává na stěnu formy podstatný tlak a může způsobovat rozsáhlé penetrace kovu. Penetrace roste se stoupajícím stupněm eutektičnosti a dosahuje maxima při eutektickém složení [10]. To je pravděpodobně způsobeno rostoucím množstvím eutektického grafitu a tomu odpovídající velikosti expanzního tlaku. Pokud se nepodaří tento tlak uvolnit do nálitku, tak potom může v oblasti prohrátých rohů formy dojít právě k expanzní penetraci (*obr.1.18*).

Autoři článku [1] dále uvádí příznivý vliv obsahu fosforu na snižování penetrace. Vysvětlují to zlepšením dosazovací schopnosti litiny. To znamená, že tlak vzniklý expanzí se snadněji uvolní do nálitků. Autor [10] uvádí, že při obsahu P 0,2% tento problém zcela zmizí. To znamená, že expanzní penetrace může být potlačena nepatrným zvýšením obsahu fosforu, jestliže je to však pro danou slitinu přípustné.

Jako řešení při výskytu této penetrace autoři [1] doporučují změnu tvaru odlitku nebo jeho nálitkování, aby bylo dosaženo usměrněného tuhnutí. Vliv má také stupeň očkování, chemické složení litiny a teplota lití. Tým autorů [1]

doporučuje provádět simulaci plnění a tuhnutí na PC, a tímto způsobem dopředu již při řešení návrhu technologie vznik vady eliminovat.

Izolované oblasti tekutého kovu při tuhnutí odlitků jsou nebezpečné jak u litin, tak u ocelí. S tím rozdílem, že u ocelí vznikají řediny a u litin expanzní penetrace.



Obr.1.18 Mechanismus expanzní penetrace [9]

1.8 Penetrace iniciovaná cristobalitickou expanzí

Příčiny a důsledky tohoto pochodu byly pozorovány u směsí s vodním sklem v pracích [7] a [17]. Křemenné písky vysoké chemické čistoty ($\alpha - \text{SiO}_2$) při ohřevu nad $900-1000^\circ\text{C}$ prodělávají nezvratnou modifikační přeměnu na nízkoteplotní cristobalit. Jelikož při přechodu $\alpha - \text{SiO}_2$ na cristobalit dochází k podstatným změnám v krystalové mřížce (hexagonální $\rightarrow$ krychlová), je tato přeměna řazena k tzv. „pozvolným přeměnám“ [17]. Cristobalitická přeměna je doprovázena značným růstem objemu (15,7 obj.% [8]). Rovnovážná teplota modifikační přeměny leží mezi $1050-1100^\circ\text{C}$ [17]. Změna $\alpha - \text{SiO}_2$ na cristobalit je reakcí v pevné fázi a začíná na volném vnějším i vnitřním povrchu. Cristobalizace je tedy urychlována kationy podle následujících řad:

1. $K^+ > Na^+ > Li^+$
2. $Zn^{2+} > Mn, Fe^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$

Je-li mineralizátor v tekuté fázi (vznik křemičitých skel např. u směsí s vodním sklem), pak se celý proces ještě více zrychluje [17]. Bez mineralizátorů tedy probíhá pochod velmi pomalu a vzniká cristobalit s vysoce defektní strukturou [17]. Naopak komplexotvorné kationy (Al^{3+} , B^{3+} , P^{5+} , Fe^{3+}) brzdí cristobalizaci.

Vznik cristobalitu je příčinou expanze jader (růst objemu a trhlin), která je ovlivňována nejen podmínkami chemického složení směsi, jemností a mineralogickou čistotou křemenného písku, ale především teplotními podmínkami v jádře a na rozhraní jádro-kov. Objemové změny jader pak nejsou úměrné koncentraci cristobalitu [7]. Závisí na tepelném namáhání jádra (ψ), které vyjadřuje vzájemné působení odlitku a jádra [17].

Vztah pro vyjádření hodnocení vzájemného působení odlitku a jádra, tedy i stupeň tepelného namáhání jádra:

$$\psi = \frac{R_1}{R_j} \quad (15)$$

kde: $R_1 = \frac{V_1}{S_1}$ - relativní tloušťka odlitku

V_1 – objem odlitku, představující jeho tepelný obsah

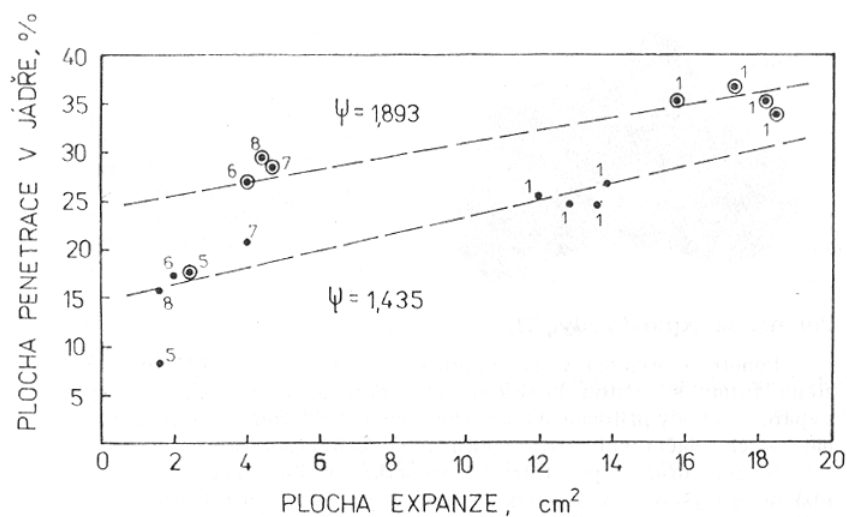
S_1 – povrch odlitku, představující odvod tepla při ochlazování

R_j – relativní tloušťka jádra

Prvotní natuhlá kůra odlitku se může opět roztavit (při vysoké hodnotě ψ) a umožní další průběh expanze (vznik trhlin) až do doby, než kůrka natuhne (periodické tuhnutí) a má již takovou pevnost, že jádro již dále nemůže narůstat i přesto, že cristobalitická expanze postupuje v objemu jádra. Při nízké hodnotě ψ nedojde vůbec k objemovým změnám ani vzniku trhlin i když cristobalizace proběhne [7].

U vysoce namáhaných jader je tedy (kde proběhne cyklické natuhávání kovu) expanze doprovázena roztržením a deformací jader, vznikem výronků kovu. S růstem cristobalitické expanze roste sklon směsí k hlubokému zapékání, a to tím výrazněji, čím je tepelné namáhání jader ψ vyšší (*obr.1.19*).

Cristobalit je přítomen v zapečeninách a expanze způsobuje porušení i sebedokonalejšího nátěru nebo námazku [10]. Výronky jsou pak místa průniku kovu do značné hloubky (*obr.1.20*). Vzniká hluboká zapečenina, která je často snadno oddělitelná od odlitku [10].



- 1 – křemenný písek + vodní sklo
- 5 – křemenný písek + vodní sklo + okuje
- 6 – křemenný písek + vodní sklo + bauxit
- 7 – křemenný písek + vodní sklo + FeCr struska
- 8 – křemenný písek + vodní sklo

Způsob vytváření jader:

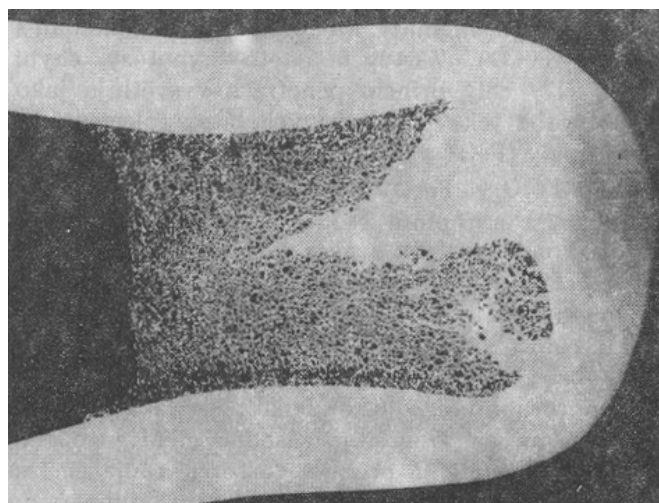
- 1, 5, 6 – CO₂ proces
- 7 – samotvrdnoucí směs
- 8 – zpeňená samotvrdnoucí směs

$$\psi = \frac{R_1}{R_j} \quad (\text{tepelné namáhání jádra})$$

R_1 – relativní tloušťka odlitku (nebo jeho části)

R – relativní tloušťka jádra

Obr.1.19 Vliv cristobalitické expanze na penetraci oceli do jader pojených vodním sklem s rozdílným tepelným namáháním [7]



Obr.1.20 Výronek kovu s hlubokou zapečeninou [7]

2. Klasifikace vad povrchu

Autor [10] uvádí, že třída vad povrchu se dle podílu na celkové neshodnosti nachází na čtvrtém místě. Nicméně co do nákladů na opravy odlitků by byla tato třída na předním místě. Často jsou to jen vady vzhledu odlitku, které neovlivňují životnost součástí a záleží na odběrateli, zda je ochoten je tolerovat a v jakém rozsahu. Jedná se o vady odstranitelné. Avšak jejich odstraňování je velmi pracné a nákladné [10].

Vady související s procesem penetrace jsou v publikaci T. Elbela a kol. [10], která tvoří východisko k revizi a úpravě normy ČSN 42 1240 (platná od roku 1964), zahrnuty do třídy 200 (Vady povrchu) a skupiny 210 (Přípečeniny) [10]. Jejich rozlišení je provedeno na základě hloubky zapenetrování.

Skupina vad: 210 Přípečeniny

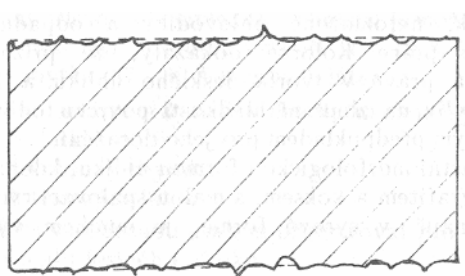
Vada číslo: **211 Drsný povrch**

212 Povrchové přípečeniny

213 Hluboké přípečeniny - zapečeniny

2.1 Drsný povrch

Schéma vady:



Obr.2.1 Drsný povrch [10]

Popis vady:

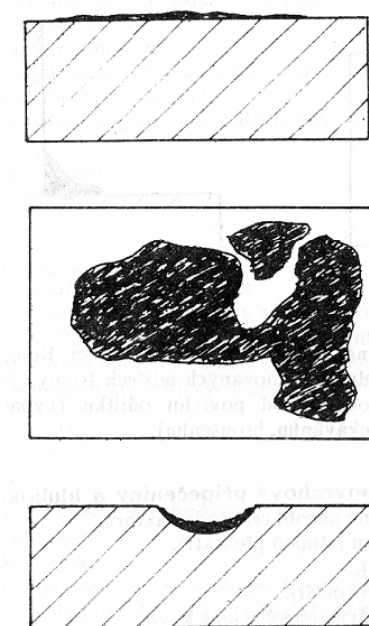
Jedná se o hrubý, drsný povrch odlitku, způsobený dokonalým smočením líce formy (jádra) kovem do hloubky poloviny průměru zrna ostřiva. Vrstva písku přilehlá k povrchu odlitku se poměrně lehce odděluje. Vlastní proces čištění však výrazně mění povrchovou drsnost litého povrchu a to jak v kladném, tak i záporném smyslu [10].

Způsob zjištění vady:

Hodnocení drsnosti ploch odlitku v litém stavu se provádí komparační metodou dle ČSN 01 4456 [18]. Princip metody spočívá v subjektivním porovnávání drsnosti odlitku s příslušným etalonem. Zkouška probíhá při šikmo dopadajícím umělém světle. Na základě řady drsností ISO se používá sada kovových etalonů v odstupňované drsnosti litého povrchu [10]. V praxi se používá hodnocení v rozmezí 4-100 $\mu\text{m Ra}$.

2.2 Povrchové připečeniny

Schéma vady:

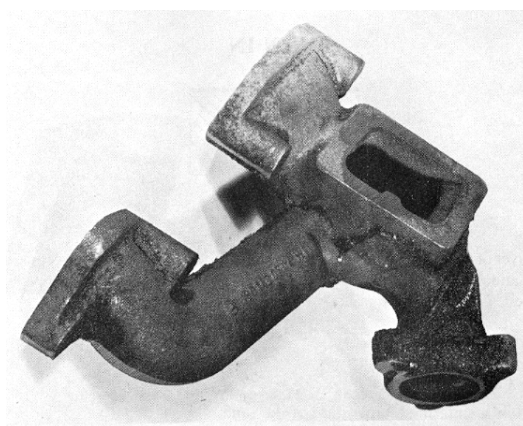


Obr.2.2 Povrchová připečenina [10]

Popis vady:

Poměrně tenká a vysoce adhesní vrstva písku vyskytující se často na rovných plochách. Kov penetruje do větší hloubky než je průměr zrna ostřiva [10]. Vada se vyskytuje na nejteplejších částech odlitku [19]. Odstranění připečenin je technicky náročné a obtížné. Lze ho dosáhnout opakovaným broušením a tryskáním [10].

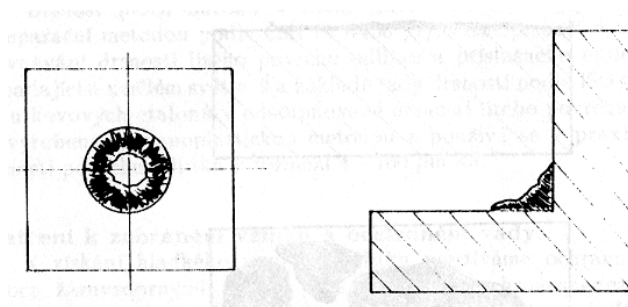
Příklad:



*Obr.2.3 Spojka výfukového potrubí,
litina s kuličkovým grafitem,
„směs na syrovo“ [19]*

2.3 Hluboké připečeniny – zapečeniny

Schéma vady:



Obr.2.4 Hluboká zapečenina [10]

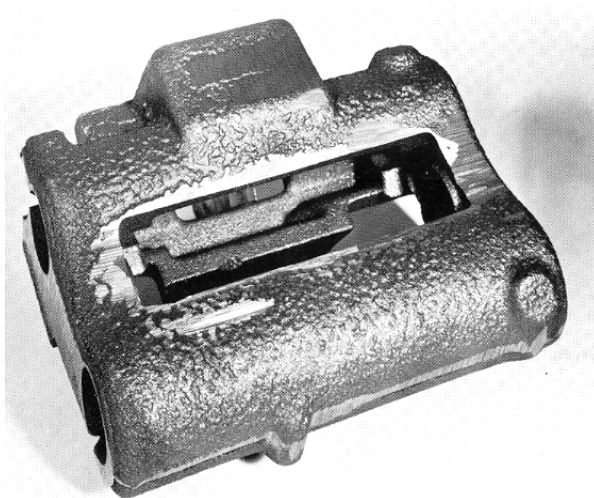


Obr.2.5 Hluboká zapečenina [19]

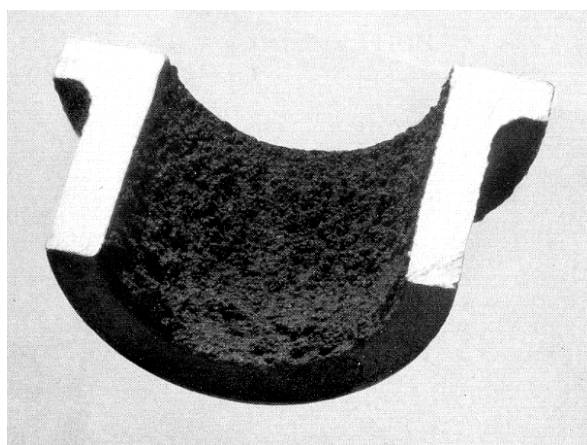
Popis vady:

Tenká vrstva nataveného písku, která pevně drží na povrchu odlitku. Tento povrch má sklovitý vzhled a může být poset drolíčky. Kov může vnikat do značné hloubky, často i několik centimetrů. Pórovitý konglomerát písku a kovu vzniká v silně tepelně exponovaných místech formy (jádra, dutiny) a většinou jej lze velmi obtížně oddělit od povrchu odlitku [10],[19].

Příklady:



Obr.2.6 Pouzdro, litina s kuličkovým grafitem, „směs na syrovo“ [15]



Obr.2.7 Část tělesa ložiska, slitina mědi (bronz), „směs na syrovo“ [15]

3. NÁTĚR JAKO PREVENCE VZNIKU POVRCHOVÝCH VAD

Žáruvzdorné slévárenské nátěry jsou jednou z variant slévárenské technologie, již lze dosáhnout vyšší jakosti povrchu odlitku. Hlavní podmínkou jejich funkce je dostatečná přítomnost aktivních látek, které budou příznivě ovlivňovat termo-mechanicko-chemické procesy probíhající na fázovém rozhraní forma-tavenina tj. potlačovat pronikání roztaveného kovu do póru formy (jádra), zabráňovat vzniku nízkotavitelných sloučenin a také zároveň zpevňovat povrch formy (jádra).

Nároky na žáruvzdorné nátěry se mohou u jednotlivých technologií různit, v zásadě však lze požadavky na jejich funkci zobecnit do několika bodů:

1. Umožnit čisté oddělení odlitého kovu od dílů formy či jádra [20]
2. Zamezit vzniku povrchových vad [20]
3. Optimalizovat povrch odlitků [21]

Významným faktorem žáruvzdorných nátěrů jsou i ekologická hlediska jejich výroby, hygienické aspekty v provozních podmínkách a také cena. Příznivé dopady používáním nátěrů jsou již dlouhodobě známé. Producenti žáruvzdorných nátěrů uvádějí, že nesprávný výběr nátěru může vést ke zvýšeným dodatečným nákladům na apreturu, či se projevit ve vyšší zmetkovitosti, jejíž podíl na výrobních nákladech může být i **5 až 10 %**. Přičemž náklady spojené s ošetřením forem či jader činí **cca 1 %** [22].

3.1 Požadavky na ochranné vlastnosti nátěrů

Jak již bylo zmíněno úvodní části, vrstva naneseného nátěru je při plnění dutiny kovem a jeho tuhnutí vystavena složitým termo-mechanicko-chemickým podmínkám, které jsou dány jednak působením roztaveného kovu, jednak účinkem podkladu a zároveň vlastnímu působení nátěru. Skladba nátěru by měla příznivě ovlivňovat poměry na fázovém rozhraní forma – kov tak, aby podmínky pro vznik vad byly, co nejméně příznivé. Ochranný účinek nátěrů se v zásadě dosahuje několika způsoby [23]:

- vytvořením souvislé inertní bariéry na rozhraní forma - kov, která zabráňuje průniku taveniny a jejích par do formy;
- zacpáním pórů v pískovém podkladu;
- vytvořením ochranného plynového polštáře a zabezpečením redukční atmosféry na rozhraní forma – kov;
- snížením smáčivosti povrchu formy taveninou, např. užitím nesmáčivého plniva nebo vytvořením nesmáčivého povlaku lesklého uhlíku pyroreakcemi v povlaku;
- vytvořením mezivrstev a hustě tekoucích strusek na rozhraní forma – kov;
- oboustranná nereaktivnost.

3.2 Základní složky nátěrů

Žáruvzdorné nátěry jsou několikasložkové heterogenní systémy. Podstatu těchto hmot tvoří především suspenze jemnozrnných žáruvzdorných pigmentů (plniva) v nosné kapalině, která vytváří vlastní isolační vrstvu, nereagující s kovem při lití. V nosné kapalině jsou dále rozpuštěna pojiva a jiné látky upravující vlastnosti nátěrů, např. smáčedla, antisedimentační přísady apod. Složení nátěrů musí být vždy přizpůsobeno podmínkám výrobní technologie. Hlavními složkami jsou tedy: plniva (také výplňová hmota, žáruvzdornina, pigmenty, základní materiály), nosná kapalina, pojiva a další přísady [20].

3.2.1 Plniva

Výplňová hmota (plniva) je rozhodující složkou slévarenských nátěrů. Její složení musí být přizpůsobeno konkrétnímu použití a příslušným odlévacím podmínkám. Pozornost je v zásadě nutné věnovat odlévané slitině a složení formovací směsi. Plniva musí být tedy inertní vůči působení taveniny, jeho legujícím přísadám a současně vůči ostřivu a ostatním složkám formovací směsi [21].

Plniva jsou jemnozrnné žáruvzdorné až vysoce žáruvzdorné anorganické materiály. Nejčastěji se setkáváme s různými druhy oxidů, neobvyklé nejsou ani karbidy, nitridy, boridy i některé čisté prvky. Ve výplňové hmotě mohou být přítomny jako samostatné složky nebo ve formě směsi takovýchto složek (směsná plniva). Nejběžněji používanými žáruvzdornými plnivými jsou: magnezit, křemičitan zirkoničitý, elektrokorund, hlinitano-křemičitany, olivín, křemen, mastek nebo grafit. Kompatibilita uvedených materiálů s odlévanými materiály je uvedena v *tab.3.1*.

Tab. 3.1. Běžně používaná žáruvzdorná plniva [21]

plnivo	značka	hustota g.cm ⁻³	T _{tavení} °C	použitelnost
magnezit	MgCO ₃	3,0	2800	litiny, oceli – zejména manganové oceli
křemičitan zirkoničitý	ZrSiO ₄	4,67	2200	litiny, oceli – nevhodné pro manganové oceli
oxid hlinitý	Al ₂ O ₃	3,97	2050	litiny, oceli
hlinitano-křemičitany	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	3,2 - 3,5	1700 - 1830 ¹	litiny, oceli, neželezné kovy – závisí na poměru Al ₂ O ₃ .SiO ₂
olivín	(Mg,Fe) ₂ [SiO ₄]	3,3	1760	obvykle litiny
křemen	SiO ₂	2,6	1710	obvykle litiny
mastek	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	2,58 - 2,83	1500	litiny, neželezné kovy
grafit	C	2,1 - 2,3	- ²	litiny, neželezné kovy

¹ závisí na poměru Al₂O₃.SiO₂

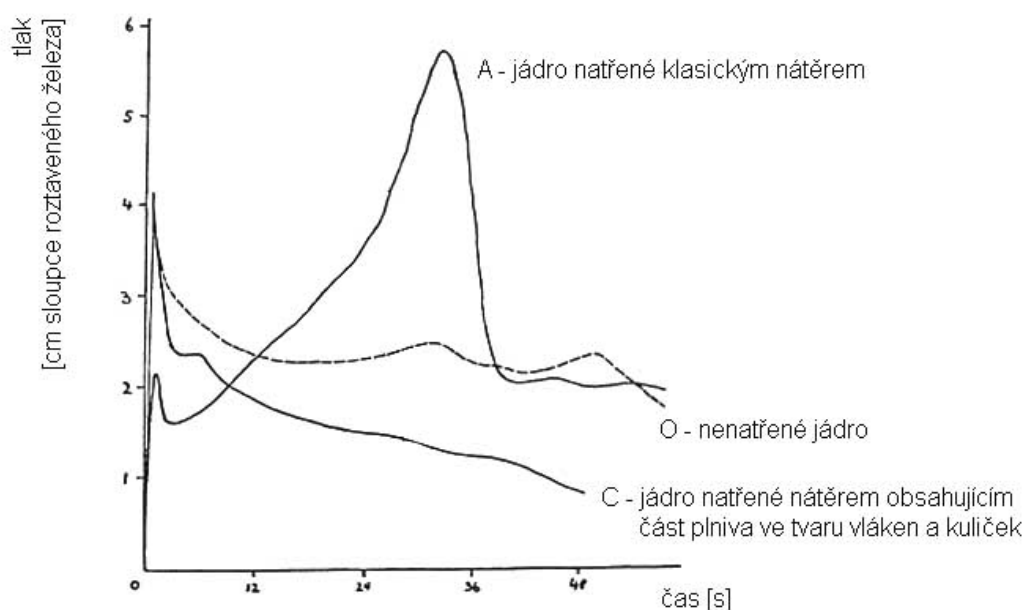
² teplota tavení čistého grafitu je okolo 3500 °C, druhy uhlíku používané v žáruvzdorných nátěrech se začínají při teplotách nižších než 1000 °C

Z hlediska snášenlivosti s roztavenou ocelí jsou nejvýznamnější zirkon-křemičitá (zirkonsilikát) a korundová plniva (oxid hlinitý). K přednostem zirkonsilikátů patří především: vysoká žáruvzdornost, a chemická čistota (nízký obsah železa), malá smáčivost roztavenou ocelí, nízký sklon k chemickým reakcím s oxidy železa a struskami, malá tepelná roztažnost, schopnost slinovat za vysokých teplot a dobrá roztíratelnost v suspenzích [23].

Korundová plniva vykazují oproti zirkonsilikátu horší vlastnosti především u těžkých ocelových odlitků a při použití pískových podkladů. Mají větší reaktivitu a smáčivost

s taveninami, při ohřevu dochází k smršťování a praskání povlaku. Vlastnosti korundu lze modifikovat přísadou různých oxidů např. oxidu chromitého, oxidu hořečnatého apod. Oxid chromitý zjemňuje plnivo, zvyšuje žáruvzdornost a snižuje smáčivost taveninami. Směsné plnivo oxidu hořečnatého je charakteristické tím, že z výchozí směsi oxidu hlinitého a hořečnatého se při ohřevu vytváří spinel o nižší objemové hmotnosti. Tím se zvyšuje dilatace plniva, která kompenzuje cristobalický nárůst křemenného podkladu a snižuje se pórovitost a sklon povlaku k vytváření trhlin [23].

Významný může být i tvar (granulometrie) a velikost jemných částíček plniva. V roce 1998 byl patentován nátěr, ve kterých byly výplňové hmoty přítomny v podobě dutých kuliček vláken. Malé duté kuličky o průměru 60 až 250 μm jsou vyrobené z běžných žáruvzdorných materiálů, přičemž dutina je vyplněna směsí inertních plynů, obsahujících například 70 % oxidu uhličitého a 30 % dusíku N_2 . Vlákná mají velikost od 100 do 500 μm a průměru 3 až 10 μm a k jejich výrobě lze použít i obvyklé organické materiály (syntetické i přírodní). Obojí částice výrazným způsobem zlepšují prodyšnost nátěru *obr.3.1*. Duté kuličky navíc zpomalují pronikání tepla do materiálu formy a inertní plyn, při rozdrčení kuliček poskytuje kovu ochranu proti oxidaci [20].



Obr. 3.1. Průběh tlaku plynů [20]

Se zvětšující se jemností plniva se zlepšují některé vlastnosti nátěrů např. gelovitost, odolnost vůči sedimentaci, roztíratelnost, slinovací schopnosti, hloubka penetrace a pevnost vrstvy za horka. Negativním znakem vyšší jemnosti je zvýšená otěruvzdornost vrstvy a celistvost za horka a za studena (příliš jemné nátěry praskají po odstranění rozpouštědla, zvláště po sušení a tepelném šoku [23].

3.2.2 *Nosná kapalina*

Žáruvzdorné nátěry je možné podle různých kritérií kategorizovat do rozličných skupin. Velmi často používaným parametrem třídění je druh nosné kapaliny resp. druh použitého rozpouštědla (také nosič). Z tohoto hlediska členíme slévárenské nátěry na vodné a samo vysychací (také bezvodé) [24]. Jak již vyplývá přímo z názvů, základními funkcemi nosných kapalin je rozpouštět přísadové látky tj. pojiva a další příměsi, a zároveň slouží jako médium k transportu základního materiálu na povrch formy.

Nátěry připravené na vodní bázi mají řadu nevýhod. Z ekonomického hlediska je významná především dlouhá doba odpařování vody a tedy potřeba formy (jádra) opatřené takovými nátěry vysoušet. Dalšími nevýhodami je vyšší riziko vzniku povrchových vad; při odlévání se vytváří v dutině formy oxidická atmosféra, a následkem vlhkosti se může snižovat povrchová pevnost formy (jádra). Výhoda vodných nátěrů spočívá především v jejich ekologičnosti, hygieničnosti a bezpečnosti. Z uvedených důvodů význam těchto nátěrů neustále roste a ze strany výrobců je jim věnována stále větší pozornost.

Bezvodé nátěrové hmoty obvykle uvedené nevýhody nemají. Rychle schnou a dají se vysušit a zpevnit zapálením. Navíc vykazují vysoký stupeň kompatibility s většinou pojiv. Jejimi hlavními nedostatky jsou především hygienická závadnost a nízká bezpečnostní. Jako organická rozpouštědla se používají např. benzín, metanol, etanol, izopropanol, izobutanol, líh atd. [20, 24].

3.2.3 *Pojiva*

Pojiva jsou složky, které po odpaření rozpouštědel dodávají nanesené vrstvě nátěru pevnost a to i za vysokých teplot. Volba pojiva se provádí v závislosti na druhu nosné kapaliny. U nátěrů na vodní bázi se používají především organické látky např. dextrin, melasa, sulfitový výluh, močovinoformaldehydová pryskyřice, škrob aj. nebo vodní sklo. V samovysychacích nátěrech se jako pojiva nátěrů používají např. fenol-formaldehydové, fenolfuranové, organokřemičité a jiné syntetické pryskyřice a polymery [24].

Jedním z vedlejších účinků pojiv je jejich pyrolitický rozklad při styku s taveninou, který je doprovázen vznikem plynných a pevných produktů. Z pevných produktů se převážně vytváří uhlík, který s ohledem na svou nesmáčenlivost snižuje sklon k penetraci kovu do pískové formy (jádra). Plynné složky vytvářejí na rozhraní kov a vlastní forma ochrannou atmosféru, která taktéž snižuje penetraci [25].

3.2.4 Přísadové látky

Málo dostupných informací z oblasti složení slévarenských nátěrů je způsobeno především tím, že jejich vývoj je soustředěn do oblasti soukromých firem a přesná složení jsou tedy výrobním tajemstvím. Přísadové látky obecně zastávají funkci regulace a zlepšují některé technologické vlastnosti nátěrů. V případě potřeby mohou být přidávány např. smáčedla, odpěňovadla, baktericidní přísady, antisedimentační přísady (stabilizátory) apod.

Problematika smáčedel je podrobně zkoumána v práci [26]. Funkcí těchto chemických látek je jednak snížit mezifázové napětí mezi dvěma tekutinami [27], jednak snížit povrchové napětí vodných nátěrů. Zpráva [26] uvádí, že vyšším obsahem smáčedla lze docílit nižšího napětí v nátěru, zvýšit jeho dynamickou viskozitu a penetraci. Vyšší obsah smáčedla také, v případě nanášení nátěru máčením, snižuje dobu jeho nanášení. Antisedimentační přísady jsou zapotřebí při užití plniv o vyšší měrné hmotnosti, pokud roztok plniva nemá dostatečnou viskozitu, aby zabránil usazování plniva. Tyto přísady obvykle zlepšují rozmíchatelnost vzniklého sedimentu, zlepšují roztíratelnost a gelový stav suspenze [23].

3.3 Kontrola základních vlastností nátěrů

Zkoušení nátěru lze všeobecně rozdělit na provozní a laboratorní (také vývojové). Provozními zkouškami kontrolujeme především kvalitu přípravy nátěru, jehož složení je dáno předpisem a vhodnost byla již ověřena laboratorně i v provozu. Zkoušky laboratorními se provádí při vývoji nového nátěru, tj. hledá se složení a ověřuje se jeho použitelnost v provozu. Výsledkem takových zkoušek je v příznivém případě předpis k přípravě nátěru v provozu [24].

Zkouškami z obou skupin však v zásadě kontrolujeme základní vlastnosti nátěrů, lišit se budou metody zkoušení. Důležitými a kontrolovanými vlastnostmi jsou: hustota suspenze, rychlost sedimentace, jemnost mletí plniva, viskozita, přilnavost nátěru k povrchu formy nebo jádra (penetrace), odolnost proti vzniku trhlin, odolnost vůči otěru, přilnavost k odlitku, odolnost proti zapékání, plynatost, prodyšnost, smáčenlivost, pH, tepelně oxidační destrukce pojiva, biologický růst a další.

3.3.1 Prodyšnost

Prodyšnost (permeabilita) je důležitá technologická vlastnost, která vyjadřuje schopnost formovací směsi propouštět plyny a páry. Stanovuje se měřením, jejímž výstupem je hodnota tzv. prodyšnosti D . Prodyšnost lze obecně popsat vztahem (3.1) [24, 28].

$$D = \frac{V \cdot h}{S \cdot \Delta p \cdot \tau} \quad (3.1)$$

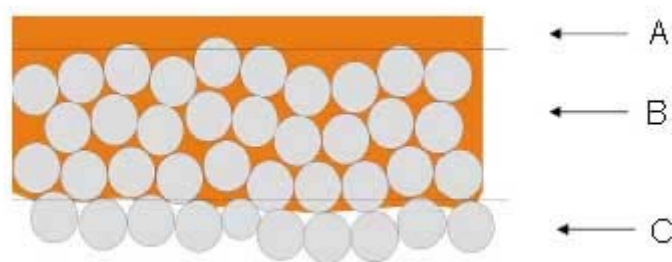
kde D je prodyšnost [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$], [j.p.], V objem vzduchu prošlého zkušební tělesem [m^3], h výška zkušební tělesa [m], Δp přetlak protlačovaného vzduchu na vstupu

do zkušebního tělesa [Pa], S průřez zkoušeného tělesa [m^2], τ čas, za který projde zkušebním válečkem objem vzduchu [s].

Na hodnotách prodyšnosti se odlišnou mírou podílí různé činitele. Zásadní je především metoda zhutnění a zejména pak množství pojiva obsaženého ve formovací směsi. Vrstva resp. tloušťka naneseného povlaku prodyšnost formy (jádra) také významným způsobem ovlivňuje. Čím silnější vrstva nátěru je, tím se propustnost plyny snižuje. Dalšími důležitými faktory nátěrů z hlediska jejich prodyšnosti je tvar částic výplňové hmoty (*obr. 2.1*), jejich množství, obsah smáčedla apod. [28].

3.3.2 Penetrace nátěru do povrchu formy

Hloubka penetrace (proniknutí) nátěru do povrchu formy (jádra) je jedna z důležitých vlastností nátěrů, která vyjadřuje míru jeho soudržnosti s povrchem forem (jader). Řez lícni vrstvy formy (jádra) opatřené vrstvou nátěru je schematicky znázorněn na *obr.3.2*. Vytváří-li nátěr na povrchu formy (jádra) pouze vrstvu A znamená to, že není dobře zakotven a s největší pravděpodobností bude při plnění dutiny tekutým kovem ulomen. Naopak proniká-li nátěr formou (jádre) příliš daleko může dojít k porušení její celistvosti a vzniku vad. Optimální hloubka penetrace by měla odpovídat 2 až 4 zrnům ostřiva [29].



Obr. 3.2 Schéma řezu lícni vrstvami formy (jádra): A – vrstva nátěru ležící zcela na povrchu, B – penetrovaná vrstva, C nezasažená vrstva [28]

3.4 Metodika nanášení

Způsob aplikace je dalším kritériem, které také významně ovlivňuje volbu nátěru. Jednak zpětně ovlivňuje složení nátěru, jednak spolurozhoduje o kvalitě nanesené vrstvy. Obecně je určen druhem formy (jádra) a mechanizačními možnostmi. Z pravidla rozlišuje čtyři základní metody nanášení: natírání, nástřik, polévání a máčení. Každá z uvedených metod pro své použití vyžaduje různé reologické vlastnosti, ideální však je, když je nátěr souběžně vhodný pro řadu typů aplikací. Tyto vlastnosti lze vylepšit přidáním různých reologických aditiv [21].

Nanášení štětcem (natírání) umožňuje hlubší vetření suspenze do pórů podkladu, současně však vzniká nebezpečí uvolnění pískových zrn z povrchu podkladu a jejich zabudování do nátěrové vrstvy. Nároky na reologické vlastnosti nátěru jsou vysoké, produktivita nanášení je nižší a nelze jej mechanizovat.

Máčení je vhodné zejména pro menší jádra a dá se snadno mechanizovat. Nároky na reologické vlastnosti jsou nižší, obvykle je vyžadována řidší konzistence. Nevýhody spočívají v nadměrném vsakování ředidla v spodních partiích jádra, kde je vsakování nejintenzivnější a vzrůstá nebezpečí narušení podkladu. Máčení stejně jako polévání vyžaduje ruční „dóupravu“ povlaku odstraněním nadměrného množství nátěru z dutin.

Polévání je rovněž vhodné pro menší jádra a dá se dobře mechanizovat. Nevýhodou je případná ruční „dóuprava“ [23].

Stříkání umožňuje mechanizovaně a s velkou produktivitou nanášet hladké vrstvy povlaků. Je však nutné komplexní řešení způsobu nanášení, včetně mechanizovaných jednotek obsahujících vhodné stříkací, míchací a cirkulační zařízení a nádrže. Charakteristika jednotlivých metod je uvedena v *tab. 3.2*.

	natírání	nástřik	polévání	máčení
manipulace	snadná	obtížná	snadná	snadná
investice	1-10 €	500–2000 €	1000–5000 €	500–1000 €
náročnost údržby	nízká	extrémní	nízká	nízká
podpůrné prostředky	žádné	žádné	jeřáb	žádné
prostorová náročnost	žádná	< 1 m ²	2–10 m ²	1–4 m ²
spolehlivost	nízká	nízká	vysoká	vysoká
povrch	hrubý	hrubý	hladký	hladký
omezující faktory	otvory, záhyby (kapsy)	otvory, záhyby (kapsy)	žádné	žádné
výkon	1-2 m ² .min ⁻¹	2-4 m ² .min ⁻¹	4-6 m ² .min ⁻¹	6-10 m ² .min ⁻¹

Tab.3.2 Charakteristiky různých metod nanášení nátěru [22]

Literatura

- [1] Stefanescu, D.M., Giese, S.R., Piwonka, T.S., Lane, A.M. Cast Iron Penetration in Sand Molds, Part I: Physics of Penetration Defects and Penetration Model. AFS Transactions, vol. 104, 1996, 96-206, s. 1233-1248.
- [2] Giese, S.R., Stefanescu, D.M., Barlow, J., Piwonka, T.S. Cast Iron Penetration in Sand Molds, Part II: Experimental Evaluation of Some Main Parameters Responsible for Penetration. AFS Transactions, vol. 104, 1996, 96-207, s. 1249-1257.
- [3] Pattabhi, R., Lane, A.M., Piwonka, T.S. Cast Iron Penetration in Sand Molds, Part III: Measurements of Mold-Metal Interfacial Gas Composition. AFS Transactions, vol. 104, 1996, 96-208, s. 1259-1264.
- [4] Stefanescu, D.M., Owens, M.D., Lane, A.M., Piwonka, T.S., Hayes, K.D., Barlow, J.O. Penetration of Liquid Steel in Sand Molds, Part I: Physics and Chemistry of Penetration and Mathematical Modeling-Metal Side. AFS Transactions, vol. 109, 2001, 01-058, s. 1347-1363.
- [5] Lane, A.M., Owens, M.D., Stefanescu, D.M., Piwonka, T.S., Barlow, J.O., Hayes, K.D. Penetration of Liquid Steel in Sand Molds, Part II: Chemical Reactions at the Mold/Metal Interface During Casting of Steel. AFS Transactions, vol. 109, 2001, 01-057, s. 1327-1345.
- [6] Hayes, K.D., Barlow, J.O., Stefanescu, D.M., Piwonka, T.S. Penetration of Liquid Steel in Sand Molds, Part III: Experimental Evaluation of the Metal – Molding Aggregate Interaction. AFS Transactions, vol. 109, 2001, 01-083, s. 1365-1378.
- [7] Jelínek, P., Pawlas, P. Vliv par kovů a cristobalitické expanze na vznik hlubokých zapečenin u ocelových odlitků. Slévárenství, 1988, roč. 36, č. 10, s. 412-421.
- [8] Svoboda, J. M. Mechanisms of Metal Penetration in Foundry Molds. AFS Transactions, 1969, s. 281-288.
- [9] Neudert, A., Duda, J. Penetrace kovu do forem ze syrových bentonitových směsí. Vady odlitků IV.-Výběr přednášek ze semináře, Česká slévárenská společnost pobočka Kopřivnice, 2000, s. 12/1-12/8.
- [10] Elbel, T. a kol. Atlas vad odlitků ze slitin železa, 1.vydání 1992, MATECS Brno.
- [11] Elbel, T. Reakce produktů reoxidace kovu se slévárenskou pískovou formou. Slévárenství, 2005, roč. 53, č. 4, s. 163-168.
- [12] LEITNER, J.; VOŇKA, P. Termodynamika materiálů [online]. 2. vyd. Praha : VŠCHT, 2007 [cit. 2010-04-05]. Dostupné z WWW: <vscht.cz/ipl/termodyn/termmatskr.htm>
- [13] ŠENBERGER, Jaroslav, et al. *Metalurgie oceli na odlitky*. Vydání první. Brno : VUTUM, 2008. 311 s. ISBN 978-80-214-3632-9.
- [14] ROUČKA, J.: Metalurgie litin. 1.vydání 1998, ISBN 80-214-1263-1.

- [15] PEJČOCH, O., ŽIDEK, M. *Vliv doprovodných prvků a technologických přísad na svařitelnost ocelí za tepla*. Sborník Vysoké školy báňské v Ostravě, 1979, roč.25, č.1-2.,s.137–155.Dostupná World Wide Web:
<<http://dspace.vsb.cz/bitstream/10084/34434/1/HUT840.pdf>> dne 15.4.2009
v 18.30 hod.
- [16] Sanders, C. A. Are Carbonyls Causing Penetration and Burn-on in High Density Molds?. *Modern Casting*, 1965, č. 5, s. 155.
- [17] Elbel, T., Jelínek, P. Příčiny a důsledky cristobalitické expanze směsí s vodním sklem. *Slévárenství*, 1973, roč. 21, č. 9, s. 353-360.
- [18] ČSN EN 1370: 1998. Hodnocení drsnosti povrchu vizuálně pomocí srovnávacích etalonů. Praha: Český normalizační institut, 1998.
- [19] International Committee of Foundry Technical Association. Atlas of casting defects, 2.vydání 1993, ISBN 0-87433-053-X.
- [20] BARTSCH, D.; SEEGER, K.; KAISER, H. D. Isdv.upv.cz : dokument č. 284 147 [online]. 1993 [cit. 2010-04-09]. Šlichta pro vytváření nátěrů forem. Dostupné z WWW: <isdv.upv.cz/portal/pls/portal/portlets.pts.det?xprim=82986&lan=cs>
- [21] SIDDY, P. The changing face of refractory coatings in India. 68. SSK Chennai, Indie. 2008, PP-18, s. 439-444.
- [22] STOTZEL, R.; KOCH, Ch.; VONDRÁČEK, R. Dosažení lepší efektivity sléváren použitím nátěrů na formy a jádra připravených "na míru". *Slévárenství*. 2005, 53, 10, s. 472 - 475.
- [23] Nátěrové hmoty na pískové formy a jádra. *Slévárenská ročenka 1987*, Brno, ČV slévárenské společnosti ČSVTS, s. 89 -109
- [24] Rusín,K. a kol.:Slévárenské formovací materiály. SNTL Praha,1990.
- [25] BURYAN, P., et al. Isdv.upv.cz : dokument č. 237183 [online]. 1983 [cit. 2010-04-09]. Pojivo pro ochranné slévárenské žáruvzdorné nátěry a postřiky. Dostupné z WWW:<isdv.upv.cz/portal/pls/portal/portlets.pts.det?xprim=330081&lan=cs>. "
- [26] Doitpoms.ac.uk [online]. 2006, 2008 [cit. 2010-04-21]. DoITPoMS Teaching and Learning Packages. Dostupné z WWW:
http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php
- [27] Joyce, M., Rebros, M., Ramrattan, S., "Comparing Alternate Foundry Refractory Coating Measurement Systems," AFS Transactions, Paper 08-126 (2008)
- [28] RAMRATTAN, S. N.; JOYCE, M. K. Amc.atcorp.org [online]. 2008 [cit. 2010-04-09]. Final Report - Refractory Coating Control. Dostupné z WWW: <amc.atcorp.org/reports/cwru2008.pdf>
- [29] BAKER, Stephen G. Evaluating Refractory Coatings: A Practical Approach. *Modern Casting*. 2002, 92, 10, s. 21-23.