

Ing. Jaroslav Exner

ODUHLIČOVÁNÍ OCELOVÝCH ODLITKŮ

Kandidátská disertační práce

VŠST Liberec 1966.

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra technologie a slévárenství

UNIVERZITNÍ KNIDOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146114461

Ing. Jaroslav EXNER :

ODUHLIČOVÁNÍ A OKYSLIČOVÁNÍ POVRCHU OCELOVÝCH ODLETKŮ

PŘI PŘESNÉM LITÍ NA VYTAVITELNÝ MODEL .

/ Kandidátská disertační práce /

Autorské právo se řídí směnicemi MŠK pro státní
závěrečné práce z. j. 31 727/62-III/2 ze dne
13. června 1966. Věstník MŠK XVA, směr 28 ze dne
31. 8. 1962 a 19 autorského zákona č. 115/53 Sb.

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÍ A TEXTILNÍ
Ústřední knihovna
LIBEREC 1, STUDENTSKÁ 5

U 265

Školitel : Prof. Ing. Bohumil ODSTRČIL , laureát státní ceny ,
vedoucí katedry technologie a slévárenství

Disertační práce byla vypracována na katedře technologie a slévárenství
Vysoké školy strojní a textilní v Liberci.

Datum ukončení práce : 30. června 1966.

O B S A H

	str.
1. Úvod	4
2. Druhy reakcí taveniny a odlitku s keramickou formou	8
3. Současný stav výzkumu a praxe v oblasti oduhličování přesných ocelových odlitků	12
3.1 Dosavadní literární názory na podstatu oduhličování a boj proti němu	12
.1 Vliv složení materiálu odlitku	12
.2 Vliv materiálu formy	15
.3 Vliv přípravy taveniny	16
.4 Příprava keramických forem	17
.5 Vliv způsobu odlévání forem	17
.6 Vliv způsobu ochlazování forem a atmosféry formy	17
.7 Konstrukce odlitku a formy	18
3.2 Dosavadní metody boje proti oduhličování a okysličování přesných ocelových odlitků	19
.1 Metody pasivního charakteru	19
.2 Metody aktivního charakteru	20
3.3 Dosavadní experimentální metody při výzkumu a kontrole oduhličení přesných ocelových odlitků	23
4. Podstata oduhličování ocelových odlitků v keramických formách	27
4.1 Rozbor fyzikálně-chemických reakcí probíhajících při oduhličování ocelových odlitků - dosavadní způsoby určování rovnovážných podmínek	28
4.2 Vlastní řešení rovnovážných poměrů reakcí odlitků	30
.1 Výbězí data pro konstrukci diagramu rovnovážných podmínek	31
.2 Konstrukce diagramu rovnovážných podmínek	31
4.3 Závěry vyplývající z termodynamického rozboru podle diagramu na obr. 4.1	48
.1 Vliv obsahu uhlíku	48
.2 Vliv slitinových a deprovdných prvků	50
.3 Vliv teploty reakce	53
.4 Vliv složení a tlaku atmosféry	53
.5 Vliv materiálu formy, nečistot a kovového rámu	56
5. Metodika a výsledky vlastních zkoušek	62
5.1 Metodika a výsledky informativních zkoušek	62
5.2 Metodika systematických zkoušek	77

5.3 Přehled studovaných parametrů ovlivňujících oduhličení přesných ocelových odlitků a výsledky vlastních zkoušek	82
.1 Vliv složení materiálu odlitku	84
.2 Vliv materiálu formy	95
.3 Vliv přípravy taveniny	110
.4 Příprava keramických forem k lití	110
.5 Vliv způsobu odlévání forem	113
.6 Vliv rychlosti ochlazování a atmosféry formy	113
.7 Konstrukce odlitků a formy	127
5.4 Vliv studovaných parametrů na výslednou strukturu odlitků a jejich tvrdost, event. obrobitelnost	131
.1 Rychlost ochlazování zkušebních vzorků	132
.2 Výsledná struktura zkušebních odlitků ve stavu po odlití	144
6. <u>Diskuse výsledků vlastních zkoušek a možnosti jejich praktického využití</u>	154
6.1 Základní principy reakcí a tendence vlivu jednotlivých faktorů	154
6.2 Metody boje proti oduhličování přesných ocelových odlitků	158
7. <u>Závěry</u>	165
Použitá literatura	168

1. Úvod

Světový rozvoj techniky za posledních několik desítek let, zejména po druhé světové válce, vyvolává stále vyšší a náročnější požadavky a úkoly ve všech vědních a průmyslových oborech. Také vývoj slévárenství zaznamenal značné pokroky - podstatně se zvýšila nejen výroba odlitků všeho druhu co do objemu, došlo však též ke značným změnám v názorech na kvalitu odlitků i změnám v orientaci jak výzkumu tak i praxe:

- a/ V širším měřítku se začaly provozně uplatňovat různé zvláštní způsoby lití, které zaručují nejen lepší technické parametry odlitků - vyšší hodnoty mechanických a ostatních fyzikálních vlastností, výhodnější strukturu, vyšší geometrickou přesnost a jakost povrchu odlitků - ale také výhodnější ekonomické ukazatele - snížení pracnosti a zvýšení produktivity práce, často lepší možnosti mechanizace a automatisace jednotlivých operací nebo celých procesů.
- b/ Ve výzkumu i vývoji se stále více uplatňují vědecké exaktní metody při studiu principů a mechanismů různých dějů a reakcí, což umožňuje postupně zpřesňovat a určovat technicky zdůvodněné technologické parametry a postupně více zobecňovat výsledky výzkumu; týká se to zejména těch parametrů, které mají rozhodující vliv na získání zdravých odlitků s vysokými hodnotami mechanických, fyzikálních a chemických vlastností, s vysokou geometrickou přesností a jakostí povrchu, a to u všech způsobů lití, včetně klasických.

S prudkým rozvojem chemie, energetiky, jaderné techniky, letectví a kosmického výzkumu, které vyžadují výrobu odlitků z vysoce legovaných ocelí a slitin i ze slitin Zr, Ti, Nb, Mo a W, je nutno i ve slévárenství stále více uplatňovat nové principy a technologie, např. použití vakua a ochranných atmosfér při tavení, lití, tuhnutí a chlazení odlitků, zavádět nové formovací materiály a technologie, nové měřicí a zkušební metody a v neposlední řadě i nové metody výzkumné a vývojové práce. Rozšiřuje a prohlubuje se tak využití zákonů a teorií fyzikální chemie silikátů, sdílení tepla, hydrauliky, proudění plynů, pružnosti, plasticity a dalších oborů fyziky, chemie a nauky o kovech.

Právě při širším použití a výrobě odlitků z vysoce reaktivních výstahových kovů se projeví výraznější problémy reakce kovu s formou, zejména fyzikálně-chemické reakce kovu - taveniny i odlitku - s materiálem formy a její atmosférou.

Problematiku reakce kovu s formou však nelze sužovat pouze na tuto skupinu kovů a příslušných technologií, protože její dosah je mnohem obecnější a zahrnuje široký okruh otázek teoretických i praktických. Řada těchto problémů se vyskytuje zcela obecně, avšak řada jich je vázána na specifické podmínky a parametry různých technologií a je dána specifickými podmínkami materiálovými, ať už jde o materiál odlitku nebo materiál forem.

Při přesném lití do keramických forem metodou vytavitelného modelu, kde je kladen velký důraz nejen na dodržení požadovaných rozměrů a dobrou kvalitu povrchu, ale také na dodržení požadovaných mechanických, fyzikálních a chemických vlastností v celém objemu odlitku, má hluboké poznání existujících reakcí velmi značnou důležitost. U této metody vzniká - ve srovnání s jinými slévárenskými metodami - i řada dalších specifických problémů, zvláště v oboru fyzikálně-chemických reakcí s výrazným vlivem fyzikálně-chemických vlastností odlévaného materiálu.

Tyto otázky vystupují do popředí zvláště proto, že u této metody:

- a/ Soustava forma-odlitek setrvává vlivem vyšších předehřívacích teplot forem /600 až 900°C/ delší dobu při vysokých teplotách, což má za následek snadnější a intenzivnější průběh fyzikálně-chemických reakcí v keramických formách než ve formách pískových; v pískových formách je možné některé reakce buď zcela zanedbat nebo se neprojeví příliš výrazně.
- b/ Požadavky na jakost povrchu a povrchové vrstvy odlitků jsou zpravidla značně vyšší; kromě požadavku na dosažení předepsaného tvaru a rozměrů odlitků bývá nezbytně nutné též dosažení stejných fyzikálně-chemických vlastností odlitku bezprostředně na povrchu, v povrchové vrstvě i uvnitř odlitku, a to včetně předepsané drsnosti a čistoty povrchu bez třískového opracování.

Úkolem této práce je pokus o teoretické vysvětlení a experimentální důkaz podstaty jednoho z mnohých problémů fyzikálně-chemické reakce formy s kovem při přesném lití do předehřátých keramických forem metodou vytavitelného modelu - problému oduhličování přesných odlitků z uhlíkových, případně nízkálegovaných ocelí. Tento problém je dnes nejen v tuzemsku, ale i v zahraničí závažný zejména proto, že ocelové odlitky tvoří největší podíl odlitků vyráběných touto metodou a vlivem vznikajícího oduhličování jsou v mnoha případech odlitky ve stavu po odlití pro některé účely prakticky nepoužitelné. Týká se to hlavně těch odlitků, které mají být tepelně zpracovány např. zušlechťením, kalením, nebo povrchovým kalením bez předchozího nebo následujícího třískového obrábění, nebo odlitků, u nichž se obrábí pouze tenká

povrchová vrstva /např. broušením/.

Vznik oduhličení u ocelových přesných odlitků nedovoluje dosud širší využití metod přesného lití např. při výrobě některých lisovacích a tvářecích nástrojů s jemným členitým reliefem, který se třískově neobrábí, ale pouze leští. Oduhličení povrchu odlitků je naopak méně závažné u odlitků, jejichž povrch se celý obrábí včetně oduhličené vrstvy, nebo u odlitků z cementačních ocelí.

V dnešních slévárnách způsobuje vznik oduhličování ocelových odlitků větší či menší ztráty ve výrobě a zvětšení pracnosti i výrobních nákladů v těch případech, kdy je tato vada dodatečně napravována, např. nápravným nahuhličováním odlitků cementací v prášku nebo plynu.

Vyřešení tohoto úkolu, byť i jen částečně - t.j. vypracováním metody pro podstatné omezení oduhličování, znamená při poměrně velkém objemu výroby ocelových odlitků metodou přesného lití do keramických forem

- a/ zvýšení úrovně výroby co do kvality u odlitků určených k tepelnému zpracování
- b/ snížení výrobních nákladů o náklady na dodatečné nahuhličování nebo na dodatečné obrábění technologických přídavek před tepelným zpracováním a případně i
- c/ další rozšíření výrobních slévárenských metod do oboru výroby nástrojů.

Problematika reakcí kovu s formou byla řešena na katedře slévárenství již od r. 1959, v rámci fakultního úkolu LPS 34 /řešitel Ing. J. Exner/ obecně v širším měřítku, zejména však se zaměřením na kvalitu odlitků vyráběných odléváním ve vakuu nebo v ochranných atmosférách. V souvislosti s postupně vzrůstajícími potřebami a zájmem tuzemských sléváren byla však v letech 1961 až 1965 tato problematika stále více zaměřována na ty problémy reakce kovu s formou, které souvisejí s výrobou ocelových odlitků metodou přesného lití na vytavitelný model. Jako téma budoucí autorovy kandidátské práce bylo zařazeno řešení problému oduhličování a oksyličování ocelových odlitků jako jedna z etap do resortního úkolu 13.03a a posléze jako etapa 3 do státního úkolu F-6-2c-4/2, jehož zodpovědným řešitelem je Prof. Ing. Bohumil Odstrčil, vedoucí katedry technologie a slévárenství VŠST Liberec.

Po prvních informativních zkouškách v letech 1961 - 1963 /viz.kap.5.1/, kdy značná část výsledků experimentálních prací byla získána v průběhu řešení několika diplomních prací [72 - 75], byl autorem prostudován širší okruh novějších literárních pramenů o oduhličování a oksyličování přesných

ocelových odlitků i tvářených ocelových polotovárů a výrobků /kap.3/ a samostatně vypracován vlastní způsob teoretického řešení problému využitím známých termodynamických zákonitostí v oboru reakcí kyslíčnických, karbidů a některých silikátů /kap.4/. Na základě závěrů z teoretického rozboru, literárních údajů a poznatků ze sléváren přesného lití u nás, v Polsku [36] a v Sovětském svazu [22] byl potom autorem vypracován program a metodika systematických zkoušek /kap. 5.2/, jejich účelem bylo posoudit v co možno nejširším komplexu mechanismus a kinetiku oduhličování přesných odlitků. Tento program experimentálních prací byl realizován jednak ve dvou diplomních pracech [77, 78] a jednak během zimního a letního semestru 1965/1966, z části ve spolupráci s posluchači V. ročníku [79, 80], kdy byly přímo ověřovány výsledky teoretických řešení. Na závěr byly pak provedeny hlavně některé zkoušky aplikačního charakteru, studium tepelných poměrů ve formě a výsledné struktury odlitků.

Některé části této práce /kap. 3 a část textu a obrázků kap. 5 a 6/ byly použity pro závěrečnou zprávu za etapu 3 úkolu P-6-20-4/2 "Reakce taveniny a odlitku s keramickou formou", která obsahovala pouze část výsledků experimentálních prací provedených podle programu systematických zkoušek dokončených v roce 1965 /etapa 3 ukončena 30.12.1965, zpráva opakována 25.5.1966 - oponenti: Prof.Ing.Dr. Aleš Vetiška Dr.Sc., Doc.Ing.František Havlíček, C.Sc./.

Je mi to povinností autora srdečně poděkovat při této příležitosti především svému školiteli vedoucímu katedry technologie a slévárenství Prof.Ing.Bohumilu O d š t r ě i l o v i, laureátu státní ceny, za dosavadní vedení a školitelskou práci nejen po dobu aspirantury, ale i v letech předcházejících, a za cenné rady a připomínky při vypracování této práce.

Autor dále děkuje zejména pracovníkům slévárny přesného lití ZŘR Uherský Brod - jmenovitě Ing. Josefu S t r a ň á k o v i, za nevšední ochotu a umožnění některých zkoušek při příležitosti diplomních prací.

Za přátelskou výpomoc při provádění zkoušek na VŠST Liberec a při přípravě vzorků patří upřímný dík všem kolegům asistentům, řemeslníkům a laborantce katedry technologie a slévárenství. V neposlední řadě je nutno připomenout i zájem, pečlivou práci a vytrvalost diplomantů J. Kopice, F. Freimana, S. Hejzlara, J. Šráma, M. Wilda, A. Holase a posluchačů 5.ročníku J.Svárovského a M. Wunschové, kteří se podíleli na zpracování dílčích úkolů v letech 1961 - 1966. Sekretářce katedry V. Schreiberové děkuji za ochotu a pečlivé přepsání textu této práce.

2. DRUHÝ REAKCÍ TAVENINY A ODLITKU S KERAMICKOU FORMOU.

Přestože současné slévárenství zasahuje svým rozsahem a možnostmi výrobu tvarových odlitků od váhy několika desítek až set tun až po odlitky o váze slomku gramu z nejrůznějších kovů a slitin i nekovů, lze pozorovat, že však v některých speciálních případech plní vysoké požadavky strojírenství za cenu relativně vysokých nákladů; je to bezpochyby proto, že globálně je sice převážná většina procesů, dějů a reakcí poznána, avšak v řadě detailů je třeba ještě mnohé objasnit a vyřešit.

Rozdělíme-li slévárenský výrobní postup v širším slova smyslu po technické stránce na tři stadia

- a/ určení vhodného složení a technologických parametrů k získání všech požadovaných materiálových vlastností odlitků
- b/ tavení a konečná příprava tekutého kovu s příslušným složením, přehřátím a strukturou taveniny pro dosažení optimálních slévárenských vlastností a struktury odlitku pro výrobu danou technologií
- c/ příprava, formy, její odlití a zajištění příslušného fyzikálně-chemického a tepelného režimu při tuhnutí a chlazení kovu

vidíme, že téměř bez rozdílu jednotlivých slévárenských technologií a odlévavých materiálů nejsou zvládnuta jednotlivá stadia vědeckými exaktními metodami do stejné hloubky a šíře. Pro různé technologie a materiály bývá nejvíce propracováno stadium materiálové /a/ a dále čistě metalog~~ické~~ /b/. Poměrně nejméně bývají propracovány problémy ryze slévárenské /c/, přestože právě vlastní odlévání, tuhnutí a chlazení kovu v daných podmínkách slévárenské formy vytváří syntezu celého slévárenského procesu, t.j. výsledné vlastnosti odlitků, a to jak materiálu odlitku, jeho struktury a homogenity, tak i jeho povrchové jakosti, rozměrů a pod.

Skutečnost, že právě poslední- ryze slévárenské - stadium celé technologie je poměrně nejméně propracováno, tkví v tom, že zvládnutí všech problémů plnění forem, krystalisace, odměšování, smršťování, deformací a prnutí, vylučování a odvodu plynů, chemických reakcí na styku formy a kovem a řady dalších jevů, je složitým komplexním úkolem se specifickými podmínkami jednotlivých technologií a odlévavých kovů. Vlastní slévárenský proces je bezprostředně ovlivňován předcházejícím stadiem metalurgickým a svou komplexní problematikou zasahuje do celé řady vědních oborů - bohužel často právě do jejich dosud méně prozkoumaných oblastí, rozhraní nebo dokonce dočasných hranic. Právě s ohledem na značnou složitost jevů, jejichž podstatu se dosud v některých případech ani nepodařilo detailně postihnout, řeší se zatím znač-

ná část úloh empiricky, poloempiricky nebo exaktně s použitím řady zjednodušujících předpokladů a podmínek, a to pro speciální případy. Výsledky současného výzkumu už v některých případech ukazují alespoň tendence a způsoby využití přírodních zákonů v konkrétních slévárenských podmínkách pro poznání různých dějů a jejich cílevědomé řízení. Lze oprávněně předpokládat, že spolu s rozvojem a hlubším poznáním dalších přírodních zákonitostí a rozvojem strojně-početní techniky se bude i nadále zlepšovat a prohlubovat i výzkum slévárenských dějů a reakcí.

Od okamžiku počátku plnění formy taveninou až do vyjmutí zchladlého odlitku z formy probíhá mezi kovem a taveninou postupně a spojitě v daném časovém sledu řada různých reakcí mezi kovem a formou. Reakce probíhající v tomto časovém rozpětí je možné rozdělit dle GULJAJEVA [1] do čtyř vzájemně na sebe navazujících etap; podle reakčních podmínek probíhají postupně tyto čtyři etapy reakcí:

- a/ reakce formy s rostavajícím kovem
- b/ reakce formy se stuhlou kůrou na povrchu odlitku
- c/ reakce formy s odlitkem, ve kterém končí tuhnutí
- d/ reakce formy se stuhlým odlitkem v období jeho chladnutí.

V každé etapě však mají probíhající reakce trojí charakter a můžeme tudíž rozlišit podle jejich podstaty reakce mechanické, tepelné a fyzikálně-chemické. Tyto reakce působí při plnění formy, tuhnutí a chladnutí odlitku současně ve vzájemné vazbě avšak s rozdílnou intenzitou; veškeré reakce pak představují působení slévárenské formy. Spolu s projevem a působením slévárenských a fyzikálně-chemických vlastností odlévaného materiálu vytváří pak zmíněné reakce konečné vlastnosti a jakost povrchu odlitku.

Z uvedených druhů reakcí jsou do poměrně menší hloubky propracovány zákonitosti fyzikálně-chemických reakcí mezi formou a kovem. V tomto oboru experimentálně nejnáročnějším, kde sledujeme dosud méně pronikavou operu přírodních věd, existuje zatím nejméně přesně vědecky doložených obecných zákonitostí. Řada těchto problémů je ve stavu polemik často zcela protichůdných názorů, byť i experimentálně ověřených, avšak v určitých konkrétních podmínkách bez dostatečného uvážení všech působících parametrů při vyjadřování obecných závěrů.

Přestože technologie přesného lití do keramických forem metodou vytavitele neho modelu je v dnešním pojetí uspokojivě zvládnuta pro řadu kovů a slitin, jeví se i v tomto oboru nutnost důkladnější studovat a usměrňovat současnou

praxi nejen výzkumem a vývojem vhodných formovacích materiálů, ale též výzkumem reakcí taveniny a odlitku s keramickou formou, a to reakcí mechanických, tepelných i fyzikálně-chemických.

S ohledem na studovaný problém oduhličování ocelových odlitků uvedme zejména přehled fyzikálně-chemických reakcí kovu s formou.

Obdobně jako u jiných typů slévárenských forem můžeme i v případě forem keramických uvažovat na rozhraní formy s kovem za přítomnosti plynů fyzikálně-chemické reakce kovu /taveniny, stuhlé kůry nebo stuhlého odlitku/:

a/ s plyny uvolněnými stěnou keramické formy nebo výplňovou směsí /sytkou nebo kašovitou/

b/ s plyny atmosféry

c/ s komplexními sloučeninami nekovového charakteru, hlavně silikáty.

Všechny typy reakcí tohoto druhu působí opět současně každá více nebo méně intenzivně podle konkrétních podmínek a projeví se - jako u jiných typů slévárenských forem - stejnými druhy slévárenských vad, i když specifických pro tento druh forem:

a/ vadami povrchu odlitků /přípečeniny, okujení/

b/ vadami povrchové vrstvy odlitků /bublíny, bodliny/

c/ chemicko-strukturální nehomogenitou v povrchové vrstvě odlitků /zejména oduhličení u ocelových odlitků, nasycení vodíkem u některých slitin ne-železných kovů, nasycení kovem vyredukovaným z formovacího materiálu u velmi reaktivních kovů a pod./.

Rozborem principů a mechanismů různých fyzikálně-chemických reakcí kovu s formou docházíme k názoru, že v případě přípečenin, bodlin, okujení a oduhličování ocelových odlitků - bez ohledu na druh použité formy - je nejčastější primární příčinou průběhu reakcí a vzniku těchto vad vzdušný kyslík [2 - 4] .

Vliv řady ostatních specifických parametrů - fyzikálních i technologických - se projevuje buď zvyšováním nebo snižováním intenzity působení vzdušného kyslíku, nebo dokonce sekundárně.

Tyto výsledky a úvahy naznačují, že k poznání i výzkumu mechanismu uvedených reakcí a k vypracování vhodných metod k odstranění vznikajících slévárenských vad bude bezpochyby nejsprávnější ta cesta, která bude jednotlivé dílčí vlivy zkoumat a analyzovat právě na předpokladu současně

probíhajícího oxyličování výchozích látek vstupujících do reakce. Již předem lze konstatovat, že nejdůležitější se budou projevovat vlivy takových opatření a parametrů, které budou podstatně snižovat nebo dokonce zabránovat oxidaci povrchu odlišků vzdušným kyslíkem.

3. SOUČASNÝ STAV VÝZKUMU A PRAXE V OBLASTI ODUHLIČOVÁNÍ PŘESNÝCH OCELOVÝCH ODLITKŮ.

Oduhličování přesných ocelových odlitků vyráběných metodou vytavitelného nebo spalitelného modelu je vedle řady obvyklých slévárenských povrchových vad - známých již z klasických metod lití - jedním ze značných problémů výroby v celosvětovém měřítku. Podle druhu a složení oceli i podle použité technologie dochází běžně k úplnému oduhličování do hloubky 0,05 až 0,1 mm a k částečnému do hloubky 0,2 - 0,5 někdy až 0,8 mm. Tato vada se projevuje velmi nepříjemně u středně a výše uhlíčených ocelí konstrukčních i nástrojových, není však rozhodující u ocelí určených k cementování.

Na podstatu oduhličování a metody k jeho zabránění nebo odstranění existuje jak u nás tak i v zahraničí řada názorů, avšak ani mechanismus ani kinetika dějů probíhajících v keramické formě po odlití není dosud dostatečně vyřešena. Je však nutno konstatovat, že některé doporučované metody k zabránění oduhličování se často rozcházejí ve svých fyzikálně-chemických principech, protože neuvažují v plné šíři komplex dějů a reakcí probíhajících ve formě současně a vzájemně se podmínujících.

3.1. Dosavadní literární názory na podstatu oduhličování a boj proti němu.

Snaha postihnout mechanismus a kinetiku oduhličování ocelových přesných odlitků se stala aktuální s postupným rychlým rozvojem přesného lití, zejména za posledních 10 let. Celá řada pracovníků se ve svých konkrétních podmínkách výzkumu i provozu zabývala studiem vlivů různých faktorů na hloubku oduhličování, avšak ani výsledky těchto prací ani dnešní stav ve výrobě přesných odlitků nám dosud nedávají vyčerpávající odpověď a směrnici, jak vyrábět odlitky spolehlivě bez této vady.

Pro lepší přehled, orientaci a naznačení souvislostí jednotlivých vlivů a dějů byly základní myšlenky a názory literárních pramenů uspořádány podle schématu v tab. 3.1. Jednotlivé vlivy a parametry jsou seřazeny podle své fyzikální a technologické podstaty do několika skupin.

Uvedme charakteristiku jednotlivých vlivů a jejich event. praktickou aplikaci dle literárních pramenů.

3.1.1 Vliv složení materiálu odlitku.

Značný vliv na výsledné oduhličování má nesporně obsah uhlíku, a to v tom smyslu, že se zvyšujícím se jeho obsahem se za jinak stejných podmínek hloubka oduhličené vrstvy zvětšuje, což lze zdůvodnit zejména zrychlením difuze uhlíku a rostoucím koncentračním spádem. Na přesných odlitcích tuto skutečnost potvr-

Hlavní druhy různých faktorů ovlivňujících hloubku oduhličení ocelových odlitků při přesném lití do keramických forem.

	Přibližně korespondující faktory z hlediska	
	odlitku	formy
Materiál	Obsah uhlíku	Materiál formy a jeho fyzikálně-chemické vlastnosti: a/ materiál keramické skořepiny b/ materiál výplňové směsi c/ materiál kovového rámu
	Obsah legujících prvků	Přítomnost nahličujících látek ve formě
	Obsah doprovodných prvků a způsob desoxydace	Čistota keramické hmoty a obsah příměsí
	Způsob krystalizace a průběh difuze	Struktura keramické skořepiny a její vlastnosti /hlavně prodyšnost/
Příprava pro lití, odlévání forem	Přehřátí a lící teplota kovu	Vypálení a teplota přehřátí formy
	Působení plyné atmosféry ve formě	
Způsob ochlazení a atmosféra formy	Způsob a rychlost chlazení stuhlého odlitku	Způsob a rychlost chlazení formy /včetně odlitku/
	Působení plyné atmosféry ve formě na materiál odlitku	Působení plyné atmosféry ve formě na materiály formy /skořepinu, výplňovou směs, kovový rám/
Konstrukce odlitku a formy	Průřez a tvar odlitku	Velikost formy a stupeň jejího zaplnění odlévaným kovem
	Poloha odlitku ve formě /výškově i radiálně/	

je KEIPER [5], u tvářených ocelí až do teplot 1200°C /při žhání/ např. PAŇKOV [6], GOLOVNĚV [7], MOSKVIČEV [8], avšak zcela opačný názor pro tvářené oceli vyslovuje ŽUK a JEREMENKO [9].

Velmi výrazně se projevuje též přítomnost ostatních prvků v oceli, jak doprovodných tak i slitinových. Obecně jednotlivé prvky působí podle svého vlivu na slitiny základní soustavy Fe-C buď ve směru světlivání či ztmavování hloubky oduhličené vrstvy, a to s různou intenzitou podle druhu legur a jejich koncentrace. V otázce vlivu různých prvků na oduhličovací reakce se různí autoři často rozcházejí, protože v řadě případů nebývají ostatní podmínky zkoušek stejné. VLASOV [10] dle svých zkoušek považuje vliv manganu /do 1,2 - 1,6 % Mn/ v oceli za příznivý k zabránění oduhličení, KEIPER [5] a KONOSOV [11] mluví o nevýrazném vlivu a [12] považuje přítomný mangan za "nepřítele přesného liti", zatímco přítomný křemík za "přítele".

Při výzkumu oduhličování tvářených ocelí /při žhání do 1200°C / PAŇKOV [6] souhlasně s VLASOVEM [10] uvádí kladný vliv manganu pro omezení oduhličování a vysvětluje tuto skutečnost zpomalením difuze uhlíku. Tentž vliv přičítá i chromu, zatímco přítomnost křemíku považuje za nevhodnou, protože křemík naopak značně urychluje difuzi uhlíku v železe, což je známo skutečností [13].

Vliv ostatních prvků na poměry oduhličování není pravděpodobně tak výrazný v mezích, které přicházejí v praxi konstrukčních ocelí v úvahu. Platí to zejména o vlivu W a Mo, které působí obdobně jako chrom nebo mangan. K obdobným závěrům u přesných odlitků dochází též KEIPER [5]. Naopak zvětšení hloubky oduhličení lze očekávat zejména za přítomnosti kobaltu, event. niklu, které zrychlují difuzi uhlíku v γ -železe.

Na výsledné oduhličení může mít vliv též mechanismus samotné krystalizace ocelí vlivem peritektické reakce /hlavně u ocelí do 0,5 % C/, avšak pracovníci z oboru přesného liti tuto alternativu buď neuvažují nebo nepokládají za reálnou [14]. Naopak při krystalizaci ocelových odlitků v kovových formách nebo nepředehřátých pískových formách - tento jev byl pozorován VLASOVEM [10], který výslednou strukturu s výraznými feritickými dendrity považuje za přírodní, protože difusními procesy se obsah uhlíku v celém objemu bezpochyby dobře vyrovnal. Další možný vliv způsobu krystalizace u ocelí se může projevit při překrystalizaci tuhého roztoku γ na ferit a perlit u podeutektoidních ocelí. HOUDREMONT [15] i JESNITZER [16] s odkazem na zkoušky dalších autorů popisují vznik čistě feritické vrstvy na povrchu ochladnoucí oceli, která vzniká zejména v důsledku podstatně větší difuzní rychlosti uhlíku v α -železe /ve srovnání s γ -železem/ za event. přítomnosti Si, Al, Cr, P a pod. v oceli.

3.1.2 Vlivy materiálu formy.

Pod pojmem materiál formy musíme při lití do keramických forem metodou vytavitelného modelu uvažovat podle druhu formy /bezobalový způsob, obalový způsob s kašovitou výplňovou směsí, obalový způsob se sypkou výplňovou směsí, samonosná skořepina/ vždy všechny použité materiály formy, protože každý z nich může za různých okolností různě ovlivnit probíhající děje a reakce /kvalitativně i kvantitativně/.

Vzhledem k tomu, že v současné praxi se zatím nejvíce využívá způsob obalový se sypkou výplňovou směsí v kovovém rámu /t.zv. "zasypaná skořepina"/, zaměříme se zejména na příslušné druhy materiálu.

Vliv materiálu keramické skořepiny se může projevit buď svými fyzikálními vlastnostmi /tepelná vodivost, měrné teplo/ nebo svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi čili chemickou stabilitou. Přesto, že dřívější názory na vliv materiálu formy se shodovaly v tom, že oduhličení vzniká jako produkt reakce kovu s formou - hlavně s formou na bázi SiO_2 , výsledky prací v posledních letech primární působení tohoto vlivu neuvažují [5, 14, 17] a za hlavní příčinu reakce považují oxysolčování vzdušným kyslíkem. Z hlediska fyzikálních vlastností bude forma splňovat vhodné podmínky k zábráně oduhličení při vysoké tepelné vodivosti a vysokém měrném teple skořepiny, čímž se zaručí zejména rychlejší chlazení odlitku krátce po odlití [18, 19] .

Opomíjen bývá v mnoha studiích i materiál sypké výplňové směsi, který může opět působit jak svými fyzikálními vlastnostmi /zejména tepelnou vodivostí a měrným teplem/, tak také svou zrnitostí, stavem, čistotou a pod.

Pokud se použije pro výplňovou směs čistého materiálu /např. křemenného písku/ budou zejména fyzikální vlastnosti značně závislé na jeho zrnitosti a podílu různých frakcí, t.j. bude záviset na dokonalosti zaplnění objemu výplňové směsi. Čím bude materiál obsahovat větší množství prachového podílu a velmi malých zrn, tím bude prostor více zaplněn a vlastnosti takovéto směsi se budou více blížit vlastnostem kompaktního materiálu. Naopak bude-li materiál obsahovat zrna hrubá, pokud možno jedné frakce, bude zaplnění prostoru zrn minimální.

Velmi častým důvodem oduhličování je i čerstvá, dosud nepoužitá výplňová směs, nebo směs navlhla [10, 20] , protože vodní pára i event. vodík působí jako intenzivní oduhličovací prostředky. Obdobným způsobem se musí projevit i snaha o rychlé chlazení forem vzduchem, do kterého se rozprašuje vodní mlha [21] , čímž se sice rychleji snižuje teplota forem a odlitků, ale současně se do atmosféry vnáší i vlhkost.

Mnohokrát se používá výplňová směs, která sice neobsahuje vlhkost, ale je značně znečištěna přítomnou okují nebo zokujenými ocelovými zbytky /rozstříhaným

kovem, úlomky a pod./ je naopak ještě nebezpečnější při oduhličování odlitků, protože je stálým zdrojem kyslíku přímo ve formě. Hlubka oduhličení se s rostoucím množstvím okuje úměrně zvyšuje [20].

Ve stejném smyslu jako okuje se projevuje i vliv materiálu kovových formovacích rámců z uhlíkových nebo nízkolegovaných ocelí, které při vysokých teplotách žhání forem se pokrývají silnou vrstvou okuje. Ta se uvolňuje a směřuje výplňovou směsí. I olupělá okuj na vnitřní stěně formovacího rámu působí obdobně jako okuj ve směsi - je trvalým zdrojem kyslíku ve formě [20]. K zamezení tohoto účinku se v tuzemsku i v zahraničí pracuje s rámy z tvářených nebo litých žáruvzdorných ocelí [22] nebo z alitovaných ocelí uhlíkových [20].

Na zamezení oduhličení velmi příznivě působí přítomnost nauhličujících látek ve formě, a to jak v keramické skořepině, tak i ve výplňové směsi. Přidávky nauhličujících látek, zejména dřevěného uhlí nebo koksu, do výplňových směsí jsou dosti používané, s větším či menším úspěchem. Přidává se obvykle 3 - 15 % vah. nauhličující látky do směsi [20, 21, 23, 24]. Méně obvyklé jsou přidávky nauhličujících prostředků do keramické skořepiny - např. grafitu, sycení tvrdým voskem [11, 25], nebo prostředků schopných kyslík chemicky vázat a eventuálně uvolňovat uhlík - např. karbidy CaC_2 [26], SiC , B_4C [24, 27]. Ve funkci výplňové směsi s nauhličujícím prostředkem byly zkoušeny též třísky ze šedé litiny, nebylo však dosaženo příznivých výsledků [5].

Vzhledem k tomu, že hlavním zdrojem kyslíku pro reakce oduhličování je kyslík z vnějšku keramické skořepiny, bude logicky záležet i na prodyšnosti keramické skořepiny, která je ve srovnání s prodyšností pískových forem několikanásobně menší [5]. Jak ukazují výsledky zkoušek na KSL, nelze však prodyšnost normální keramické skořepiny měnit při stávající technologii ve velmi širokých mezích [28], přestože KEIPER [5] vlivu rozdílné prodyšnosti přikládá poměrně větší váhu. Pro srovnání však využívá formu téměř zcela neprodyšnou - skořepina vytvořena v porcelánové trubce.

3.1.3 Vliv přípravy taveniny

Vliv desoxydace na vznik oduhličení je pravděpodobně zanedbatelný, jak uvádí KEIPER [5] i KAZENNOV [14]. KAZENNOV však současně upozorňuje na nepříznivý vliv hliníku na vrubovou houževnatost při několikanásobném přetavování a doporučuje konečnou desoxydaci pomocí CaC_2 , čímž se vrubová houževnatost zvýší až 2,5 krát.

V otázce vlivu ličí teploty taveniny jsou skutečně experimentálně získané závěry velmi nepřesné, spíše jde často o teoretickou dedukci. KEIPER [5]

i PELLER [29] konstatují pouze to, že výše lící teploty nemá na výslednou hloubku oduhličení vliv, GORJUNOV [20] naopak uvádí, že s rostoucí lící teplotou se hloubka oduhličení zvětšuje.

3.1.4 Příprava keramických forem k lití.

Za předpokladu, že jsou formy dobře vypáleny, t.j. na $900 - 1000^{\circ}\text{C}$, má rozhodující vliv zejména předehřívací teplota forem pro lití. Vzhledem k výrazným objemovým změnám forem na bázi SiO_2 při teplotách kolem 573°C se všeobecně doporučuje volit za minimální teploty cca $580 - 600^{\circ}\text{C}$, protože jinak dochází k popraskání a borcení skořepin, značným změnám výsledného smrštění odlitků a pod. Snížení předehřívací teploty působí hlavně na rychlost ochlazování odlitku a projevuje se tedy příznivě ve smyslu omezení hloubky oduhličení [5, 20, 29]. Významný vliv snížení předehřívací teploty by se značněji uplatnil při použití forem z materiálů bez náhlých objemových změn, např. forem na bázi Al_2O_3 včetně pojiva.

3.1.5 Vliv způsobu odlévání forem.

V dnešní průmyslové praxi se obvyklé oceli odlévají zpravidla za normálních atmosferických podmínek. Zkušebními tavbami se však prokázalo, že v případě odlévání a chlazení v redukční atmosféře lze prakticky oduhličení odstranit [5]. Tento postup je však poněkud nákladný a bylo by obtížné aplikovat jej v širokém měřítku.

Obdobný, nikoliv však zcela spolehlivý účinek, ukázalo vstříkování trichlorethylenu do žhavé formy těsně před litím [29]. Tento způsob není ale dosti vhodný z hlediska hygieny a bezpečnosti práce a technicky je ještě obtížně ovladatelný v provozu.

3.1.6 Vliv způsobu ochlazování a atmosféry formy.

Těmto vlivům byla věnována značná část dosud provedených výzkumů a řada navržených opatření se ukázala poměrně výhodných. Způsob a rychlost chlazení stuhlého odlitku i formy nelze ve většině případů oddělit, pakliže chlazení probíhá současně, t.j. odlitek až do normálních nebo až do nižších teplot je uložen ve výplňové směsi. Řada opatření k zamezení oduhličování sleduje jako hlavní způsob zvýšení rychlosti ochlazování. Příznivý vliv tohoto faktoru byl přímo i nepřímo prokázán; např. PELLER [29] i ŠKLENNIK [21] doporučují ke zrychlení chlazení forem ořukování odlitých forem stlačeným vzduchem, s event. rozprašováním vodní mlhy. KONOSOV [11] velmi propaguje z těchto důvodů odlévání do samonosných skořepin, v nichž odlitky tuhnou a chladnou značně

rychleji. Řada autorů dává přednost též brzkému vyjímání skořepin s odlitky z výplňové směsi a jejich volnému chlazení na vzduchu [14, 21, 29, 30], ve vodě [21] nebo v ochranných atmosférách [5, 10, 14, 17, 29]. PELLER [29] upozorňuje však současně i na vliv venkovní teploty na rychlost chlazení a vlhkosti okolního vzduchu, protože při jinak stejné technologii může jejich vlivem docházet k dosti velkým rozdílům v hloubce oduhličení.

Vzhledem k tomu, že se při oduhličování předpokládá oxydace povrchu odlitku kyslíkem, má velký význam plynná atmosféra formy /jako celku/. K zábráně oxydačních reakcí by byla velmi výhodná redukční atmosféra vytvořená buď reakcemi ve formě nebo připravená vně formy [5, 12, 21, 29]. Řešení tohoto závažného problému je však pouze rámcově naznačeno tím, že je nutno zvýšit poměr CO/CO_2 bez konkrétních, byť jen rákových údajů [5, 11]. Ve formě se však atmosféra musí přizpůsobovat nejen soustavě atmosféra-ocelový odlipek, ale současně též soustavě atmosféra-rám, atmosféra-výplňová směs /s okujemi/ a atmosféra-skořepina. Právě z tohoto hlediska nabývá celý problém opět komplexnější podoby. Event. cílový rovnovážný stav mezi atmosférou, odlitkem a ostatními částmi formy bude určen všemi reagujícími složkami současně. Je přirozené, že tedy kromě zajišťování redukční atmosféry ve formě je nutno v první řadě odstranit či kompenzovat všechny vlivy, které by narušovaly dosažení vhodného složení redukční atmosféry pro zabránění oduhličování. Markantním příkladem rušivých vlivů tohoto druhu jsou např. zplodiny reakcí redukční atmosféry s vrstvou okuje rámu nebo okujemi výplňové směsi. Stanovení optimálních parametrů a charakteristiky atmosféry formy jeví se bezpochyby prvořadým problémem, protože obvykle dosahované parametry jsou schopny zajistit více získání lesklého povrchu odlitku bez okují, nezabraňují však oduhličení, jak plyne z KEIFEROVÍCH zkoušek [5].

3.1.7 Konstrukce odlitku a formy

Přestože většina již uvedených prací tuzemských i zahraničních se shodně vyjadřuje k otázce vlivu průřezu odlitku v tom smyslu, že se zvětšujícím se průřezem vzrůstá hloubka oduhličení, nebyl tento vliv exaktněji vyjádřen. Současně je nutno konstatovat, že ani v pracích převážně teoretických se žádný z dostupných pramenů nepokusil o obecnější vyjádření "průřezu odlitku" s ohledem na jeho tvar - např. poměrnou tloušťkou odlitku a pod. Podobně se málo uvažuje i tvar odlitku - vliv dutin, děr, rohů, koutů, hran v relaci k vnějším plochám odlitků.

Dalším výrazným vlivem na hloubku oduhličení se projevuje konstrukce celé formy a umístění /poloha/ odlitku v prostoru formy. Tento vliv je výrazný

zejména proto, že tepelné pole strožečku s odlitky a jeho blízké okolí je velmi nehomogenní pro značně nerovnoměrné rozložení kovové hmoty ve žhavé formě. Při nejčastějším uspořádání vtokové soustavy do tvaru strožečku s mohutným vtokovým kulem v ose formy je právě vtokový kúl velikým zásobníkem a zdrojem tepla, které zabraňuje rychlejšímu ochlazení odlitků. Význam poměru tepelného obsahu veškerého odlitého kovu ve formě ku tepelně-akumulační schopnosti celé formy /včetně výplňové směsi a rámu/ nebyl dosud sledován a pravděpodobně ani dostatečně doceněn.

Vliv polohy odlitku ve formě, a to jak ve směru radiálním, tak i axiálním /výškově při svislé poloze strožečku v rámu/ je více méně znám z praxe zahraničních i tuzemských sléváren. Konkrétní naměřené hodnoty uvádí ŠKLENNIK [21] dle provozních zkušeností ZIL Moskva, avšak pouze pro krajní podmínky - horní etáž a spodní etáž, aniž by měřil hloubku oduhličení u všech etáží po výšce strožečku. Jeho výsledky neukazují příliš pronikavý rozdíl - ve spodní etáži je hloubka oduhličení cca 80 - 85 % hloubky oduhličení v horní etáži.

3.2. Dosavadní metody boje proti oduhličování a ekvalitování přesných ocelových odlitků.

Různost názorů na podstatu děje oduhličování se projevuje i ve značné různosti názorů na metody boje proti této vadě. V podstatě můžeme dosavadní způsoby omezování nebo zabraňování vzniku oduhličení rozdělit na metody

a/ pasivního charakteru, které vzniklou vadu často až dodatečně napravují /více nebo méně dokonale/

b/ aktivního charakteru, které na základě více nebo méně poznání podstaty působí úpravou některého parametru brzdícího oduhličovací reakce

3.2.1 K metodám pasivního charakteru můžeme zařadit prakticky všechny obdoby t.zv. nápravného nauhličování. Jedná se v podstatě o cementaci oduhličených odlitků v prášku, jehož složení a teplotu cementace je vhodné upravit podle obsahu uhlíku v základním materiálu odlitku. Velmi snadno se ověřují parametry cementace při nápravném nauhličování odlitků s hloubkou 0,3 mm úplného oduhličení. Této podmínce je třeba přizpůsobit parametry lití [21, 30 - 32].

V podmínkách moderní velkoseriové výroby ocelových přesných odlitků se nápravné nauhličování provádí cementací v plynu, která umožňuje důkladnější a přesnější automatickou regulaci a kontrolu teplot i složení atmosféry a tudíž optimální produktivitu procesu [33, 34]. Dle provozních zkušeností moderní slévárny firmy Hitchiner Mfg.Co. /Milford - USA/ však BROAD [34] kon-

statuje, že i při automatickém řízení nauhličovacím procesu v plynu je nauhličování odlitků značně dražší než obvyklé pochody cementace součástí z tvářených cementačních ocelí.

3.2.2 Metody s aktivním charakterem jsou založeny na nejrůznějších principech, zejména na použití nauhličovacích prostředků, zvýšené rychlosti chlazení odlitků, úpravě parametrů liti a použití ochranných atmosfér.

a/ Použití nauhličovacích prostředků /dřevěné uhlí, koks, cementační prášek/ jakožto přísadků do výplňové směsi se často používá pro svou technickou nenáročnost a poměrně dosti intenzivní vliv. Podle množství přidaného nauhličovacího prostředku /obvykle v mezích 3 - 15 % váhů výplňové směsi/ a konstrukce formy se více nebo méně dokonale omezuje přístup vzdušného kyslíku do formy a k povrchu odlitku a vytváří se redukční atmosféra v okolí keramické skořepiny [20, 21, 23, 24]. Charakter této atmosféry, daný poměrem CO/CO_2 , bude však bezpochyby v různých místech formy různý, protože kovový rám je otevřen a vzdušný kyslík má do formy volný přístup. Tímto opatřením se sice dá dosáhnout jistého omezení oduhličení, neodstraňuje se však tato vada úplně. Také pro praktické použití ve větším provozu je výplňová směs s nauhličovacími prostředky méně příjemná nejen pro zvýšenou prašnost a znečištění prostředí, ale též proto, že soustavná kontrola obsahu uhlíkatých látek a úprava nové výplňové směsi je poměrně obtížná.

Použití nauhličovacích prostředků jako přísad do keramické skořepiny je méně obvyklé, avšak značně spolehlivější [11, 25]. Za jejich přítomnosti vzniká přímo v pórech skořepiny a její dutině redukční atmosféra nedokonalým hořením uhlíku, který vznikl v průběhu vypalování skořepin. Při vypalování skořepin nasycených např. tvrdými vosky na bázi ceriesinu, kalfuny, pryskyřic a smol, dochází ke skokovému zbytků těchto látek. Značného prosvycení skořepin se dosahuje vytavováním modelů z těchto tvrdých vosků v modelové směsi stejného složení a nikoliv vzduchem nebo ve vodě. Zvýšením zbytkového obsahu uhlíku ve skořepině na dvojnásobek - z 0,25 % C při vytavování vodou na 0,48 % C při vytavování ve vosku, vysvětluje KONOSOV [11] příznivé výsledky této metody.

b/ Význam zvýšení rychlosti chlazení forem tkví především v tom, že ocelový odlitek se značně rychleji ochladí z teplot kolem 1500 - 1400 °C na teploty 600 - 700 °C a tím se podstatně zkrátí doba intenzivního oxyličování a hlavně oduhličování jeho povrchu. Praktikuje se řada metod, avšak všechny nelze považovat za optimální.

Tak např. ochlazováním ztuhlých odlitků ve vodě se nejen vnáší do odlitku značná vnitřní pnutí, která mohou být příčinou prasklin, ale materiál se může v tenkých partiích i kalit, což představuje vedle dalších pnutí a praskání též omezení obrobiteľnosti [21]. Odstranění těchto druhotných vad /pnutí a zakalení/ vyžaduje nový ohřev.

Mnohem účinnější a praktičtější je ochlazování ztuhlých odlitků /včetně skořepiny/ volně na vzduchu. Odlitky se vyjímají z výplňové směsi krátce po odlití, přičemž se tato doba podle zkušeností různých autorů značně různí. Doba setrvání odlitků ve výplňové směsi bývá v rozmezí 3 až 30 min. po odlití [14, 21, 29 30, 35].

Podle KONOSOVA [11] vykazuje při liti do žhavých keramických forem /900°C/ nejrychlejší ochlazování samonosná skořepina. Toto KONOSOVOVO zjištění vyplývá bezpochyby z podmínek jeho zkoušek, t.j. individuálního chlazení forem a odlitků, avšak nelze souhlasit s tím, že má širší obecnou platnost v podmínkách slévárenského provozu.

Podmínky chladnutí samonosných skořepin tak jak se časte provádějí v provezech - skupina forem na žhavém pískovém loži nebo pecním vozíku - mohou někdy mít za následek, že chladnutí takovýchto forem může být pomalejší nežli u odlitků ve formách zasypávaných, které byly předtím vytemperovány na nižší teploty.

Řada dalších metod je založena na zrychleném chlazení celé formy /odlitku, skořepiny, výplňové směsi, rámu/. Doporučuje se buď intenzivní ofukování forem stlačeným vzduchem [21, 29] nebo chlazení forem v tunelu v proudu vzduchu, do kterého se rozprašuje vodní mlha nebo pára [21]. V souhlase s PELLEREM [29] je však možno konstatovat, že použití vodní mlhy nebo páry je dosti problematické, protože vlhkost v atmosféře v okolí forem může naopak působit ve smyslu zvětšování odchlazení.

- c/ Úpravy parametrů liti jsou v podstatě zvláštním způsobem zvýšení rychlosti ochlazování a spočívají zejména ve snížení teplot předehřátí formy, event. až na normální teplotu při použití jiných keramických materiálů /např. Al_2O_3 /, a ve snížení teploty liti [5, 20, 29]. Přestože se jedná o prostředek dosti účinný, nelze tyto úpravy aplikovat stejně ve všech případech, protože oba parametry výrazně ovlivňují zaběhnutí. Nelze se tedy vždy vyhnout nebezpečí nezaběhnutí nebo vzniku jiných slévárenských vad, takže výsledný praktický význam není značný [36]. Tuto obměnu normální technologie nelze také považovat za rozhodující v normálním velkoseriovém provozu, ale pouze jako doplněk metod jiných.

d/ Při použití ochranných atmosfér v období odlévání, tuhnutí a chlazení odlitků se setkáváme s nejrozmanitějšími metodami.

Jednou z aplikací ochranných atmosfér je zábrana okysličování při odlévání kovu. Praktikuje se vstřikování trichlorethylenu do dutiny formy těsně před litím, vhačování teflonových třísek [29], propíchnutí formy inertním plynem, svítiplynem nebo ochrannou atmosférou [5]. Všechny tyto metody mají ten účel, že se sníží možnost okysličení taveniny a pokud je současně těmito prostředky odstraněn i vzdušný kyslík z okolí skořepiny a jejích pórů, je možno počítat se zmenšením okysličení odlitku.

Poněkud složitější poměry nastávají při tuhnutí a chlazení odlitku. Obvyklými metodami aplikace ochranných atmosfér nebo inertních plynů se dá dosáhnout zejména lesklých neokysličených povrchů odlitků, avšak nelze zcela zamezit oduhličení. Různými obměnami zkoušek došel i tomto závěru KEIPER [5], který tyto způsoby nazývá "lesklým litím" /"Blankgiessen"/. Přesto však tyto výsledky považuje za významné, při dosažení odlitků s lesklým povrchem lze značně ušetřit na čištění odlitků a také nápravné nahličování se provádí snadněji.

Obdobný výsledek se projevuje i při použití sníženého tlaku vzduchu nebo inertních plynů nebo ochranných atmosfér, kdy je ovšem možno při vyšších teplotách očekávat i uhlíkovou reakci s kyslíčnický taveniny nebo formy.

V souvislosti s účinkem atmosféry v okolí formy i ve formě je nutno zdůraznit tu okolnost, že v současné době pro omezení oduhličování se používají kovové rámy forem z materiálů žáruvzdorných, které ve své okují mnohem pevněji váží kyslík než samo železo u rámu z uhlíkových ocelí [20]. Přesto, že tato praxe je obvyklá v tuzemsku i v zahraničí [22], stěžejním důvodem pro toto opatření je spíše hledisko životnosti rámu, než zmíněný technický význam. Z téhož důvodu bezpochyby zůstává stále neřešen i problém přítomnosti zbytků okují a kovu ve výplňové směsi.

Kromě uvedených způsobů provozní aplikace příznivého vlivu některých známých činitelů, které ovlivňují oduhličování odlitků, je možno upozornit na některé další vlivy, které zatím nadále zůstávají výzkumem i praxí opomenuty. Jedná se zejména o tyto činitele:

- a/ přísadové prvky, zejména Mn a Cr
- b/ zrnitost výplňové směsi
- c/ čistotu výplňové směsi /okuje, zbytky kovu, silikáty a pod./
- d/ propýšnost keramických forem

- e/ konstrukci vtokové soustavy
- f/ zvýšení uhlíkového potenciálu ochranných atmosfér.

Za značný nedostatek dosavadního výzkumu a zejména praktických aplikací je možno považovat též tu skutečnost, že veškeré používané metody využívají vždy téměř výhradně ovlivnění pouze jednoho nebo dvou činitelů a neohrávají buď nevhodně nebo živelně působit ostatní bez jejich úvahy. Lze tedy současněmu stavu vytknout hlavně nekompletní pohled na problém oduhličením ocelových odlitků.

3.3. Dosavadní experimentální metody při výzkumu a kontrole oduhličením přesných ocelových odlitků.

V oboru experimentální metodiky není jednotu ani ve tvaru zkušebního tělíska ani ve způsobu vyhodnocování hloubky oduhličením.

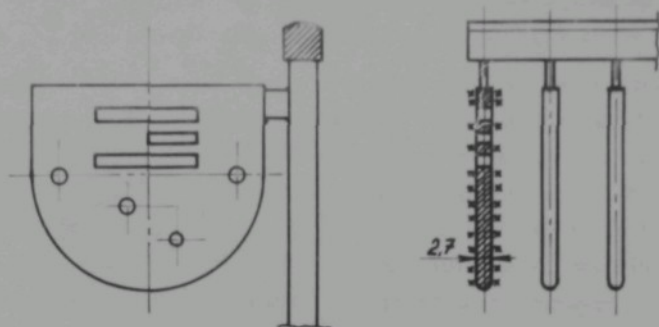
Celá řada dosavadních znalostí o vlivu různých činitelů na hloubku oduhličením byla získána jejich měřením na provozních odlitcích, jejichž tvar ani velikost nebyly uvedeny [17, 20, 21, 27, 29 - 32, 34, 35, 37]. Pouze někteří autoři buď zvolili k systematickým zkouškám zvláštní tělíska nebo upravili provozní odlitek [5, 11, 14, 24].

KEIPER [5] zvolil pro své rozsáhlé zkoušky odlitek tvaru destičky s několika otvory kruhovými i podélnými /viz. obr. 3.1/. Rozměry odlitku neuvádí s výjimkou tloušťky - 2,7 mm. Odlitky byly odlévány ve svislé poloze, vždy po kusů vedle sebe. Jedná se pravděpodobně o provozní odlitky. Oduhličením bylo zjištěno metalograficky na řezu destičkou.

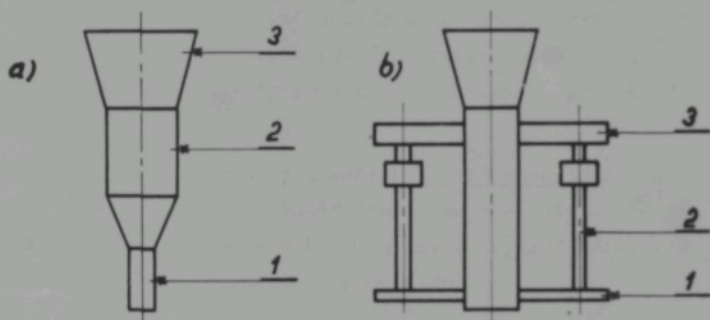
KAZENNOV [14] použil ke zkouškám též odlitků ve tvaru destiček, avšak připravených pouze pro tyto účely. Destičky měly čtvercový tvar 60x60 mm o tloušťce 3 a 5 mm. Bližší údaje o tvaru a celkovém uspořádání vtokové soustavy neuvádí.

KONOSOV [11] studoval oduhličování na dvou typech tělísek: válcovém odstupňovaném odlitku, který však spíše respektuje vtokový kúl /obr. 3.2a/ a "bloku" lopatek, které jsou jistou obdobou zkušebních destiček /obr. 3.2b/. Rozměry nejsou uvedeny.

Zcela odlišný typ zkušebního tělíska použil IVANOV [24] /obr. 3.3/, a to zejména pro důkaz, že výsledné oduhličením je především dáno možností přístupu vzdušného kyslíku k odlitku /místo A/ a nikoliv největším prohřátím formy /místo C/, pokud uvažujeme pouze samotné zkušební tělíska. Průměr zkušebního tělíska, ani bližší údaje o rozměrech vtokové soustavy a kovového rámu neuvádí.

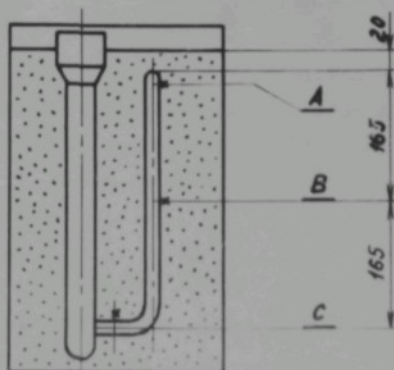


Obr. 3.1 Zkušební odlitek tvaru destičky podle KELPERA [5]



Obr. 3.2 Zkušební odlitky podle KONOSOVA [11]

a) válcový odstupňovaný odlitek b) "blok" lopatek



Obr. 3.3 Zkušební odlitek podle IVANOVA [24]

Dále popsané dva typy zkoušek zasahují sice zcela odlišný obor výzkumu, uvedeme je však pouze proto, že při našich zkouškách jsme se pokusili použít obdobnou metodu i pro zkoušky oduhličení, a to nikoliv zcela úspěšně.

V oboru studia reakce formy s kovem - zejména pro studium připečení - se materiál, obklopený formovací hmotou, taví přímo v dutině formy indukčně, podle povahy zkoušek zůstává delší nebo kratší dobu roztaven a posléze tuhne a chladne v téže formě. Tento typ zkoušek používá např. LJASS [38] nebo GULJAJEV a jeho spolupracovníci [39]. Vlastním zkušebním tělískem bývá obvykle válec o průměru kolem 15 - 20 mm, obdobné výšky. Přestože touto metodou byla vypracována řada prací a získáno mnoho cenných výsledků, je při indukčním ohřevu dosti problematické sledování teploty právě na rozhraní reagujících fází.

Principiálně, nikoliv příliš odlišnou metodou, prováděli MINOWA a KATO [40] své zkoušky počátečních podmínek reakce mezi uhlíkem a křemenem nebo korundem. Žihali slisovaný prášek obou komponent při různých teplotách ve vakuu.

Velmi závažným problémem je i způsob vyhodnocování hloubky oduhličené vrstvy. Většina autorů nijak přesněji nedefinuje ani význam naměřených hodnot ani metodou měření. Z textu jednotlivých prací se nedá jasně poznat, zda hloubka oduhličení byla měřena metalograficky.

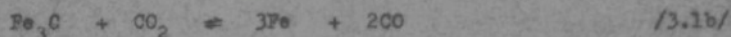
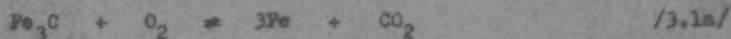
V tuzemských slévárnách se hloubka oduhličení definuje a zjišťuje podle normy ČSN 420496 [41], která rozděluje celou hloubku oduhličení na dvě pásma: s úplným a s částečným oduhličením. Nevýhodou způsobu hodnocení hloubky oduhličení podle ČSN je to, že rozhraní mezi úplným a částečným oduhličením není dobře definovatelné při praktickém měření a bylo by tudíž nesprávné skreslovat vzájemné poměry úplného a částečného oduhličení. Výhodnější je určovat hranici úplného a částečného oduhličení, jako vzdálenost od povrchu odlitku, t.j. ve smyslu normy celkovou hloubku oduhličení /úplné + částečné/ a hloubku úplného oduhličení.

1.4. Zhodnocení dosavadních výzkumů v oboru oduhličování přesných odlitků.

Přehled dosavadních poznatků v oboru oduhličování přesných ocelových dílků ukazuje na značnou různost názorů na mechanismus celého děje a různost použitých prostředků k omezení nebo zabránění oduhličování. Celý dosavadní výzkum trpí bezpochyby tím, že je prováděn spíše empiricky na provonech než systematicky po hlubším teoretickém rozboru. Celou řadu dosavadních, a to velmi cenných výsledků, nelze vždy zobecnit, protože autoři opomíjejí přesnější definice podmínek experimentů, včetně definic tvarů vzorků.

Za více méně prokázanou skutečností podle literárních pramenů je možno považovat to, že oduhličování ocelových odlitků vzniká téměř výhradně působením molekulárního kyslíku /ze vzduchu nebo atmosféry/ nebo působením atmosféry s nízkým uhlíkovým potenciálem. Právě na problému určení uhlíkového potenciálu pro dané poměry ztroskotává většina uvedených prací. Je vidět, že řada autorů posuzuje pojem "redukční atmosféry" podle obvyklých poměrů při tepelném zpracování ocelí při teplotách v oblasti 750 - 950 °C a nikoliv při teplotách blízkých solidu. Ze snahy vysvětlit děje oduhličování odlitků i v přítomnosti t.zv. redukčních atmosfér pak vyplývají často velmi složité teorie o reakci odlitku s materiálem keramické skořepiny za daných podmínek.

Celý dosavadní výzkum však dosud postrádá správné, teoreticky i experimentálně doložené vysvětlení průběhu reakce a vlivu hlavních určujících parametrů na její průběh, přestože se jedná v podstatě o velmi jednoduché reakce,



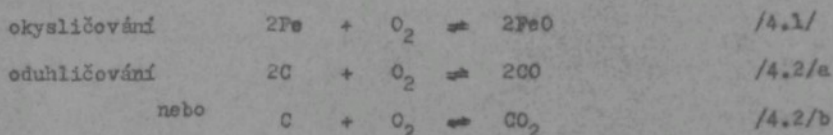
Žádná z uvedených prací se nezabývá např. vlivem tlaku, resp. parciálních tlaků CO a CO₂ v použitých atmosférách, kromě KEIPERA [5], který ovšem z tohoto hlediska osvětluje podmínky průběhu reakce uhlíku s keramikou /SiO₂/, lze však oprávněně potvrdit, že právě řešení reakcí 3.1a a b, složení a tlaku atmosfér za teplotních podmínek chladnoucích odlitků jsou klíčovými problémy pro výzkum oduhličování. Všechny vlivy dalších činitelů pouze kladně či záporně ovlivňují průběh teploty reakcí.

Také přehled dosavadních experimentálních metod, včetně dosud nedefinovaných metod měření hloubky oduhličené vrstvy plně podporuje uvedené názory o převážně empirickém a provozním výzkumu problému oduhličování.

Zásadním problémem všech opatření směřujících k omezení oduhličování je též to, zda reakci zabránujeme pouze zevními vlivy v okolí formy nebo skořepiny, či přímo v místě průběhu reakce, t.j. na rozhraní skořepiny a odlitku. Náš dřívější názor o nutnosti zabránovat reakci přímo v místě reakce [42] byl v poslední době ověřen prakticky pracemi KONOSOVA [11] a ŠAGEJEVA [25], kteří tak dosáhli velmi dobrých výsledků. Přesto však není možno považovat tento postup za plně vyčerpávající, protože poměry v místě reakce závisí i na vlivu okolí. Řešení celého problému oduhličování musí proto vycházet z komplexního posouzení reakcí a návrhu takového komplexního opatření, které by respektovalo optimální působení všech rozhodujících vlivů a parametrů v místě reakce i vně skořepiny za daných teplotních poměrů odlitku a formy.

4. PODSTATA ODUHLIČOVÁNÍ OCELOVÝCH ODLITKŮ V KERAMICKÝCH FORMÁCH.

Při chlazení odlité formy probíhají za normálních atmosferických podmínek na rozhraní keramické formy a ocelového odlitku současně dva děje - okysličování a oduhličování povrchu odlitku. Oba děje jsou svým charakterem ději difusními, z čehož plyne, že rychlost okysličování i oduhličování se se vzrůstající teplotou zvyšuje a naopak. Oba procesy potřebují pro svůj průběh určité množství kyslíku, jak ukazují rovnice /4.1 a 4.2/ :



Tyto rovnice však vyjadřují jen princip a nikoliv skutečné fyzikálně-chemické děje na rozhraní forma-odlitek, nebo v povrchové vrstvě odlitku. Například uhlík nepřichází u ocelí v úvahu v elementární formě, ale většinou jako vázaný. Zcela zásadní otázkou je zejména zdroj kyslíku. Obecně může přicházet v úvahu buď vzdušný kyslík, kysličníkové sloučeniny /kysličníky odlévaného kovu, materiál formy, silikáty/, vodní pára nebo uhlovodíky, anebo okysličující atmosféry či atmosféry s nízkým uhlíkovým potenciálem (CO/CO_2).

Výsledky dosavadního výzkumu a řady provozních zkoušek dávají téměř bez výhrady za pravdu tvrzení, že kyslík pro obě reakce pochází převážně ze vzduchu a atmosféry v bezprostředním okolí odlitku. Kyslík je do místa reakce nasáván póry formy a výplňovou směsí. Důkaz obdobného mechanismu nasávání kyslíku do místa reakce byl shledán i při odlévání do kokil, kdy se vzduch nasává do mezery po odlehnutí odlitku od formy v období jeho chlazení a smršťování v tuhém stavu.

Výsledky dosud provedených prací v oboru oduhličování ocelových odlitků /viz.kap.3/ ukazují, že podle jejich základních principů můžeme prostředky k omezení nebo sázení oduhličování shrnout do tří základních kategorií:

- Zkrátit dobu styku vzdušného kyslíku nebo nevhodných atmosfér s povrchem chladnoucího odlitku při vysokých teplotách na nejmenší možnou míru.
- Zabránit zcela nebo částečně přístupu vzduchu, respektivě vzdušného kyslíku k formě a odlitku po dobu odlévání, tuhnutí a chlazení až do teplot minimálně $700 - 600^\circ\text{C}$.
- Vytvořit během odlévání a chlazení odlitku ve formě vhodnou redukční nebo nahličující atmosféru, která by zabránila okysličování železa i vázaného uhlíku v celém rozsahu teplot od teploty lict až do $700 - 600^\circ\text{C}$.

Podstatným ztížením řešení celého problému pro odlitky je nestálá teplota odlitku, měnící se při jejich chlazení v poměrně velmi širokých mezích - od teploty cca 1500°C až po normální - nejméně však až po 700°C . Naproti tomu u obvyklých zkoušek korozních, především studií kinetických, bývá právě teplota veličinou konstantní po celou dobu zkoušky.

Z uvedených důvodů jsou i podmínky zkoušek a studia mechanismu a kinetiky reakcí okysličování a oduhličování odlitek podstatně odlišné od podmínek obvyklých zkoušek korozních a navíc složitější pro nestálost jednoho z nejdůležitějších parametrů - teploty. V případě odlitek je třeba navíc uvažovat i ovlivnění průběhu a výsledku reakcí korozních fyzikálním stavem, vlastnostmi i chemickým složením povrchových korozních zplodin, které více či méně intenzivně reagují s přítomným formovacím materiálem i odlitkem.

Dosavadní známé výsledky řady korozních zkoušek laboratorního i provozního charakteru a z nich odvozené obecnější zákonitosti v oboru okysličování a oduhličování ocelí až do teplot $1200 - 1250^{\circ}\text{C}$ mohou být pouze velmi hrubým vodítkem, a to spíše metodickým.

Obecně můžeme při studiu rovnovážných poměrů při okysličování a oduhličování ocelí - analogicky se zkušeností korozních zkoušek - považovat pro průběh těchto reakcí za rozhodující tyto hlavní parametry:

- a/ obsah uhlíku v oceli
- b/ obsah ostatních prvků v oceli
- c/ teplota reakce
- d/ složení a tlak atmosféry - a pro odlitky navíc ještě
- e/ složení, vlastnosti a stav formovacího materiálu.

Pro obor korozí uhlíkových a nízelegovaných ocelí nám dnešní stav výzkumu dává již řadu možností stanovit pro dané teploty ohřevu vhodné podmínky složení ochranné atmosféry, event. i složení ocelí tak, aby k okysličování a oduhličování docházelo minimálně nebo k němu nedocházelo vůbec. K určení takových podmínek jsou sice vypracovány metody počtářské, např. [8, 9, 47], avšak mnohem přehlednější a výhodnější pro praxi jsou metody grafické [8, 9, 13, 48 - 50], a to až do teplot $1200 - 1250^{\circ}\text{C}$. Za velmi dokonalé lze považovat zejména diagramy CAMERONA a BARRATTA [48], SMITHA [49] a SCHEILA, SCHMIDTA, WÜNNINGA [50]. Tyto diagramy jsou konstruovány pro podmínky ohřevu ocelí pro tváření a tepelné zpracování, t.j. respektující zejména rovnováhu všech hlavních složek plyné atmosféry $/\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4/$ s ocelí daného složení; většinou bývají vypracovány pro jednotlivé

teploty ohřevu v oboru nižších teplot /maximálně do 1250°C/.

Za základ všech těchto grafických řešení nutno však považovat RICHARDSONŮV [51] diagram závislosti standardní volné energie slitin železa a uhlíku na teplotě, deplněný stupnicemi pro grafické určení aktivity uhlíku a_C a potenciálů P_{CO}^2 / P_{CO_2} a $P_{CH_4}^3 / P_{H_2}^3$.

4.2. Vlastní řešení rovnovážných poměrů reakcí odlitků.

Grafické metody uvedené v předcházející kapitole [48 - 50] nelze však pro stanovení obdobných podmínek u ochlazených ocelových odlitků použít, protože v závislosti na čase se teplota odlitku mění. Kromě toho je nutno vhodným způsobem zahrnout i event. reakce s formovacími materiálem. Vzhledem k těmto okolnostem mohou řešení umožnit pouze vhodné volené zjednodušující podmínky.

V oboru přesného lité do keramických forem metodou vytavitelného modelu, kdy se oceli odlévají do žhavých nebo předehřátých forem - většinou přímo po jejich dokonalém vypálení /křemenné skořepiny na 900°C - 1000°C/, je možno oprávněně předpokládat, že při odlévání, tuhnutí a chlazení odlitků se z keramické skořepiny ani z bezprostředního okolí skořepiny ve formě

a/ nebude uvolňovat vodní pára /zdroj vodíku a kyslíku/

b/ nebudou uvolňovat a rozkládat nespálené uhlovodíky /zdroj vodíku, kyslíku, CO₂, CH₄ a dalších plynů podle druhu organické látky/.

Za těchto podmínek je možno při řešeních abstrahovat od vlivu vodíku a jeho sloučenin i vodní páry a uvažovat průběh reakcí okysličování a oduhličování pouze kyslíkem nebo CO₂ bez bližší specifikace jejich původu.

Potom můžeme všechny reakce probíhající na rozhraní formy s ocelovým odlitkem, t.j. všechny reakce za přítomnosti uhlíku /s oceli/, sledovat právě s ohledem na vzájemnou vazbu kyslíkových a uhlíkových potenciálů ve směsích CO a CO₂. Je přirozené, že tímto způsobem lze určit i podmínky pro reakce s kyslíčnickovými formovacími materiály.

Ze známých interpretací grafického vyjádření termodynamických závislostí se nejvíce naznačenému schématu přibližuje diagram SCHEILA, SCHMIDTA a WÜNNINGA [50], který rovnovážné podmínky pro směsi CO - CO₂ s austenitem, cementitem a grafitem znázorňuje v rozmezí teplot 800 - 1230°C v souřadnicích $\log K = f / \frac{1}{T}$, kde K je rovnovážná konstanta reakcí, T absolutní teplota /°K/.

Tento diagram je z hlediska použití obecně výhodný pro uvedené nižší teploty; pro řešení poměrů okysličování a oduhličování odlitků je sice

metodicky velmi cenný, avšak věcně nedostatečný:

a/ Pro studium poměrů oduhličování je nutné určit rovnovážné podmínky pro teploty tuhnutí ocelí, event. i pro taveniny.

b/ Rovnovážná konstanta K obecně zahrnuje veškeré vlivy složení i tlaku atmosféry a obsahu uhlíku i ostatních prvků v oceli, avšak vliv těchto činitelů na konstantu K by bylo nutno řešit zvlášť.

Veškeré zmíněné nedostatky Scheilova diagramu byly odstraněny diagramem vypracovaným autorem /viz. obr. 4.1/ a to tím způsobem, že rovnovážné poměry pro oceli s různým obsahem uhlíku $\%C$ a tedy i s různou aktivitou uhlíku a_C byly vyznačeny v souřadnicích

$$\log \left(p_{CO}^2 / p_{CO_2} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

4.2.1 Výchozí data pro konstrukci diagramu rovnovážných podmínek.

Pro výpočty základních rovnovážných parametrů jednotlivých reakcí a při konstrukci diagramu byla použita dosud nejpřesnější data pro slitiny Fe-C podle RICHARDSONA [51] a SMITHA [49] pro teplotní rozsah od 600°C do teploty tavení těchto slitin i pro taveniny. Také k výpočtům rovnovážných poměrů při tvorbě kysličníků a karbidů byly použity RICHARDSONOVY [52, 53] údaje, porovnané nebo doplněné v některých případech zejména údaji KUBASCHEWSKÉHO a EVANSE [54], JESINA [55], SAMARINA [56] a ELLIOTTA [57]. Přehled všech použitých výchozích dat podává tab. 4.1.

4.2.2 Konstrukce diagramu rovnovážných podmínek.

Diagram rovnovážných podmínek je určen pro studium okysličování a oduhličování ocelí za vyšších a velmi vysokých teplot, proto je jeho základem soustava čar, které představují rovnovážné poměry slitin Fe-Fe₃C s různým obsahem uhlíku v atmosférách $/CO + CO_2/$. Poloha jednotlivých čar a určení souřadnic na osách diagramu vyplývají z následujících úvah a výpočtů.

4.2.2.1 Stabilita cementitu slitin Fe-Fe₃C v atmosférách $/CO + CO_2/$ (obsah uhlíku určen vahovým procentem).

Rovnovážné podmínky pro stabilitu cementitu slitin Fe-Fe₃C stanovíme z rovnovážných podmínek chemických reakcí:

a/ reakce 1. $3Fe + /C/ \rightleftharpoons Fe_3C$ /4.3/
která určuje rozpouštění uhlíku v železe a vznik a rozklad cementitu jako chemické sloučeniny

Východní data pro výpočet volných entalpií ΔG° .

Druh reakce	přeměna + kcal - kcal	$\Delta G^\circ = A + B \cdot T_m \log T + C \cdot T$ (cal/mol)			Teplotní rozsoh °K	Literární pramen
		A	B	C		
<u>Vanad Fe₃O₄ v železe</u> $C = [C]_{\Delta-Fe}$	obsah uhlíku % vah.					
	0,01	20000		- 21,40	273 - 1071	
	0,001	20000		- 25,98	273 - 1182	
	0,0001	20000		- 30,55	273 - 1183	
$C = [C]_{\gamma-Fe}$	1,5	10800		- 8,49	1267 - 1521	
	1,0	10800		- 9,75	1073 - 1613	
	0,5	10800		- 11,46	1035 - 1708	
	0,3	10800		- 12,58	1073 - 1748	
	0,1	10800		- 14,70	1135 - 1728	
	0,01	10800		- 19,35	1183 - 1670	
	0,001	10800		- 23,91	1183 - 1673	
	0,0001	10800		- 28,50	1183 - 1673	
$C = [C]_{\delta-Fe}$	0,1	15900		- 16,83	1765	
	0,01	15900		- 21,40	1683 - 1808	
	0,001	15900		- 25,98	1673 - 1812	
$C = [C]_{\text{akutá Fe}}$	4,0	6400		- 4,83	1438 - 2273	
	3,0	6400		- 5,95	1548 - 2273	
	2,0	6400		- 7,27	1633 - 2273	

C = 100 lakutá Fe

4,0	6400	1	5400	- 5,95	1548 - 2273	- 5,95
3,0	6400	1	6400	- 7,27	1633 - 2273	- 7,27
2,0	6400	1	6400	- 8,25	1683 - 2273	- 8,25
1,5	6400	1	6400	- 9,70	1718 - 2273	- 9,70
1,0	6400	1	6400	- 10,49	1743 - 2273	- 10,49
0,75	6400	1	6400	- 11,50	1765 - 2273	- 11,50
0,5	6400	1	6400	- 12,62	1796 - 2273	- 12,62
0,3	6400	1	6400	- 14,91	1808 - 2273	- 14,91
0,1	6400	1	6400	- 19,48	1812 - 2273	- 19,48
0,01	6400	1	6400	- 24,06	1812 - 2273	- 24,06
0,001	6400	1	6400	- 26,63	1812 - 2273	- 26,63

Karbid

3Fe + C = Fe ₃ C	1	6770	- 6,2	463 - 1184	54, 57
	2	2730	- 2,883	1184 - 1808	54, 57
		9484	+ 4,167	1808 - 2000	57
Si + C = SiC	3	12770	+ 1,66	298 - 1683	51, 54, 57
	4	24010	+ 8,33	1683 - 3000	51, 54, 57
1/20Ca + C = 1/2 CaC ₂		6850	- 3,40	1123 - 1765	51
		25090	+ 6,98	1765 - 2500	51
23/6 Cr + C = 1/6 Cr ₂₃ C ₆	3	16380	- 1,54	298 - 2171	51, 54, 57
Ti + C = TiC	3	44500	+ 3,16	1155 - 1940	51, 54, 57
B + C = B ₄ C		15313	+ 3,91	1173 - 2300	57

Karbid

Cr + 1/2 (O ₂) = (CO)	1	26700	- 20,95	298 - 2500	48, 52, 54
1/2 (Cr) + 1/2 (O ₂) = 1/2 (CO ₂)	1	47100	- 0,1	298 - 2500	48, 52, 54
(CO) + 1/2 (O ₂) = (CO ₂)	1	67500	+ 20,5	298 - 2500	48, 52, 54
			- 41,5	298 - 2500	48, 54

$\langle O \rangle$	$+ \langle O_2 \rangle$	$\approx 2 \langle O \rangle$	1	+	40500	- 41,25	298 - 2500	48, 54
$\langle Fe \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle FeO \rangle$	3	-	62050	+ 14,95	298 - 1642	48, 52, 54
$\langle Fe \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle FeO \rangle$	3	-	51970	+ 8,86	1642 - 1808	52
$\langle Fe \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle FeO \rangle$	3	-	55620	+ 10,61	1808 - 2000	52, 54
$3 \langle FeO \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle Fe_3O_4 \rangle$	3	-	74620	+ 29,9	298 - 1642	48, 54
$1/2 \langle SiO \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx 1/2 \langle SiO_2 \rangle$	7	-	104150	+ 21,65	296 - 1700	52, 54
$1/2 \langle Si \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx 1/2 \langle SiO_2 \rangle$	7	-	106785	+ 24,40	1700 - 2000	52, 54
$\langle Mn \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle MnO \rangle$	3	-	91950	+ 17,31	298 - 1500	52, 54
$\langle Mn \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle MnO \rangle$	3	-	95400	+ 19,62	1500 - 2051	52, 54
$2/3 \langle Cr \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx 1/3 \langle Cr_2O_3 \rangle$	4	-	89250	+ 20,7	298 - 2160	52, 54
$2/3 \langle Al \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx 1/3 \langle Al_2O_3 \rangle$	8	-	128750	+ 22,15	930 - 2300	52, 54
$1/2 \langle Ti \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx 1/2 \langle TiO_2 \rangle$	6	-	106750	+ 20,7	296 - 2100	52
$\langle Ga \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle GaO \rangle$	10	-	151590	+ 25,64	1124 - 1760	52, 54
$\langle Ga \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle GaO \rangle$	10	-	190125	+ 46, 62	1760 - 2500	52, 54
Oxyslivcování železa a manganu za přítomnosti vzduchu kyslíkem								
$\langle Fe \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$+ 1/2 \langle SiO \rangle \approx 1/2 \langle FeO.SiO_2 \rangle$		-	66340	+ 16,1	900 - 1478	52
		$\approx 1/2 \langle FeO.SiO_2 \rangle$		-	50340	+ 12,1	1478 - 1508	52
$\langle Fe \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle FeO.Al_2O_3 \rangle$		-	75000	+ 20,9	1100 - 1400	53
$\langle Fe \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle FeO.Cr_2O_3 \rangle$		-	55800	+ 12,1	1173 - 1700	53
$\langle Mn \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle MnO.SiO_2 \rangle$		-	95200	+ 18,7	298 - 1500	52
$\langle Mn \rangle$	$+ 1/2 \langle O_2 \rangle$	$\approx \langle MnO.SiO_2 \rangle$		-	96650	+ 21,0	1500 - 1547	52

b/ reakce 2. $200 \rightleftharpoons C + CO_2$ /4.4/
 která určuje obecně podmínky oxysličování uhlíku v atmosféře /CO + CO₂/.

Rovnovážné podmínky obou současně probíhajících reakcí můžeme vyjádřit rovnicemi pro volnou entalpii reakcí ΔG° , a vyjádřením rovnovážných konstant aktivitami u tuhých a kapalných látek a parciálními tlaky u plynů:

pro reakci 1.

$$\Delta G_1^\circ = -4,575 \cdot T \cdot \log K_1 = -4,575 \cdot T \cdot \log \frac{a_{Fe_3C}}{a_{Fe} \cdot a_C} \quad /4.5/$$

pro reakci 2.

$$\Delta G_2^\circ = -4,575 \cdot T \cdot \log K_2 = -4,575 \cdot T \cdot \log \frac{a_C \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}} \quad /4.6/$$

Protože železo Fe i cementit Fe₃C můžeme považovat za čisté kondensované fáze s aktivitami rovnými 1, bude mít výraz pro volnou entalpii reakce 1 /rovn.4.5/ tvar

$$\Delta G_1^\circ = -4,575 \cdot T \cdot \log \frac{1}{a_C} = +4,575 \cdot T \cdot \log a_C \quad /4.7/$$

ze kterého můžeme určit aktivitu uhlíku a_C pro libovolný obsah uhlíku /vah. % C/ ve slitině Fe-Fe₃C /ze známého ΔG_1° - viz tab. 4.1/ při libovolné teplotě T /°K/.

Rovnice 4.6 pro reakci 2. určuje obecně rovnovážné podmínky pro oxysličování uhlíku, a to při daném složení a tlaku atmosféry /CO + CO₂/ pouze v závislosti na aktivitě uhlíku a_C a na teplotě T /°K/. Pro čistý uhlík, který by představoval čistou kondensovanou fází, bude aktivita $a_C = 1$ a rovnovážné podmínky budou závislé pouze na teplotě. Avšak pro oxysličování uhlíku ve slitinách Fe-Fe₃C je nutno uvažovat jeho aktivitu právě v těchto slitinách, vyjádřenou z rovnice 4.7 jako

$$\log a_C = \frac{\Delta G_1^\circ}{4,575 \cdot T} \quad /4.8/$$

Dosažením tohoto výrazu do rovnice pro ΔG_2° /rovn.4.6/

$$\Delta G_2^\circ = -4,575 \cdot T \cdot \left(\frac{\Delta G_1^\circ}{4,575 \cdot T} + \log \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right) \quad /4.9/$$

a úpravou na tvar

$$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ}{4,575 \cdot T} \quad /4.10/$$

získáváme rovnici pro určení rovnovážných podmínek stability cementitu slitin Fe-Fe₃C v atmosférách /CO + CO₂/. Z této rovnice lze přímo určit

složení atmosféry $/CO + CO_2/$ na celkového tlaku 1 atm pro slitinu Fe-Fe₃C s libovolným obsahem uhlíku ve vahových procentech /určeno ΔG_1^0 - viz. tab. 4.1/ při teplotě $T / ^\circ K$.

Pro vyjádření teplotní závislosti volné entalpie ΔG^0 bývá běžně užíván vztah

$$\Delta G^0 = A + B \cdot T \cdot \log T + C \cdot T \quad /4.11/$$

do kterého se dosazují pro každou konkrétní reakci tabelované hodnoty konstant A, B a C /viz. tab. 4.1/. Pro volnou entalpii slitin Fe-Fe₃C i pro volnou entalpii většiny kysličníků a karbidů bývá však zpravidla konstanta $B = 0$, čímž rovnice 4.11 přechází v jednodušší přímkový tvar /viz. např. Ellinghamův diagram pro kysličníky/:

$$\Delta G^0 = A + C \cdot T \quad /4.12/$$

Toto zjednodušení umožňuje i výhodnou úpravu rovnice 4.10 na tvar

$$\log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{A_1 + C_1 T + A_2 + C_2 T}{4,575 \cdot T} = \frac{A_1 + A_2 + C_1 + C_2 \cdot T}{4,575 \cdot T} \quad /4.13/$$

a dále na jednodušší tvar

$$\log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{A'}{T} + C' \quad /4.14/$$

ve kterém A' a C' jsou konstanty určené z rovnice

$$A' = \frac{A_1 + A_2}{4,575} \quad \text{a} \quad C' = \frac{C_1 + C_2}{4,575} \quad /4.15/a, b$$

A_1, C_1 a A_2, C_2 jsou konstanty pro určení ΔG_1^0 a ΔG_2^0 z rovnice 4.12 /viz. tab. 4.1/.

Konstanta A_2 platí pro reakci 2. /rovn. 4.4/ v širokém teplotním rozsahu /298 až 2500 K/, ale konstanta A_1 pro reakci 1. /rovn. 4.3/ vždy jen pro určité oblasti stability jednotlivých tuhých roztoků uhlíku v železe /viz. tab. 4.1/; proto bude i výsledná konstanta A' /dle rovn. 4.15/ platit vždy jen v příslušné oblasti stability každého druhu tuhého roztoku. Se změnou obsahu uhlíku ve slitinách Fe-Fe₃C bude v oblasti stability určitého tuhého roztoku konstanta A' stálá, bude se však měnit konstanta C' /vlivem změny $C_1/$.

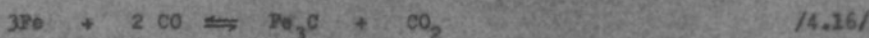
Pro každou oblast stability tuhého roztoku uhlíku v železe /oblast α, γ a δ / i pro oblast taveniny představuje tedy rovnice 4.14 v souřadnicích

$$\log \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} - \frac{1}{T} \quad \text{vždy soustavu rovnoběžných přímek} \quad \text{odstupňovaných podle obsahu}$$

uhlíku ve slitině /viz. obr. 4.1./ . Tento způsob vyjádření rovnovážných podmínek současně probíhající reakcí 1. a 2. umožňuje dále stanovit i podmínky oduhlňování i nauhlňování slitin $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ a teplotní závislosti uhlíkového potenciálu - vyjádřeného poměrem $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$ - těchto reakcí, t.j.

i složení vhodné atmosféry $\text{CO} + \text{CO}_2$ /. Grafické vyjádření těchto závislostí soustavou rovnoběžných přímek dovoluje dále i snadnou interpolaci, event. extrapolaci, v jednotlivých oblastech stability tužných roztoků podle konkrétního složení slitin a teploty reakce.

Závislost uhlíkového potenciálu $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$ na teplotě, vyjádřená jako $\log p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ - se podmiňuje celkového tlaku $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ a slitin $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ bez přítomnosti slitinových nebo doprovodných prvků - je současně též rovnici teplotní závislosti rovnovážné konstanty K_{12} výsledné reakce /z reakcí 1. a 2. dle rovnice 4.3 a 4.4/.



Za uvedených podmínek lze rovnovážné poměry této výsledné reakce vyjádřit volnou entalpií ΔG_{12}^0

$$\Delta G_{12}^0 = -4,575 \cdot T \cdot \log K_{12} = +4,575 \cdot T \cdot \log \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad /4.17/$$

Právě v tomto rozdílném pojetí se vzájemně odlišuje diagram SCHEILŮV [50], který jako základ uvádí závislost $\log K_{12} = f / \frac{1}{T}$ /, od diagramu sestaveného autorem v souřadnicích $\log \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = f / \frac{1}{T}$ / pro každý obsah uhlíku

ve slitině $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ určený aktivitou a_{C} /event. vahovým procentem/. Mimo to je SCHEILŮV diagram [50] vykonstruován pouze pro teplotní rozsah 700 až 1230°C /973 až 1503°K/.

Vypočtené hodnoty $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$ pro slitiny $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ s různým obsahem uhlíku /0,001; 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; % C/ pro celkový tlak $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ jsou pro různé teploty uvedeny v tab. 4.2 a graficky znázorněny ve smyslu rovnice 4.14 v diagramu na obr. 4.1. Přímky vyjadřující rovnovážné poměry u jiných obsahů uhlíku ve slitinách $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ byly zakresleny po interpolaci nebo extrapolaci podle hodnot vypočtených.

4.2.2.2 Stabilita cementitu slitin $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ v atmosférách $\text{CO} + \text{CO}_2$ /obsah uhlíku určen aktivitou uhlíku/.

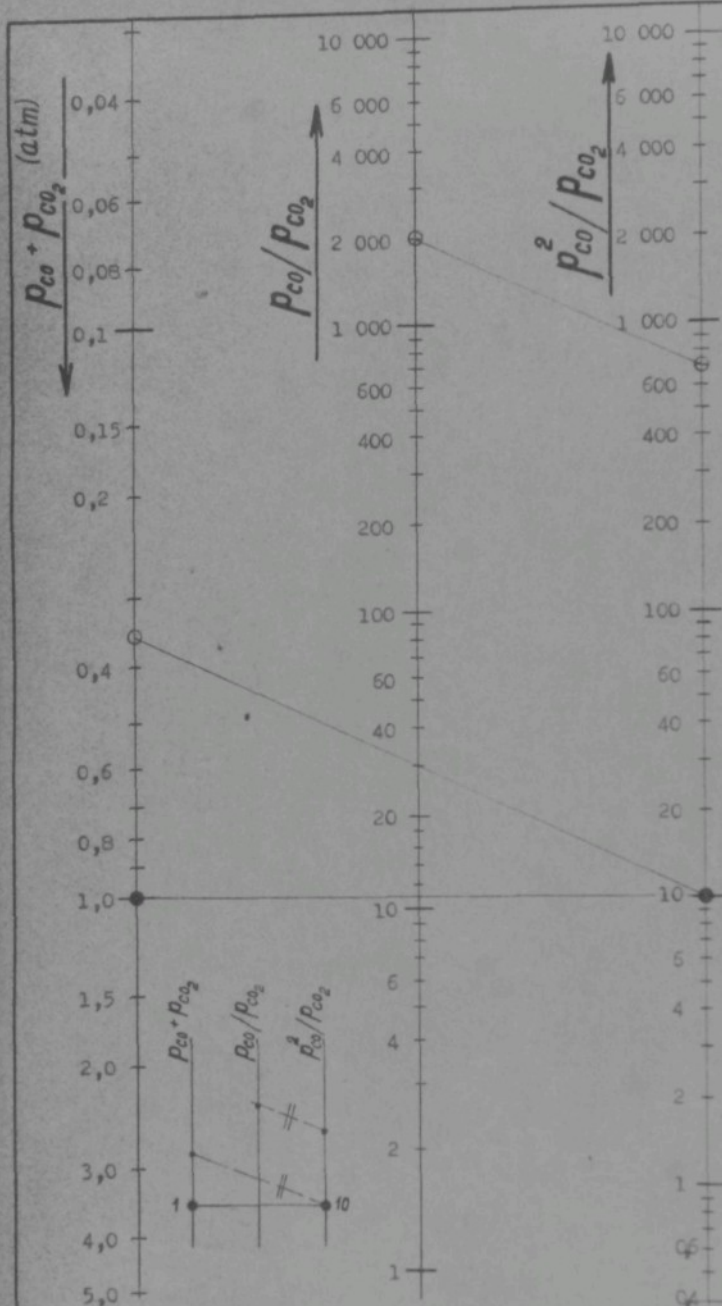
K určení rovnovážných podmínek pro oduhlňování reálných slitin $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ -

Vypočtené hodnoty uhlíkových potenciálů pro slitiny Fe - Fe₃C

Obsah uhlíku % vah.	$\Delta G_{\overline{12}} = (A_1 + A_2) + (C_1 + C_2) \cdot T$	$\log \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \right) = - \frac{A'}{T} + C'$	
0,01	<u>Oblast tuhého roztoku $\overline{\gamma}$</u> $\Delta G_{\overline{12}} = - 29\,700 + 21,90 \cdot T$	$\log () = - \frac{6492}{T} + 4,7858$	
0,1	$\Delta G_{\overline{12}} = - 29\,700 + 26,47 \cdot T$	$\log () = - \frac{6492}{T} + 5,7858$	
0,3	$\Delta G_{\overline{12}} = - 29\,700 + 28,67 \cdot T$	$\log () = - \frac{6492}{T} + 6,2667$	
0,5	$\Delta G_{\overline{12}} = - 29\,700 + 29,77 \cdot T$	$\log () = - \frac{6492}{T} + 6,5071$	
1,0	$\Delta G_{\overline{12}} = - 29\,700 + 31,50 \cdot T$	$\log () = - \frac{6492}{T} + 6,8853$	
0,001	<u>Oblast tuhého roztoku α</u> $\Delta G_{\overline{12}} = - 20\,500 + 15,27 \cdot T$	$\log () = - \frac{4480,7}{T} + 3,3377$	
0,01	$\Delta G_{\overline{12}} = - 20\,500 + 19,85 \cdot T$	$\log () = - \frac{4480,7}{T} + 4,3377$	
0,01	<u>Oblast tuhého roztoku δ</u> $\Delta G_{\overline{12}} = - 24\,600 + 19,85 \cdot T$	$\log () = - \frac{5377,1}{T} + 4,3377$	
0,1	$\Delta G_{\overline{12}} = - 24\,600 + 24,42 \cdot T$	$\log () = - \frac{5377,1}{T} + 5,3377$	

Tebulka 4.2

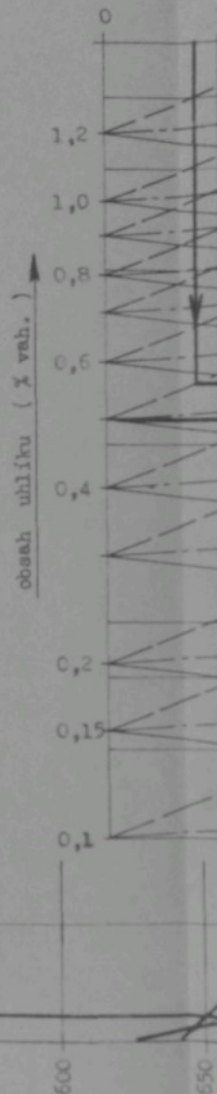
P_{CO_2}		P_{CO}/P_{CO_2}		pro teploty :		
862	910	1340	1397	1435	1455	1475
1135	1183	1613	1670	1708	1728	1748
8,82	8,46	6,20	5,98	5,85	5,78	5,72
	0,1985		7,913			
	0,5560		8,811			
1,164					106,6	
1,807					107,1	
						357,3
						357,8
				508,4		
				508,9		
		725,3				
		725,8				
		1410	1492	1535		
		1683	1765	1808		
		5,94	5,67	5,53		
		13,89		23,10		
		14,87		24,05		
			195,5			
			196,25			



Obr. 4.1 Diagram rovnovážných podmínek stability slitin Fe - Fe₃C, karbidů a kyslíčků v atmosférách CO + CO₂

Vliv přísadových

obsah



obsah

obsah

obsah

obsah



t.j. ocelí, je nutno zahrnout do výpočtu i vliv přísadových a doprovodných prvků. Jejich vliv na oduhličovací reakce a příslušné rovnováhy se bude projevovat zejména ve změnách aktivity uhlíku a_C . Aby bylo možno sledovat tyto vlivy v konkrétních podmínkách uhlíkových a nízkolegovaných ocelí, je nutno doplnit v diagramu na obr.4.1 soustavu rovnoběžných přímk, odstupňovaných podle obsahu uhlíku ve vahových procentech, ještě soustavou křivek podle aktivity uhlíku.

Úprava rovnice 4.6 dostaneme výraz

$$\Delta G_2^\circ = + 4,575 \cdot T \cdot \log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} - \log a_C / \quad /4.18/$$

odkud

$$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{\Delta G_2^\circ}{4,575 \cdot T} + \log a_C \quad /4.19/$$

Po dosazení za $\Delta G_2^\circ / \Delta G_2^\circ = -40500 + 41,25 T$ cal/mol, platnost v rozmezí 298 až 2500°K - viz.tab.4.1/.

$$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{-40500 + 41,25 T}{4,575 \cdot T} + \log a_C \quad /4.20/$$

a po úpravě na tvar

$$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = - \frac{8852,6}{T} + 9,01641 + \log a_C \quad /4.21/$$

dostáváme rovnici pro soustavu rovnoběžných přímk v souřadnicích

$$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{1}{T} \cdot \text{konstanta} + 9,01640 + \log a_C /$$

a určuje odstupňování přímk podle aktivity uhlíku a_C .

Na rozdíl od soustavy přímk podle obsahu vyjádřeného vahovým procentem /kap.4.2.2.1/ není soustava přímk podle aktivit uhlíku omezena oblastmi stability jednotlivých tuhých roztoků uhlíku v železe a má tedy univerzální použití. Vypočtené hodnoty $\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$ pro dvě teploty /1773 a 1900°K/ a vybrané hodnoty a_C jsou uvedeny v tabulce 4.3. Polohy přímk pro ostatní hodnoty aktivit uhlíku byly graficky interpolovány v diagramu na obr. 4.1.

Tabulka 4.3

Vypočtené hodnoty uhlíkových potenciálů pro vybrané hodnoty aktivit a_C

Aktivita uhlíku a_C	T = 1173 °K / 900 °C/ $10^4/T = 8,53$		T = 1900 °K / 1627 °C/ $10^4/T = 5,26$	
	$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = 1,46307 + \log a_C$		$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = 4,35710 + \log a_C$	
	$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$	$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$	$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$	$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$
1,0	1,46307	29,05	4,35710	22 751
0,1	0,46307	2,905	3,35710	2 275
0,01	0,46307 -1	0,29	2,35710	227,5
0,001	0,46307 -2	0,029	1,35710	22,75

4.2.2.3 Vliv celkového tlaku na rovnovážné podmínky plynných reakcí.

Vzhledem k tomu, že v chemické rovnici 4.4. /reakce 2./ pro oxydaci uhlíku v atmosféře $CO + CO_2$ není počet molů plynných složek na obou stranách rovnice stejný, bude složení atmosféry CO/CO_2 na rovnovážných podmínkách této reakce a všech reakcí s ní souvisejících /t.j. např. reakce 1./ značně závislé nejen na uhlíkovém potenciálu p_{CO}^2/p_{CO_2} , ale i na celkovém tlaku $CO + CO_2$ /v atmosférách $CO + CO_2$ /, resp. na součtu parciálních tlaků $p_{CO} + p_{CO_2}$ /v směsích s jinými plyny/.

Jestliže označíme uhlíkový potenciál daný poměrem $p_{CO}^2/p_{CO_2} = K$ a součet parciálních tlaků $p_{CO} + p_{CO_2} = P$, pak řešení těchto dvou rovnic dostáváme kvadratickou rovnici

$$\left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right)^2 - \frac{K}{P} \left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right) - \frac{K}{P} = 0 \quad /4.22/$$

z níž pro daný uhlíkový potenciál a daný tlak P určíme poměr p_{CO}/p_{CO_2}

$$\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right) = \frac{K}{2P} \pm \sqrt{\frac{K^2}{4P^2} + \frac{K}{P}} \quad /4.23/$$

Teprve ze znalosti poměru $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ a součtu parciálních tlaků $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = P$ můžeme určit složení atmosféry, která je za daných teplotních a tlakových podmínek rovnovážná.

Vypočtené hodnoty $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ pro tlak $P = 1 \text{ atm}$ jsou uvedeny na tab.4.4 a vyznačeny v diagramu na obr. 4.1.

Pro tlaky $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = P$ různé od 1 atm je možno příslušné poměry $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ určit též graficky z průsečíkového nomogramu, který je připojen k diagramu na obr. 4.1. Z kvadratické rovnice 4.22 vyjádříme poměr $\frac{K}{P}$ výrazem

$$\frac{K}{P} = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)^2}{\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} + 1} \quad /4.24/$$

který se po zlogaritmování a dosazení za K a P

$$\log\left(\frac{K}{P}\right) = \log\left(\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}\right) - \log(p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}) = \log\left[\frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}\right)^2}{\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} + 1}\right] \quad /4.25/$$

dá výhodně použít pro konstrukci zmíněného diagramu v přímé návaznosti na pořadnici $\log \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$ a pořadnici $\log \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ vynesenu pro $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1$ a

4.2.2.4 Stabilita karbidů v atmosférách $/\text{CO} + \text{CO}_2/$.

Pro posouzení vlivu karbidotvorných prvků v ocelích a zejména pro posouzení toho, zda lze vhodně použít některé karbidy jako formovací látky

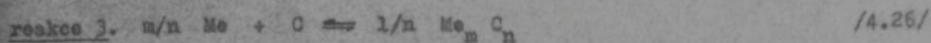
Přepočet hodnot p_{CO}/p_{CO_2} na $\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$ při součtu parciálních tlaků

$$P = p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ atm.}$$

p_{CO}/p_{CO_2}	$\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$	$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$	p_{CO}/p_{CO_2}	$\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$	$\log \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$
0,4	0,114	0,057 -1	9	8,16	0,908
0,6	0,225	0,352 -1	10	9,09	0,959
0,8	0,355	0,550 -1	12	11,07	1,045
1,0	0,5	0,699 -1	14	13,05	1,115
1,2	0,654	0,816 -1	16	15,05	1,177
1,4	0,816	0,912 -1	18	17,04	1,232
1,6	0,985	0,993 -1	20	19,03	1,279
1,8	1,155	0,062	30	29,02	1,462
2,0	1,333	0,125	40	39,02	1,591
2,5	1,785	0,252	50	49,02	1,690
3,0	2,25	0,352	75	74,00	1,869
3,5	2,72	0,436	100	99,0	1,996
4,0	3,2	0,505	200	199	2,299
4,5	3,69	0,567	300	299	2,476
5	4,167	0,620	400	399	2,601
6	5,145	0,711	600	599	2,777
7	6,125	0,787	800	799	2,903
8	7,115	0,852	1000	999	2,9996

nebo přísady do formovacího materiálu, je nutno vyjádřit jejich stabilitu uhlíkovým potenciálem atmosféry, se kterou budou za daných teplotních a tlakových podmínek v rovnováze.

Analogicky rovnici 4.3 pro Fe_3C můžeme obecně pro karbidy uvažovat chemickou rovnici



kteřá určuje rozpouštění uhlíku v prvku Me a vznik a rozklad karbidu.

Volnou entalpií karbidových reakcí vyjádříme obecně rovnici

$$1/n \Delta G_3^0 = -4,575 \cdot T \cdot \log \frac{a_{\text{Me}_m \text{C}_n}^{1/n}}{a_{\text{C}}^m \cdot a_{\text{Me}}^n} \quad /4.27/$$

Pokud bude možno karbid $\text{Me}_m \text{C}_n$ i prvek Me považovat za čisté kondensované fáze /t.j. jejich aktivity budou rovny 1/, přejde rovnice 4.27 ve tvar

$$1/n \Delta G_3^0 = +4,575 \cdot T \cdot \log a_0 \quad /4.28/$$

Ze srovnání rovnic 4.28 a 4.7 vyplývá, že při určování teplotní závislosti uhlíkového potenciálu pro reakce karbidů je možno postupovat obdobně jako pro cementit /viz. rovn. 4.8 až 4.15/, pouze s tím rozdílem, že v rovnici 4.14 budou konstanty A'' a C''

$$\log \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{A''}{T} + C'' \quad /4.29/$$

Konstanty A'' a C'' se určí z rovnic

$$A'' = \frac{\frac{A_3}{n} + A_2}{4,575} \quad C'' = \frac{\frac{C_3}{n} + C_2}{4,575} \quad /4.30/a, b$$

A_3 , C_3 a A_2 , C_2 jsou konstanty pro určení ΔG_3^0 a ΔG_2^0 z rovnic 4.12 /viz. tab. 4.1/.

Z tohoto odvození je patrné, že i rovnovážné podmínky pro stabilitu karbidů v atmosféře $/\text{CO} + \text{CO}_2/$ je možno vyjádřit přímkovou závislostí

$$\log \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = f \cdot \frac{1}{T} \quad /4.31/. \text{ Vypočtené hodnoty uhlíkových potenciálů } p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$$

při různých teplotních rozsazích stability některých karbidů uvádí tabulka 4.5, graficky jsou vyneseny v diagramu na obr. 4.1.

Vypočtené hodnoty uhlíkových potenciálů pro karbidy

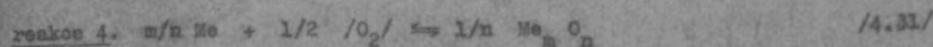
Reakce	$\Delta G_{23} = \Delta G_2^0 + \frac{1}{n} \Delta G_3^0$	Teplotní rozsah / °K /	
$3 \text{ Fe} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C}$	$\Delta G_{23} = - 33730 + 35,05 \cdot T$ $\Delta G_{23} = - 37770 + 38,67 \cdot T$ $\Delta G_{23} = - 49984 + 45,42 \cdot T$	463 - 1183 1183 - 1808 1808 - 2000	1 1 1
$\text{Si} + \text{C} \rightleftharpoons \text{SiC}$	$\Delta G_{23} = - 53270 + 42,91 \cdot T$ $\Delta G_{23} = - 64510 + 49,58 \cdot T$	298 - 1683 1683 - 3000	1 1
$1/2 \text{ Ca} + \text{C} \rightleftharpoons 1/2 \text{ CaC}_2$	$\Delta G_{23} = - 47350 + 37,85 \cdot T$ $\Delta G_{23} = - 65590 + 48,23 \cdot T$	1123 - 1765 1765 - 2500	1 1
$23/6 \text{ Cr} + \text{C} \rightleftharpoons 1/6 \text{ Cr}_{23}\text{C}_6$	$\Delta G_{23} = - 56880 + 39,71 \cdot T$	298 - 2171	1
$\text{Ti} + \text{C} \rightleftharpoons \text{TiC}$	$\Delta G_{23} = - 85100 + 44,41 \cdot T$	1155 - 1940	1
$4 \text{ B} + \text{C} \rightleftharpoons \text{B}_4\text{C}$	$\Delta G_{23} = - 55813 + 45,16 \cdot T$	1173 - 2300	1
$\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta G_2^0 = - 40500 + 41,25 \cdot T$	298 - 2500	

Tabulka 4.5

+ C°	Hodnoty $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ pro teploty :							
	°C	500	900	110	1410	1492	1535	1627
	°K	773	1173	1183	1683	1765	1808	1900
	$\frac{10^4}{T}$	12,91	8,53	8,46	5,94	5,66	5,53	5,26
7,66120		$1,33 \cdot 10^2$		27,18			7684	
8,45180								
+ 9,92725								14 680
+ 9,37925			0,284					
+ 10,83725					289			2604,6
+ 8,27333			0,282					
+ 10,54221						256,6		992
8,67980			$1,18 \cdot 10^2$					136,8
+ 9,70700			$6,85 \cdot 10^7$					$8,26 \cdot 10^2$
+ 9,87100			0,296					2819,5
+ 9,01640			29,05					22 750

4.2.2.5 Stabilita kysličníků v atmosférách /CO + CO₂/.

Průběh chemických reakcí okysličování kovů a disociace kysličníků je možno obecně vyjádřit rovnici



a volnou entalpii kysličníků v závislosti na teplotě reakce

$$1/n \Delta G_4^0 = -4,575 \cdot T \cdot \log \frac{\frac{1/n}{1/2} \frac{a_{\text{Me}_m \text{O}_n}}{a_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Me}}}}{m/n} \quad /4.32/$$

Pro případ, kdy prvek Me i jeho kysličník Me_mO_n budou kondensovanými čistými fázemi s aktivitami rovnými 1, přejde rovnice 4.32 ve tvar

$$1/n \Delta G_4^0 = +4,575 \cdot T \cdot \log p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad /4.33/$$

kde p_{O_2} je disociační tlak kysličníku.

Rovnovážné podmínky okysličování kovů v atmosférách CO + CO₂ je možno určit z



jejíž teplotní závislost volné entalpie je dána vztahem

$$1/2 \Delta G_5^0 = -4,575 \cdot T \cdot \log \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \quad /4.35/$$

Dosadíme-li do této rovnice za $p_{\text{O}_2}^{1/2}$ disociační tlak kysličníku z rovnice 4.33

$$1/2 \Delta G_5^0 = -4,575 \cdot T \left(\log \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} + \frac{1/n \cdot \Delta G_4^0}{4,575 \cdot T} \right) \quad /4.36/$$

a upravíme na tvar

$$\log \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = - \frac{1/n \Delta G_4^0 + 1/2 \Delta G_5^0}{4,575 \cdot T} \quad /4.37/$$

získáme rovnici pro určení rovnovážných podmínek stability libovolného kysličníku /dáno hodnotou ΔG_4^0 /, t.j. složení atmosféry /CO + CO₂/ při teplotě T /°K/.

Pro vyjádření volných entalpií obvyklým způsobem /dle rovn. 4.12, konstanty dle tab. 4.1/

$$\log \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = - \frac{1/n (A_4 + C_4 T) + 1/2 (A_5 + C_5 T)}{4,575 \cdot T} =$$

$$= - \frac{\left(\frac{A_4}{n} + \frac{A_5}{2}\right) + \left(\frac{C_4}{n} + \frac{C_5}{2}\right) \cdot T}{4,575 \cdot T} \quad /4.38/$$

docházíme úpravou k rovnici

$$\log \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = - \frac{A'''}{T} - C''' \quad /4.39/$$

kde A''' a C''' jsou konstanty určené z rovnice

$$A''' = \frac{\frac{A_4}{n} + \frac{A_5}{2}}{4,575} ; \quad C''' = \frac{\frac{C_4}{n} + \frac{C_5}{2}}{4,575} \quad /4.40/a,b$$

Konstanty A_5 a C_5 platí pro reakci 5. v širokém teplotním rozsahu od 298 do 2500°K, ale konstanty A_4 a C_4 vždy jen v určitých užších oblastech, omezených význačnými fázovými přeměnami kovu nebo kyslíčnicku /viz. tab. 4.1/.

Rovnice 4.39 představuje pro každý teplotní rozsah přímkovou závislost logaritmu kyslíkového potenciálu (vyjádřeného poměrem p_{CO}/p_{CO_2}) na teplotě T /°K/ v souřadnicích $\log p_{CO}/p_{CO_2} - \frac{1}{T}$.

Parciální tlaky p_{CO} a p_{CO_2} můžeme vyjádřit jak uhlíkový potenciál $\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$ / tak i kyslíkový potenciál $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ / a určit jejich vzájemnou

vazbu a kombinace [48]. Na tomto poznatku je založena aplikace diagramu na obr. 4.1 pro určení rovnovážných poměrů pro okysličování kovů v atmosférách CO-CO₂. Vzájemná vazba obou potenciálů je vyjádřena v diagramu dvojitou stupnicí na vodorovné ose diagramu - k rovnoměrně vynesené logaritmické stupnici pro uhlíkový potenciál $\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$ je přiřazena nerovnoměrně vynesená

logaritmická stupnice pro kyslíkový potenciál $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ tak, aby odpovídala vztahu 4.23 pro součet parciálních tlaků $p_{CO} + p_{CO_2} / = P = 1 \text{ atm.}$, t.j. vztahu

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{2} \left(\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \right)^2 + \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}} \quad /4.41/$$

Naopak přechod z kyslíkového potenciálu na uhlíkový je podle rovnice 4.24 pro $P = 1$ atm dán vztahem

$$\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right)^2}{1 + \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}} \quad /4.42/$$

Vypočtené hodnoty podle těchto vztahů jsou pro některé poměry $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ uvedeny v tab. 4.4.

Diagram na obr. 4.1 je konstruován zejména pro studium reakcí karbidů a slitin $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ v souřadnicích $\log \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} - \frac{1}{T}$. Pro možnost zakreslení

kyslíčnickových reakcí vyžaduje však diagram jednoduchou úpravu. Tato úprava spočívá v přímém grafickém přepočtu poměrů $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ na $\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$ a naopak, čili

v přispůsobení pořadnice pro $\log \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$ ve smyslu rovnice 4.41 a 4.42.

Rovnovážné podmínky kyslíčnickových reakcí lze tedy vynést též jako přímky v závislosti na $1/T$, avšak v upravených souřadnicích.

Vypočtené hodnoty závislosti $\log \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = f / \frac{1}{T}$ pro některé běžné kyslíčníky železa a manganu, které vznikají okysličováním těchto prvků za přítomnosti SiO_2 , Al_2O_3 a Cr_2O_3 jsou souborně uvedeny v tab. 4.6 a graficky zachyceny v obr. 4.1.

V této podobě představuje diagram na obr. 4.1 v podstatě obdobu rovnovážného diagramu $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$, jak ukazuje též označení charakteristických bodů diagramu analogicky mezinárodním označení. Ve shodě s Gibbsovy fázovými pravidly jsou poměry při rovnováze tří fází /eutektoidála, eutektikála a peritektikála/ vyznačeny v diagramu vždy jediným nonvariantním bodem a poměry při rovnováze dvou fází / $\alpha-\delta$, $\delta-\delta'$, $\delta'-\text{tavenina}$, $\delta'-\text{cementit}$ / křivkami a jedním stupněm volnosti /buď teplota nebo složení/. Oblasti stability jediné fáze / α , δ , δ' , tavenina/ jsou dány plochami se dvěma stupni volnosti - teplotou a složením.

Vypočtené hodnoty kyslíkových potenciálů pro kysličníky

Reakce	$\Delta G_{45}^0 = \frac{1}{n} \Delta G_4^0 + \frac{1}{2} \Delta G_5^0$	Teplotní rozah / °K /	
$\text{Fe} + 1/2 (\text{O}_2) \rightleftharpoons \text{FeO}$	$\Delta G_{45}^0 = + 5450 - 5,80.T$	843 - 1542	1
	$\Delta G_{45}^0 = + 15530 - 11,89.T$	1642 - 1808	1
	$\Delta G_{45}^0 = + 11880 - 9,92.T$	1808 - 2000	1
$\text{Fe} + 1/2 (\text{O}_2) + 1/2 \text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 1/2 (2\text{FeO}, \text{SiO}_2)$	$\Delta G_{45}^0 = + 1160 - 4,65.T$	900 - 1478	1
	$\Delta G_{45}^0 = + 7160 - 8,65.T$	1478 - 1508	1
$\text{Fe} + 1/2 (\text{O}_2) + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_{45}^0 = - 7500 + 0,15.T$	1100 - 1400	1
$\text{Fe} + 1/2 (\text{O}_2) + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\Delta G_{45}^0 = + 1700 - 8,63.T$	1173 - 1700	1
$1/2 \text{Si} + 1/2 (\text{O}_2) \rightleftharpoons 1/2 \text{SiO}_2$	$\Delta G_{45}^0 = - 36650 + 0,90.T$	298 - 1700	1
	$\Delta G_{45}^0 = - 41285 + 3,65.T$	1700 - 2000	
$\text{Mn} + 1/2 (\text{O}_2) \rightleftharpoons \text{MnO}$	$\Delta G_{45}^0 = - 24450 - 3,44.T$	298 - 1500	
	$\Delta G_{45}^0 = - 27900 - 1,13.T$	1500 - 2051	
$\text{Mn} + 1/2 (\text{O}_2) + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	$\Delta G_{45}^0 = - 27700 - 2,05.T$	298 - 1500	

Tabulka 4.6

Hodnoty P_{CO}/P_{CO_2} pro teploty :

827	900	1127	1205	1227	1235	1427	1535	1727
1100	1173	1400	1478	1500	1508	1700	1808	2000
9,1	8,53	7,15	6,77	6,67	6,63	5,88	5,53	5,0
	1,787				1642 °K 3,485		5,265	7,41
	6,31		6,995		7,129			
28,68		13,75						
	37,49					47,01		
	$4292 \cdot 10^3$					$32,4 \cdot 10^3$		$5,18 \cdot 10^3$
	$203 \cdot 10^3$			$20,5 \cdot 10^3$				$1,98 \cdot 10^3$
	$467 \cdot 10^3$			$30,5 \cdot 10^3$				

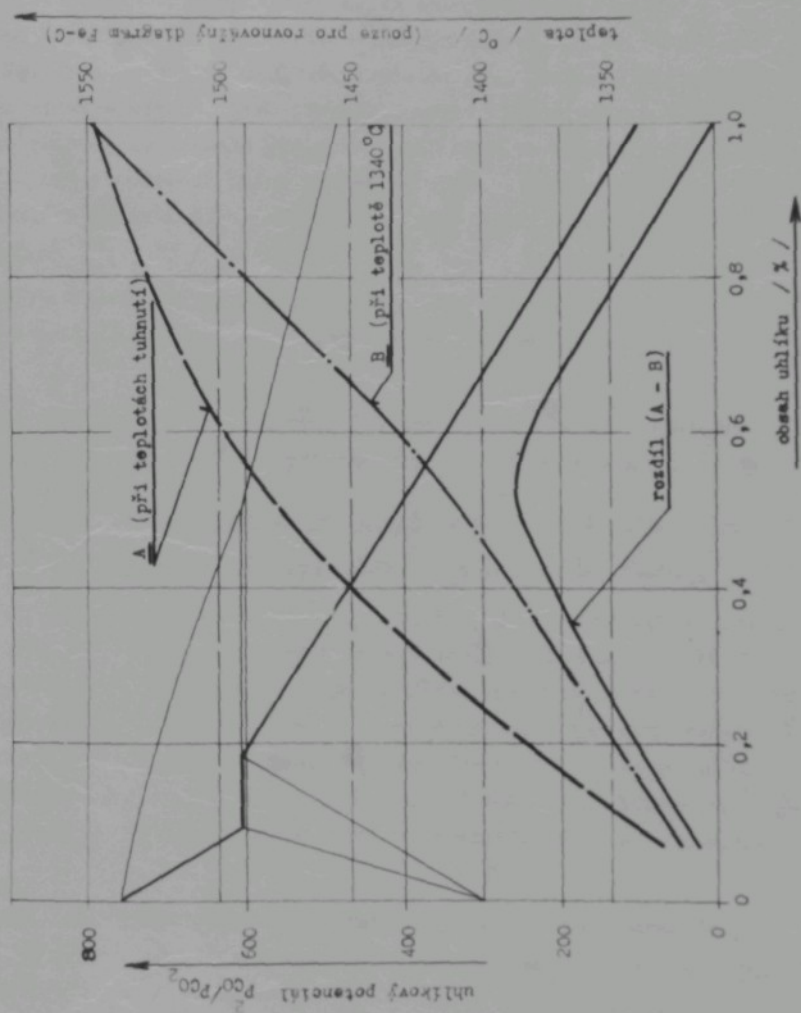
4.3. Závěry vyplývající z termodynamického rozboru podle diagramu na obr. 4.1.

Hlavní předností a současně i účelem diagramu na obr. 4.1 je hlavně to, že umožňuje sledovat změny rovnovážných poměrů pro oduhličování, resp. nahuhličování ocelových odlitků v závislosti na teplotě spojitě v celém potřebném teplotním rozsahu, včetně velmi vysokých teplot při tuhnutí a krátce po stuhnutí. Mimo to diagram umožňuje postihnout za stálých podmínek i vliv všech rozhodujících materiálových i technologických parametrů, t.j. obsahu uhlíku i ostatních prvků v oceli, teploty reakce, složení atmosféry, tlakových poměrů, složení formovacího materiálu, nečistot ve formě a nahuhličujících přísad.

4.3.1 Vliv obsahu uhlíku ve slitinách $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ je patrný již ze základní koncepce diagramu na obr. 4.1. Rovnovážné poměry pro stabilitu slitiny $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ a libovolným obsahem uhlíku v ocelích jsou za dané teploty T /°K/ určeny uhlíkovým potenciálem $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$, ze kterého lze stanovit při daném součtu parciálních tlaků $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$ / poměr $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$ a tudíž i složení atmosféry. Pokud skutečný uhlíkový potenciál atmosféry je za daných podmínek menší než rovnovážný nastává oduhličování povrchu oceli a naopak pokud je uhlíkový potenciál atmosféry větší než rovnovážný, dochází k nahuhličování povrchu.

Vliv obsahu uhlíku ve slitinách $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$, t.j. prakticky i v uhlíkových ocelích, se projevuje na rovnovážných podmínkách pro stabilitu Fe_3C v ocelích dosti výrazně. Z diagramu je patrné, že s rostoucím obsahem uhlíku rovnovážný uhlíkový potenciál $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$ při libovolné teplotě prudce stoupá, a to v rozmezí 0,1 - 1,0 % C o více než 1 řád /viz. též obr. 4.2 - křivka B pro konst. teplotu 1340°C/.

Výjádříme-li rovnovážné uhlíkové potenciály při teplotách tuhnutí jednotlivých slitin $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$, projeví se sice nepatrně menším rozmezím hodnot uhlíkových potenciálů /viz. obr. 4.2 - křivka A/, vynikne však nerovnoměrná závislost na obsahu uhlíku - poměrně prudký vzestup hodnot uhlíkového potenciálu v rozmezí 0,1 - 0,5 % C. V obr. 4.2 je současně uvedena křivka rozdílu hodnot A-B, která ukazuje, že relativně budou největší tendence pro výskyt oduhličování odlitků u slitin s 0,5 - 0,6 % C, resp. u slitin s obsahem uhlíku v rozmezí 0,4 - 0,55 % C, t.j. právě u většiny odlévaných konstrukčních uhlíkových ocelí.



Obr. 4.2

Tuto skutečnost je možno vysvětlit tím, že uhlíkové oceli s 0,5 - 0,6 % C tuhnou při podstatně vyšší teplotě než oceli výšeuhličené a při stejné rychlosti chlazení jsou tedy vystaveny delší dobu působení atmosféry zejména při vyšších teplotách /viz. rovnovážný diagram zakreslený na obr. 4.2/. Přesněji lze tyto poměry vyjádřit superposicí dvou současně působících nepříznivých vlivů - nejen vysoké teploty tuhnutí slitin, ale též vysokého uhlíkového potenciálu nutného pro rovnováhu. Ačkoliv křivka rozdílu A-B /obr. 4.2/ nemá v podstatě žádný fyzikální význam, dobře charakterizuje oba vlivy - teplotu tuhnutí i uhlíkový potenciál - v tom smyslu, že u slitin s cca 0,5 % C

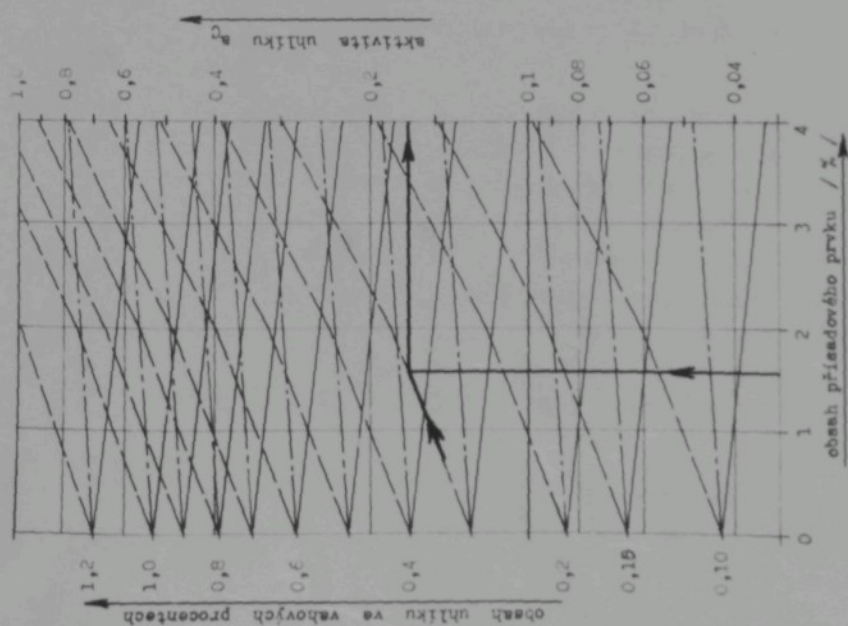
a/ je teplota tuhnutí ještě značně vysoká /1440 až 1490°C/-/pro oceli s 1% C je teplota konce tuhnutí cca 1340 až 1350°C - tedy cca o 100 až 150°C nižší/

b/ uhlíkový potenciál nabývá už vysokých hodnot /na příliš rozdílných ve srovnání s ocelími s 0,8 % C při teplotách o cca 80 - 100°C nižších/.

4.3.2 Vliv slitinových i doprovodných prvků v ocelích je možno dobře sledovat v jejich působení na aktivitu uhlíku a_C ve slitinách Fe-Fe₃C.

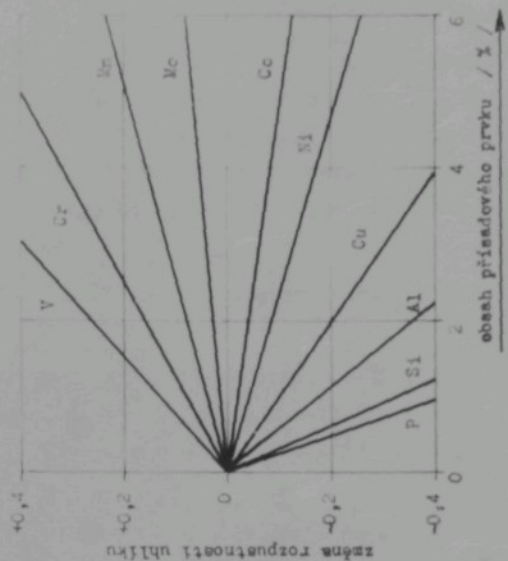
Vliv různých prvků na aktivitu a_C v ocelích je poměrně dobře prostudován pro taveniny ocelí, t.j. pro podmínky ocelářských pochodů [51, 52, 56], avšak pro oceli v tuhém stavu se dosud ~~musíme~~ spokojit pouze s několika ojedinělými údaji [49, 56, 60], a to nikoliv pro celý teplotní rozsah až k teplotám tuhnutí. Vzhledem k tomu, že výsledky studia vlivu prvků na aktivitu uhlíku v tuhých ocelích nejsou dosud úplné, nelze konkrétně stanovit příslušné teplotní závislosti a je nutno se spokojit pouze s naznačením tendencí.

Značný význam vlivu ostatních prvků v ocelích je možno kvalitativně i kvantitativně ukázat na příkladu oduhlňování různých ocelí při teplotě 1000°C. K určení vlivu Si, Mn a Ni na aktivitu uhlíku při této teplotě byly použity údaje podle LITTLEWOODA [58] a SMITHA [49]. Jejich výsledky byly autorem sestaveny do grafu uvedeného na obr. 4.3, který je v příslušném měřítku formou nomogramu též součástí diagramu na obr. 4.1. Na vodorovnou osu přípojeného nomogramu je nanesena na převé straně v logaritmickém měřítku aktivita uhlíku a_C ve slitinách Fe-Fe₃C a na levé straně obsah uhlíku ve vahových procentech. Na vodorovnou osu je naneseno procentuelní množství přísadových prvků /Si, Mn, Ni/. Použití nomogramu nejlépe osvětlí příklad:



Obr. 4.3 Vliv přísadových prvků na aktivitu uhlíku při 1000 °C

— Mn
— Si
— Ni



Obr. 4.4 Vliv přísadových prvků na rozpustnost uhlíku v tekutém železe [61]

Rovnovážný uhlíkový potenciál $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$ slitiny Fe-C s 0,5 % /vah/ C při 1000°C má hodnotu 23 při aktivitě uhlíku $a_C = 0,215$. Za přítomnosti 0,8 % Si v této slitině se zvýší aktivita uhlíku na hodnotu $a_C = 0,24$, což se projeví i zvýšením uhlíkového potenciálu na hodnotu 28. Z toho plyne, že slitina Fe-C s 0,5 % C a 0,8 % Si se vzhledem ke zvýšení rovnovážného uhlíkového ^(potenciálu) a tudíž i vzhledem k podmínkám oduhličování jeví vůči atmosféře CO + CO₂ jako slitina výše uhlíčená s 0,55 % C.

Obdobně, avšak méně intenzivně, působí na zvyšování aktivity uhlíku i nikl /viz. obr. 4.1. a 4.3/.

Z obr. 4.1. a 4.3 je patrné, že naopak opačně - ve smyslu snižování aktivity uhlíku - působí velmi intenzivně mangan, t.j. slitiny Fe-C s přísadami manganu se vůči atmosféře Co-CO₂ ohovají jako slitiny s nižším obsahem uhlíku.

O vlivu Si, Ni a Mn při jiných teplotách nelze podle dostupných pramenů uvést konkrétní hodnoty, je však možno oprávněně tvrdit, že tendence tohoto vlivu budou platit velmi pravděpodobně v celém rozsahu stability austenitu, a to i co do absolutních hodnot výsledné aktivity uhlíku [49, 51, 59, 60].

Vliv dalších prvků, např. P, S, Al, Co, Cr, Mn, W, V a pod., které bývají nejčastějšími doprovodnými nebo legujícími prvky v uhlíkových nebo slitinových ocelích, lze posoudit pouze podle předpokládaných tendencí analogicky známým vlivům na jejich působení v taveninách při ocelářských pochodech a v austenitu při tepelném zpracování ocelí. RICHARDSON [51] vyslovuje obecné pravidlo v tom smyslu, že silné karbidotvorné prvky - např. Cr, V, Ti, Zr - budou maximálně snižovat aktivitu uhlíku a naopak Ni a Co, které tvoří pouze nestabilní karbidy, budou mít při malých obsazích velmi nepatrný vliv /viz. obr. 4.3 - vliv Ni/ a při větších obsazích budou mít tendenci aktivitu zvyšovat.

Tyto tendence dobře ilustruje obr. 4.4 podle BURYLEVA [61], který naznačuje vliv různých prvků na rozpustnost uhlíku v roztaveném železe; čím umocňuje a podporuje přísadový prvek větší rozpustnost uhlíku v železe, tím prakticky více snižuje jeho aktivitu a naopak.

Z hlediska žádoucího snížení rovnovážného uhlíkového potenciálu k zabraňování nebo k snížení oduhličování povrchu ocelových odlitků vyplývá, že bude výhodné odlévat především slitinové oceli legované zejména karbidotvornými prvky - např. Mn, Cr.

4.3.3 Jedním z nejvýraznějších působících parametrů je teplota reakce

v souvislosti s teplotou reakce je však nutno tyto úvahy rozšířit i na ty parametry, které skutečně teploty reakce určují. Protože teplota odlitků, t.j. i teplota reakcí, se s časem mění bude nutné zahrnout současně i úvahy o rychlosti chlazení odlitků a celkový režim chlazení forem a odlitků.

Jak bylo již uvedeno, probíhá oduhličování prakticky jen v určitém teplotním intervalu - od teplot tuhnutí až do $700 - 600^{\circ}\text{C}$. Výsledná hloubka oduhličování bude tedy závislá nejen na teplotě reakce, která pro danou ocel určuje rovnovážný uhlíkový potenciál, ale také na době, po kterou bude ocel vystavena atmosféram s menším uhlíkovým potenciálem. Nejvyšších hodnot dosahuje uhlíkový potenciál při teplotách od 1100 až 1200°C výše a proto také oblast těchto nejvyšších teplot při chlazení odlitků je z hlediska oduhličování velmi nebezpečná. Doba setrvání odlitků při těchto nejvyšších teplotách je nutno tedy maximálně zkrátit.

Zvýšení rychlosti chlazení v oblasti nejvyšších teplot krátce po ztuhnutí odlitků lze realizovat několika technologickými opatřeními - např. snížením lící teploty taveniny, snížením předehřívací teploty forem, brzkým vyjímáním odlitků z výplňové směsi po ztuhnutí, umělým rychlým chlazením forem, odléváním samonosených skořepin a pod.

Bez ohledu na způsob rychlejšího chlazení ovlivňuje teplota reakce na povrchu odlitků také průřez odlitků, konstrukce celé vtokové soustavy a odlitky a dále t.j. "stupeň zaplnění formy kovem" /poměr váhy odlitého kovu k celkové váze formy včetně kovu/. Stupeň zaplnění formy kovem umožňuje posoudit zvýšení teploty formy po odlití a dále i dobu chlazení formy i odlitku. Tento poměr je však pro posouzení ochlazovacího účinku formy pouze hrubou informativní hodnotou, protože nezahrnuje současně velmi důležitý činitel rozložení kovové hmoty ve formě /vliv ústředního vtokového jádra, umístění odlitků na vtokové soustavě a pod./.

4.3.4 Složení atmosféry na lici keramické formy a ve vnitřním prostoru formovacího rámu má na celý děj oduhličování ocelových odlitků a okysličování jejich povrchu rozhodující vliv.

Rovnovážné reakční podmínky pro oduhličování jsou pro každý druh oceli za dané teploty vyjádřeny určitým uhlíkovým potenciálem $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$. Složení atmosféry, které bude vyjadřovat tyto rovnovážné podmínky můžeme při daném součtu parciálních tlaků $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = P$ /atm/ určit z rovnice 4.23.

Z této rovnice vyplývá, že při konstantním uhlíkovém potenciálu P_{CO}^2 / P_{CO_2} se bude se zvyšováním veličiny P výsledný poměr P_{CO} / P_{CO_2} snižovat a naopak. Z této skutečnosti lze odvodit důležitý praktický závěr v tom smyslu, že každé snižování součtu parciálních tlaků $P_{CO} + P_{CO_2} = P$, např. snižováním celkového tlaku atmosféry nebo použitím inertních plynů N_2 , Ar, He a pod./ či vodíku, se projevuje intenzivnějším oduhličováním odlitků. Naopak každé zvyšování tlaku teoreticky přispívá vždy ke zvýšení uhlíkového potenciálu P_{CO}^2 / P_{CO_2} , t.j. k jeho přiblížení k hodnotám rovnovážným a tudíž ke zpomalení nebo zastavení oduhličovacích reakcí.

Tato známá skutečnost je podstatou celé řady metalurgických reakcí probíhajících ve vakuu nebo v inertních atmosférách a v případě tvářených ocelí v tuhém stavu byla dostatečně prokázána PENNINGTONEM [62].

Pro konkrétní podmínky výroby ocelových odlitků přesnými litím na vzduchu uvedme idealizovaný příklad:

Hodnota rovnovážného uhlíkového potenciálu P_{CO}^2 / P_{CO_2} pro běžné odlévání konstrukční uhlíkové oceli 0,3 až 0,7 % C se pohybuje při teplotách v okamžiku stuhnutí v mezích 350 až 700 /viz. diagram na obr. 4.1/. Při součtu parciálních tlaků $P_{CO} + P_{CO_2} = P = 1$ atm a za předpokladu, že atmosféra obsahuje pouze CO a CO_2 nabývá poměr jejich parciálních tlaků P_{CO} / P_{CO_2} hodnot prakticky velmi málo odlišných od uhlíkového potenciálu, t.j. hodnot v mezích 350 až 700. Tyto hodnoty P_{CO} / P_{CO_2} jsou pro praktické zvládnutí ve formě nebo v provozním chlazením zařízení příliš vysoké už za těchto ideálních podmínek.

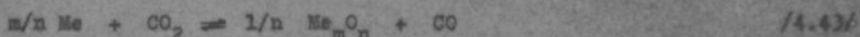
Za předpokladu, že před odléváním měla atmosféra formy stejné složení jako vzduch, t.j. 79 % N_2 a 21 % O_2 , budou rovnovážné poměry ještě méně příznivé. Sloučí-li se 1 mol kyslíku /ze vzduchu/ téměř úplně na 2 moly CO, pak bude poměr N_2 / CO jiný než byl poměr N_2 / O_2 ve vzduchu - za předpokladu, že se nezmění celkový tlak /1 atm/ bude složení nové atmosféry cca 65 % N_2 a 35 % CO /objemově/.

Za těchto podmínek bude potom $P_{CO} + P_{CO_2} = P =$ cca 0,35 atm, z čehož plyne /viz. obr. 4.1/, že pro dosažení rovnovážného uhlíkového potenciálu 350 až 700 bude nutno zvýšit poměr P_{CO} / P_{CO_2} na hodnoty 1000 až 2000. Tento vysoký poměr P_{CO} / P_{CO_2} představuje obsahy CO_2 ve směsi v mezích 0,0347 až 0,0173 % CO_2 /obj. /.

Realizovat tyto podmínky v prostoru otevřeného rámu formy a při neustálém volném přístupu vzduchu ke skořepině je zcela vyloučené. Velmi obtížné dosažitelné budou tyto podmínky také v prostoru provozních chladicích komor nebo tunelů.

Tyto výsledky plně potvrzují již dříve autorem [42] vyslovený názor, že vyřešení důlné zábrany oduhličování povrchu odlitků spočívá ve vyřešení takových technologických parametrů a předpokladů, které budou vytvářet vhodné reakční podmínky na líci nebo ve stěně keramické formy, t.j. přímo v místě reakce a nikoliv v okolí keramické formy.

Mnohem přísnivější poměry nastávají při stanovení a zajištění rovnovážných podmínek pro okysličování ocelových odlitků, resp. pro okysličování železa v atmosférách CO + CO₂. Jak ukazuje rovnice 4.37 jsou tyto rovnovážné podmínky určeny kyslíkovým potenciálem p_{CO}/p_{CO_2} . Protože ve výše uvedené rovnici pro okysličování kovů v atmosférách CO + CO₂ /součet rovnice 4.31 a 4.32/



je na obou stranách rovnice stejný počet molů plynných látek, nebude složení atmosféry CO + CO₂ dané kyslíkovým potenciálem závislé na celkovém tlaku $p_{CO} + p_{CO_2}$.

Hodnoty rovnovážného kyslíkového potenciálu p_{CO}/p_{CO_2} pro železo jsou v celém teplotním rozsahu od teplot stuhnutí až po normální teploty poměrně nízké a tudíž celkem snadno realizovatelné. Tak na př. pro teploty v okamžiku tuhnutí ocelí stačí zajistit k dosažení rovnováhy poměr $p_{CO}/p_{CO_2} = 5,27$, což i v podmínkách přítomnosti dusíku ze vzduchu představuje složení atmosféry cca 3,3 % CO₂ a 17,7 % CO /objemově/, zbytek N₂.

Vzhledem k tomu, že však oceli obsahují řadu dalších doprovodných a přísadových prvků, z nichž většina má značně vyšší afinitu ke kyslíku než železo, probíhá na povrchu odlitků selektivní oxidace a vaníká okraj zcela jiného složení než by odpovídalo složení základního kovového materiálu. Dochází tak k současně oxidaci všech těchto prvků i železa a ke tvoření buď směsí jednoduchých nebo častěji komplexních kyslíčků. Zabránit této oxidaci při velmi vysokých teplotách krátce po stuhnutí odlitků je opět obtížnější. Jak ukazuje diagram na obr.4.1, ve kterém jsou zakresleny teplotní závislosti rovnovážných poměrů pro stabilitu sloučenin FeO, SiO₂, FeO.Al₂O₃, FeO.Cr₂O₃, MnO, SiO₂, MnO.SiO₂, nabývají kyslíkové potenciály pro rovnováhu těchto sloučenin v atmosférách CO + CO₂ značně vysokých hodnot.

Přestože při menších obsazích doprovodných a přísadových prvků v ocelích budou vlivem jejich nízkých aktivit v železe i hodnoty kyslíkového potenciálu pro oxidaci Si, Mn a Cr ve slitinách se železem nižší, neklesnou bezpečyby hodnoty kyslíkového potenciálu pro vznik neokysličených odlitků pod hodnoty odpovídající komplexním kysličníkům, t.j. pod $P_{CO}/P_{CO_2} = 50$ až 100.

Autorův odhad těchto vysokých hodnot kyslíkového potenciálu je založen na tom, že při vysokých teplotách při plnění forem a během tuhnutí vznikají příznivé podmínky i pro vytváření komplexních kysličníků typu $MnO \cdot SiO_2$; vanikají reakcí MnO z povrchu oceli s SiO_2 a formy a další oxidací se tvoří i komplexní kysličníky složené z FeO , MnO a SiO_2 , jejichž teplotní závislost kyslíkového potenciálu lze předpokládat právě při uvedených hodnotách /v dostupné literatuře nebyly přesné hodnoty uvedeny/.

I tyto podmínky, relativně příznivější než pro zábranu oduhličení, je dosti obtížné realizovat jednoduchým způsobem při normálním způsobu odlévání v otevřeném rámu, jsou však dosažitelné za předpokladu odlévání forem a ochlazování odlitků v atmosférách, které se svým složením blíží poměrům při cementaci ocelí v plynech. Tímto způsobem lze pravděpodobně vysvětlit též úspěšné KRIPEROVY zkoušky [5], při kterých dosáhl lesklého povrchu odlitků /nezabránil však oduhličení - viz.kap.3.2/, i výsledky našich zkoušek [74].

4.3.5 V reálných podmínkách zasypané keramické skořepiny přicházejí pro reakce kovu s formou v úvahu ještě další činitelé:

- a/ základní materiál keramické skořepiny
- b/ nečistoty a příměsi na líci a ve stěně keramické skořepiny
- c/ nečistoty ve výplňové směsi
- d/ materiál kovového rámu

Tito činitelé mají prakticky mnoho společného a jejich event. působení lze zařadit principiálně do dvou skupin reakcí:

- a/ reakce atmosféry formy s méně stabilními kysličníky přítomnými ve skořepině /nečistoty/, výplňové směsi nebo na stěnách rámu formy
- b/ případné reakce slitin $Fe-Fe_3C$ s formovacími materiály /hlavně SiO_2 /.

Reakce atmosféry formy s méně stabilními kysličníky lze jednoduše kvalitativně i kvantitativně znázornit v diagramu na obr. 4.1. Reakce spočívají v tom, že méně stabilní kysličníky - zejména FeO jakožto uvolněná okuj nebo spálená či značně zokoušená zbytky oceli - se redukuje v atmosféře s vyšším kyslíkovým potenciálem P_{CO}/P_{CO_2} a jsou stálým zdrojem kyslíku, resp. CO_2 pro atmosféru ve formě. Tímto způsobem se snižuje nejen kyslíkový ale i uhlíkový potenciál atmosféry a může proto snadněji docházet k oduhličování

povrchu odlitků. Konkrétně jsou tyto poměry patrné ze srovnání polohy pří-
mek znázorňujících rovnovážné podmínky pro redukci FeO



a pro rozklad Fe_3C v ocelích /s různým obsahem uhlíku/



Rovnovážné podmínky pro obě reakce jsou pro vysoké teploty značně rozdílné,
jak plyne z příkladu pro uhlíkovou ocel s 0,5 % C při teplotě 900 a 1400 °C
 $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ - viz obr. 4.1 :

900 °C /1173 °K/			1400 °C /1673 °K/		
rozklad Fe_3C		redukce FeO	rozklad Fe_3C		redukce FeO
$p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$
9,3	10,2	1,6	423	424	3,7

Značný rozdíl v rovnovážných kyslíkových potenciálech pro obě reakce
při vyšších teplotách způsobuje to, že na výsledné složení atmosféry ve
formě budou působit i malá množství FeO ve formě. Lze tak vysvětlit i půso-
bení zokujeného kovového rámu formy, který sám leží v poměrně značné vzdá-
lenosti od odlitku a jeho působení by se mohlo zdát zdanlivě méně podstatné.
Působení okují ve výplňové směsi i na stěnách kovových rámm bylo experimen-
tálně potvrzeno též KAZANNOVEM [14] a GORJUNOVEM [20] .

Obdobně je nutné předpokládat to, že za vhodných podmínek se může
redukovat i okuj na povrchu odlitku a vytvořit uvnitř skořepiny oduhličují-
cí atmosféru.

Při redukčních reakcích se chovají ve smyslu oduhličování poněkud
přísnivěji komplexní kysličníky, např. FeO, SiO_2 nebo složitější komplexní
kysličníky za přítomnosti MnO, které mohou vzniknout v průběhu tuhnutí
a chlazení odlitku na lící formy. Tyto kysličníky vznikající jako taveniny,
mají i při nižších teplotách v tuhém stavu poměrně malý reakční povrch
(ve srovnání s FeO) a současně s ohledem na jejich vyšší chemickou stabilitu
/viz. obr. 4.1/ nezpůsobí pravděpodobně příliš intenzivní uvolňování kyslí-
ku /viz. kap. 4.3.4/.

Velmi rozdílné názory má řada autorů na reakce druhého typu /ad b./, t.j. na event. reakce slitin Fe-Fe₃C s formovacím materiálem, jmenovitě SiO₂. Velmi správně hodnotí poměry KEIPER [5] v tom smyslu, že reakce rozkladu SiO₂ uhlíkem z oceli nemůže při normálních podmínkách a teplotách odlévání a tuhnutí oceli probíhat, neuvažuje však tu skutečnost, že stabilita kysličníku v redukční atmosféře nebo ve styku s redukovačem značně klesá za přítomnosti rozpouštědla jeho složek [39].

Podle rovnovážných poměrů pro stabilitu kysličníků je reakce SiO₂ s uhlíkem v oceli i s čistým uhlíkem možná pouze za značně vyšších teplot než přichází v úvahu při odlévání oceli. Avšak pro nerovnovážný stav, t.j. za současného rozpouštění spodin reakce v oceli, nastávají poměry jiné podle množství rozpouštěného Si a O₂ v oceli, takže jsou prakticky možné i reakce oceli s formovacím materiálem typu SiO₂ i při normálních podmínkách odlévání a ochlazení forem.

Podmínky pro reakce SiO₂ s atmosferou CO + CO₂ můžeme obecně určit z rovnice 4.37, tak že ⁽²⁴⁾ hodnotu ΔG_4^0 dosadíme změnu volné entalpie rozkladu kysličníku pro nerovnovážný stav ΔG_4 /t.j. při rozpouštění reakčních spodin/

$$1/n \Delta G_4 = 1/n \Delta G_4^0 + RT \cdot \ln \left(\frac{a_{Me_m O_n}}{a_{O_2}^{1/2} \cdot a_{Me}^{m/n}} \right) \quad /4.46/$$

odkud za předpokladu, že kysličník Me_mO_n je čistá kondenzovaná fáze

$$a_{Me_m O_n} = 1/$$

$$\begin{aligned} 1/n \Delta G_4 &= 1/n \Delta G_4^0 - RT \cdot \ln \left(a_{O_2}^{1/2} \cdot a_{Me}^{m/n} \right) = \\ &= 1/n \Delta G_4^0 - 4,575 \cdot T \cdot \log a_{O_2}^{1/2} + \log_{Me}^{m/n} / \quad /4.47/ \end{aligned}$$

Ocel můžeme považovat za nekonečně zředěný roztok, pro který lze aktivity rozpouštěných látek nahradit molárními zlomky N_{Me} a N_{O_2} . Po dosazení těchto veličin dostáváme konečný výraz pro změnu volné entalpie ΔG_4 pro nerovnovážný stav

$$1/n \Delta G_4 = 1/n \Delta G_4^0 - 4,575 \cdot T \cdot 1/2 \cdot \log N_{O_2} - 4,575 \cdot T \cdot m/n \cdot \log N_{Me} \quad /4.48/$$

V konkrétních podmínkách rozkladu SiO_2



bude mít rovnice 4.48 po úpravě tvar

$$1/2 \Delta G_{\text{SiO}_2}^0 = 1/2 \Delta G_{\text{SiO}_2}^0 - 1/2 \cdot 4,575 \cdot T / \log N_{\text{O}_2} + \log N_{\text{Si}} / \quad /4.50/$$

a výraz pro určení kyslíkového potenciálu analogicky rovnici 4.37

$$\log P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} = \frac{-1/2 \Delta G_{\text{SiO}_2}^0 - 1/2 \Delta G_{\text{SiO}_2}^0 + 1/2 \cdot 4,575 \cdot T / \log N_{\text{Si}} + \log N_{\text{O}_2}}{4,575 \cdot T} \quad /4.51/$$

Tuto závislost můžeme opět analogicky rovn. 4.39 vyjádřit přířekou v souřadnicích $\log P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2} - \frac{1}{T}$.

Vypočtené hodnoty kyslíkového potenciálu pro reakce za podmínek rozpouštění Si a O_2 v oceli jsou pro několik typických případů uvedeny v tab. 4.7 a graficky zachyceny v diagramu na obr. 4.1.

Podle uvedených výsledků lze konstatovat, že ve styku roztavných slitin Fe-Fe₃C, t.j. ocelí, které obsahují většinou alespoň malé množství Si /0,3 - 0,5 % Si/ vznikají podmínky pro rozklad SiO_2 atmosférou formy až při vysokých teplotách a při značně vysokých kyslíkových potenciálech - řádově stovkách. Tyto podmínky se při normálním liti pravděpodobně nedají dosáhnout v okamžiku krátce po odlití a během dalšího chlazení odlitku se podmínky pro vznik reakce ještě stíží. Z diagramu na obr. 4.1 je patrné, že pro teploty cca 1500°C nastává pro taveniny s 0,4 % C a 0,5 % Si právě rovnováha SiO_2 s atmosférou při $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$.

Na základě těchto výpočtů a jejich grafického znázornění lze říci, že

- Pokud bude ocel obsahovat pouze velmi malý obsah Si /např. neuklidněná/, bude možné rozpouštění Si - jakožto produktu rozkladu SiO_2 uhlíkem - a bude tedy možné i uvolňování kyslíku pro oduhlňovací a okysličovací reakce nejen ve styku SiO_2 s taveninou, ale teoreticky též s tuhou fází v rozsahu teplot 1050°C až k teplotám tavení. Prakticky však za normálních podmínek k reakcím v tuhém stavu pro nedokonalý styk obou reaktivních látek docházet nebude a bude zabráněno i rozpouštění Si v oceli.
- Pokud však bude již sama ocel obsahovat zvýšené množství Si /0,3 až 0,5, event. 0,7 % Si/, pak v tuhém stavu k reakcím prakticky nebude docházet a u tavenin až při značně vyšších teplotách. Vzhledem k tomu,

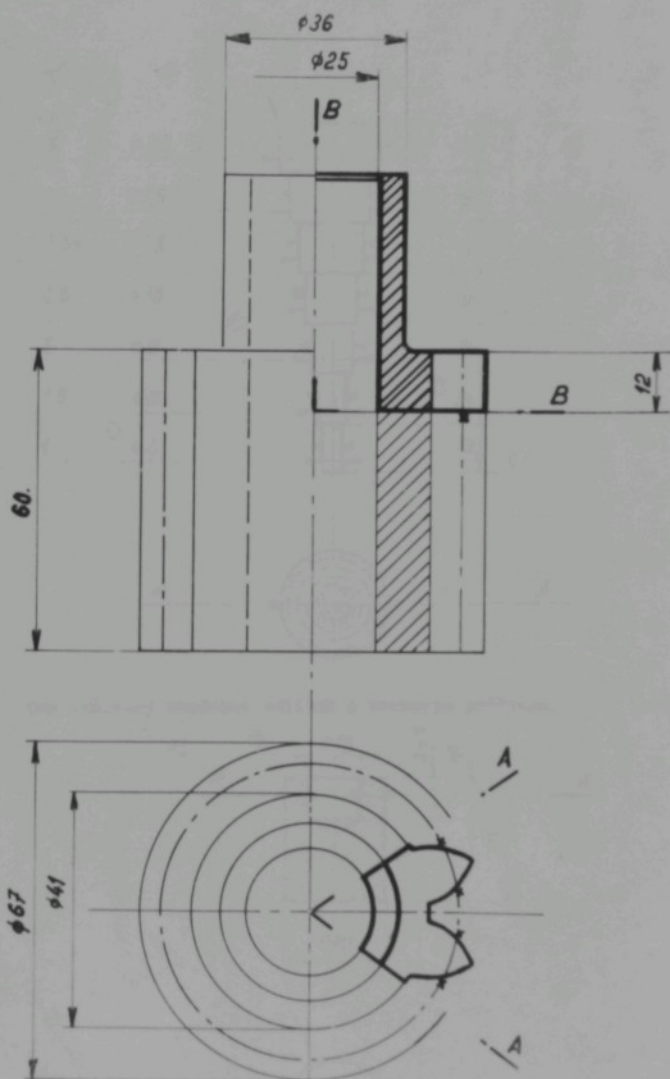
Vypočtené hodnoty kyslíkových potenciálů pro reakce atmosféry s Fe

Hospu- štěný prvek	Koncen- trace % vah.	Molární zlomek prvku v Fe N_i	$\log N_i$	$\frac{1}{2} 4,575 \cdot T \cdot (\log N_{Si} + \log N_{O_2})$
Si O ₂	0,01 0,01	2,0 $\cdot 10^{-4}$ 1,74 $\cdot 10^{-4}$	- 3,699 - 3,76	- 17,05 . T
Si O ₂	0,025 0,025	5,0 $\cdot 10^{-4}$ 4,35 $\cdot 10^{-4}$	- 3,30 - 3,36	- 15,23 . T
Si O ₂	0,05 0,05	1,0 $\cdot 10^{-3}$ 8,7 $\cdot 10^{-4}$	- 3,000 - 3,057	- 13,73 . T
Si O ₂	0,1 0,1	1,98 $\cdot 10^{-3}$ 1,73 $\cdot 10^{-3}$	- 2,702 - 2,76	- 12,48 . T
Si O ₂	0,3 0,1	6,55 $\cdot 10^{-3}$ 1,73 $\cdot 10^{-3}$	- 2,184 - 2,76	- 11,305 . T
Si O ₂	0,5 0,1	9,96 $\cdot 10^{-3}$ 1,73 $\cdot 10^{-3}$	- 2,00173 - 2,76	- 10,885 . T
Al O ₂	0,01 0,01	2,07 $\cdot 10^{-4}$ 1,74 $\cdot 10^{-4}$	- 3,684 - 3,76	$\frac{2}{3} 4,575 \cdot T \cdot \log N_{Al} + \frac{1}{2} 4,575 \cdot T \cdot \log$ - 19,85 . T

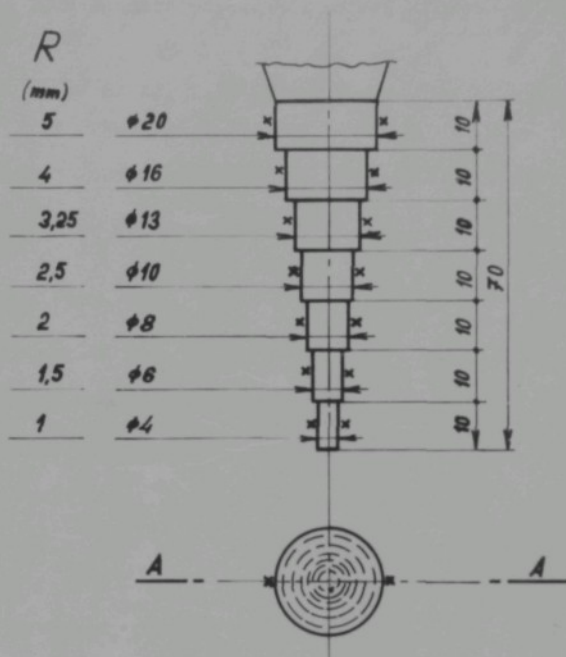
za podmínek rozpouštění reakčních zplodin v oceli.

Tabulka 4.7

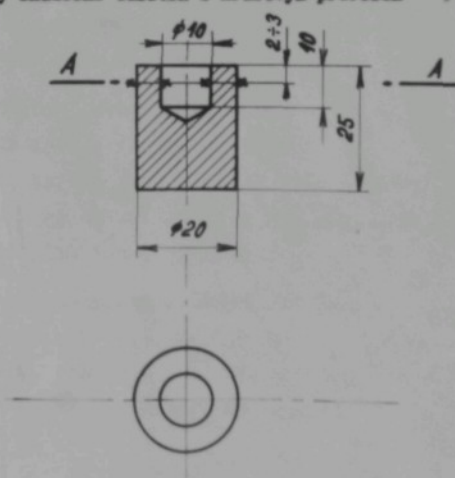
$+ \frac{1}{2} \Delta G_5^0$	$\log \left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \right) = - \frac{A^m}{T} - C^m$	Hodnoty p_{CO}/p_{CO_2} při teplotách:	
		1427 °C	1727 °C
		1700 °K	2000 °K
		$10^4/T = 5,88$	$10^4/T = 5,0$
+ 20,70 . T	$\log () = + \frac{9024}{T} - 4,52460$	6,07	1,23
+ 18,88 . T	$\log () = + \frac{9024}{T} - 4,12680$	15,2	2,43
+ 17,38 . T	$\log () = + \frac{9024}{T} - 3,79890$	32,3	5,2
+ 16,13 . T	$\log () = + \frac{9024}{T} - 3,52567$	60,6	9,69
+ 14,955 . T	$\log () = + \frac{9024}{T} - 3,26892$	109,5	17,5
+ 14,535 . T	$\log () = + \frac{9024}{T} - 3,177$	135,3	21,6
+ 21,25 . T	$\log () = + \frac{13388}{T} - 4,64480$	1125	112



Obr. 5.1 Zkušební odlitek tvaru ozubeného kola



Obr. 5.2 Odstupňovanýkušební odlitek s kruhovým průřezem



Obr. 5.3 Válcovýkušební vzorek kruhového průřezu s dutinou

Hodnocení hloubky oduhlíčení na uvedených vzorcích /v místech označených křížky x v obr. 5.1., 5.2. a 5.3/ se provádělo ve smyslu ČSN 420496 [41] metalograficky po naleptání nitalem. Obráz struktury byl promítnut na matnici mikroskopu, kde byla hloubka oduhlíčení přímo změřena měřítkem v příslušném zvětšení /160 x/.

Při zkouškách ad a/ až e/, t.j. odléváním vzorků do připravených keramických forem, byly informativně sledovány tyto vlivy na hloubku oduhlíčení:

- 1/ vliv obsahu uhlíku v oceli /ČSN 12010, 12040, 12050, 12060, 19191/ [73 - 75]
- 2/ vliv obsahu legujících prvků /ČSN 13181, 17021 - AK 1, slitina VZÚ 60/ [73 - 75]
- 3/ vliv lící teploty [73 - 75]
- 4/ vliv teploty předehřátí forem [73 - 75]
- 5/ vliv rychlosti ochlazování odlitků [74, 75]
- 6/ vliv nahližujícího prostředí ve výplňové směsi [74]
- 7/ vliv průřezu a tvaru odlitku [73, 74]
- 8/ vliv druhu materiálu keramické formy / SiO_2 , Al_2O_3 , SiC; pojivo ethylsilikát, vodní sklo, hlína, živec a pod./ [74]
- 9/ vliv struktury skořepiny na lící formy [75]

Při zkouškách ad d/, t.j. při vysokofrekvenčním tavení vzorků tvarově shodných s budoucím odlitkem, v otevřených keramických formách s dutinou téhož tvaru, byly sledovány tyto vlivy [75]:

- 1/ vliv obsahu uhlíku a legujících prvků /hlavně Mn/
- 2/ vliv doby styku roztaveného kovu s formou
- 3/ vliv rychlosti ochlazování odlitků /ochlazování v peci, na vzduchu a ve vodě/
- 4/ vliv omezení přístupu vzduchu v dutině odlitku /Ø 10 mm, obr. 5.3/
- 5/ vliv struktury skořepiny na lící formy /skořepiny/

Zkoušky odléváním do připravených zasypaných keramických skořepin jsou pouhou reprodukcí obvyklého slévárenského postupu na určitých přesněji stanovených podmínkách. Jejich účelem bylo informativně zjistit a ověřit některé literárně známé zákonitosti a tendence, zejména pak ověřit vhodnou experimentální metodiku.

Zkoušky vysokofrekvenčním tavením vzorků v keramické formě jsou jistou obdobou zkoušek reakce kovu s formou v souvislosti se vznikem připečení, případně chemických reakcí s materiálem formy. Jejich účelem bylo hlavně

ověření těch literárních údajů, které za hlavní důvod oduhlňování ocelových odlitků považují chemické reakce odlitku s materiálem formy.

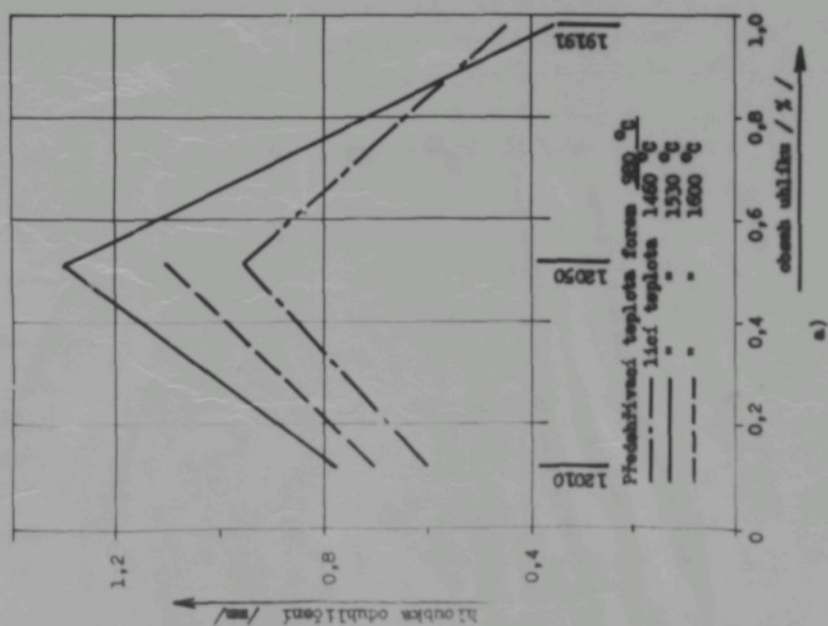
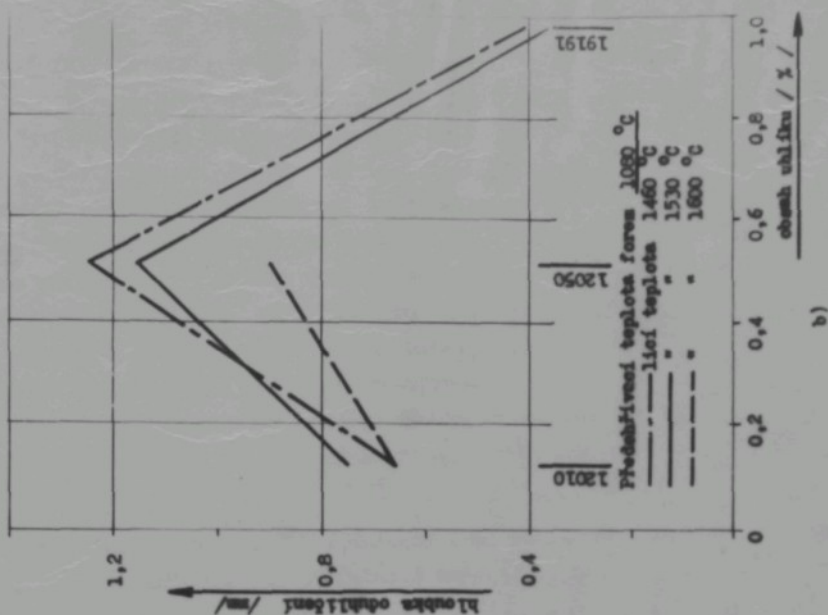
Nejsávacnější výsledky vlastních informativních zkoušek jsou graficky naznačeny na obr. 5.4 a,b; 5.5 a 5.6 - zkoušky odlévání, na obr. 5.7.a,b,c - zkoušky vysokofrekvenčním tavením.

Výsledky zkoušek odlévání vzorků.

Z obr. 5.4 je patrný vliv obsahu uhlíku, předehřívací teploty forem a lící teploty kovu na hloubku oduhlňování. Ze tří zkoušených ocelí /120e, 1205e, 1919L/ vykazuje ocel s cca 0,5 % C maximální hloubku oduhlňování, což plně souhlasí s literárními prameny, i vlastními teoretickými úvahami, viz. kap. 4.3.1. Dostí pronikavě působí na výsledné oduhlňování i lící teplota, a to v přímé vazbě s předehřívací teplotou forem. Tak např. při předehřívací teplotě forem 980°C stoupá hloubka oduhlňování v pořadí lících teplot 1460, 1600 a 1530°C, avšak při vyšší teplotě předehřívání v pořadí 1600, 1530 a 1460°C. Tento jev spočívá bezpochyby v tom, že při vyšších teplotách lících a vyšších teplotách předehřívacích dochází k ohřátí keramických skořepin i výplňové směsi v jejich okolí na vyšší teploty při následujícím mnohem pomalejším chlazení; proto je i okysličování již oduhlňované povrchové vrstvy mnohem intenzivnější a projevuje se při měření hloubky oduhlňování za normální teploty tedy menší výslednou hloubkou oduhlňované vrstvy. Nejcitlivější na tyto vlivy je zejména ocel se středním obsahem C /s 0,52 % C/.

Tato více méně paradoxní situace - snižování výsledné hloubky oduhlňování se varstávající lící teplotou je dána metodou hodnocení hloubky oduhlňování ve smyslu ČSN 420496 [41]. Po ochlazení odlitku a jeho očištění se odstraní současně i vzniklá okuj, takže mikroskopicky zjištěná výsledná hloubka oduhlňování není vlastně původně skutečně vytvořená /absolutní/ hloubka oduhlňování, ale jistě relativní hloubka oduhlňování, která vzniká jako výsledek rozdílných rychlostí dvou dějů postupujících za sebou - oduhlňování a okysličování již oduhlňované vrstvy oceli.

Obr. 5.5 a 5.6 zachycují výsledky zkoušek oduhlňování na odstupňovaných vzorcích kruhového průřezu, při kterých byl sledován vliv průřezu odlitku, vliv rychlosti ochlazení vzorku /samozesná a zasypaná skořepina/ a vliv druhu keramické formy. Tyto výsledky byly získány při odlévání uhlíkové oceli s 0,38 % C /obr. 5.5/ a oceli s 0,78 % C /obr. 5.6/. Průřez odlitku je v obou obrázcích zachycen hodnotou poměrné tloušťky odlitku /R - viz. obr. 5.2/ v rozmezí od 1,0 do 5,0. Druh materiálu zkoušených skořepin je patrný z tab. 5.1.



Obr. 5.4

Z výsledků zkoušek dle obr. 5.5 a 5.6 vyplývá, že ve většině zkoušených případů /s vyjímkou normální SiO_2 skořepiny a korundové skořepiny u oceli s 0,38 % C - viz. obr. 5.5/ vykazuje samonosná skořepina menší hloubku oduhličení, pravděpodobně vlivem podstatně rychlejšího ochlazování. Ze všech případů je jasné patrné, že se zvyšující poměrnou tloušťkou odlitku, t.j. při klesající rychlosti ochlazování, se hloubka oduhličené vrstvy zvětšuje. Mimo obvyklé projevy při srovnávání různých zkoušených materiálů keramických forem lze vyčlenit výsledky zkoušek se skořepinami na bázi korundu a SiC . Poměrně více rozptýlené výsledky zkoušek s korundovou skořepinou působuje pravděpodobně různý stupeň spečení keramické hmoty /základ se až na 1100°C / a z toho vyplývající i rozdíl v prodyšnosti skořepiny. Velmi zajímavým je výsledek prakticky neoduhličených vzorků se samonosných skořepin SiC , který značně kontrastuje s oduhličenými vzorky z této skořepiny odlité jako nasypané.

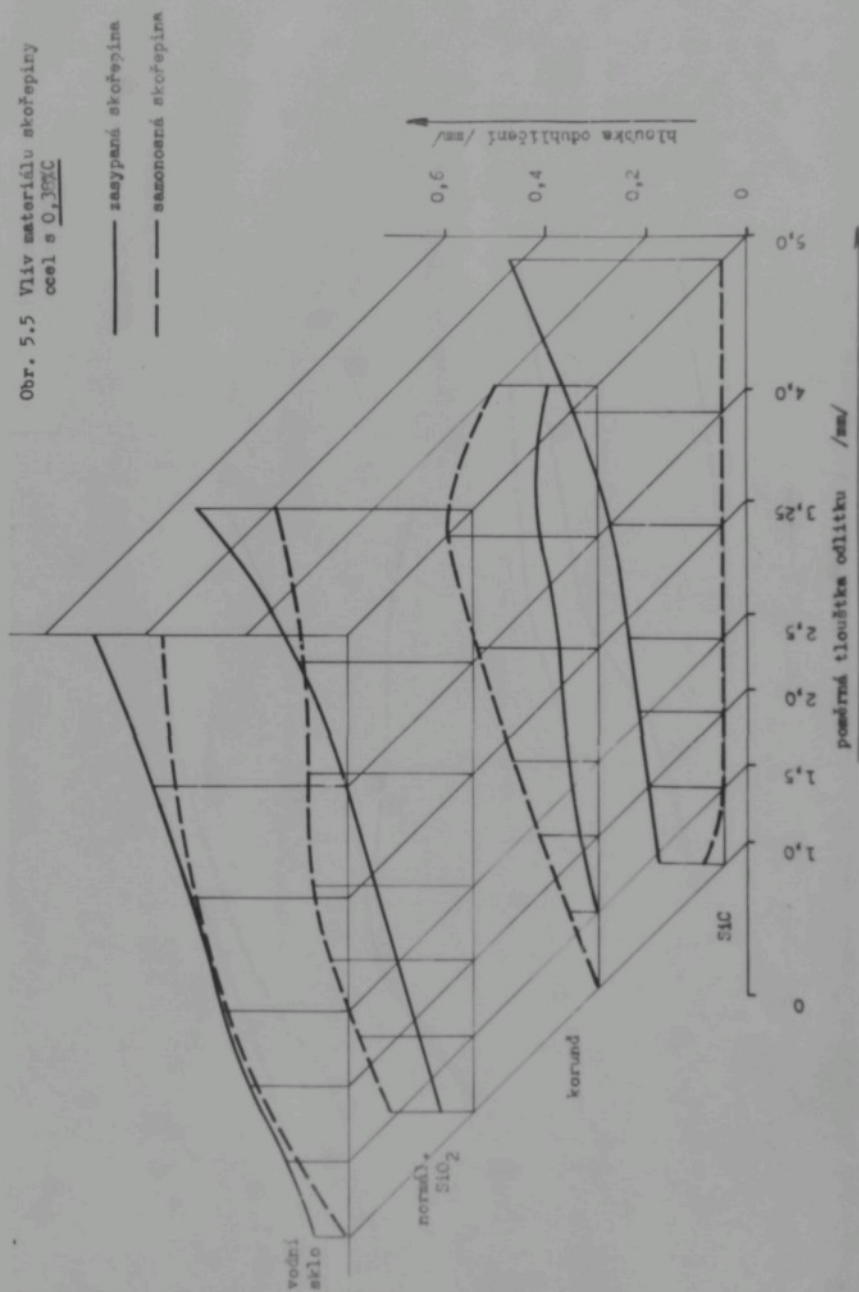
Informativní zkoušky dále ukázaly i na spolehlivě působící přídavek nauhlňujícího prostředku do výplňové směsi [74] .

Pro ověření některých literárních údajů byl vyzkoušen i vliv struktury skořepiny na lici formy tak, že byly srovnány za jinak stejných podmínek odlité skořepiny normální /na bázi SiO_2 / se skořepinami z téhož materiálu, avšak s 1. obalem vytvořeným pouze pojivem/ hydrolys.ethylsilikátem a moučkou SiO_2 / bez nasypání pískem SiO_2 . Účelem bylo ověřit význam přítomnosti většího podílu velmi jemného SiO_2 z vypáleného gelu a moučky za rozhraní odlitku a formy, u něhož se dá očekávat podstatně větší reakční schopnost

Tabulka 5.1

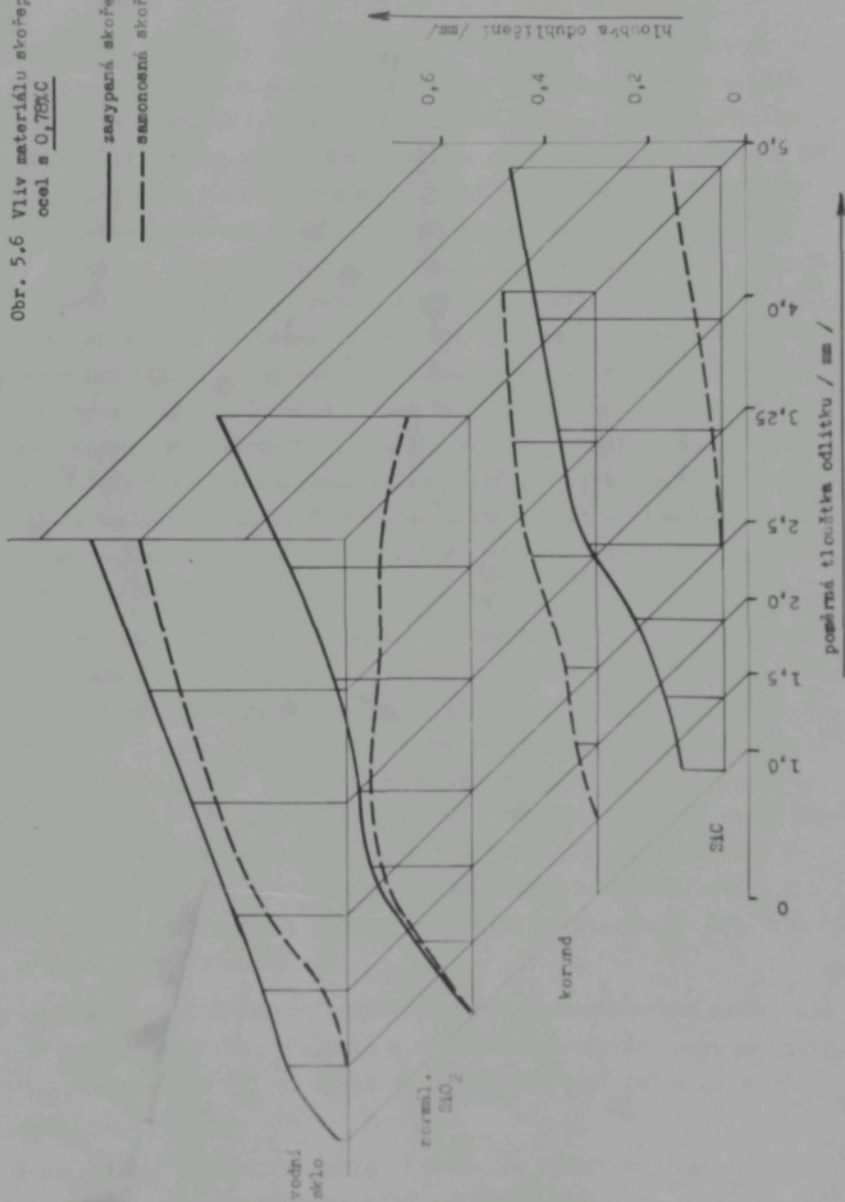
Druh skořepiny	Struktura skořepiny / pojivo/násypový písek /				
	1. obal	2. obal	3. obal	4. obal	5. obal
normální	hydrolysovaný ethylsilikát + SiO_2 moučka				—
	SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2	
vodní sklo	hydrolys.ethylsil. + SiO_2 moučka			hydrolys.vodní sklo + SiO_2 moučka	
	SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2
SiC	hydr.ethyls. + SiC mouč.	hydrolys.ethylsilikát + SiO_2 moučka		hydrolys.vodní sklo + SiO_2 moučka	
	SiC	SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2
korund	hlinitá pojiva / viz. [74]/				—
	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	

Obr. 5.5 Vliv materiálu skošepiny
ocel s 0,35% C



Obr. 5,6 Vliv materiálu skořepiny
ocel s 0,78% C

— zasypaná skořepina
- - - saponovaná skořepina

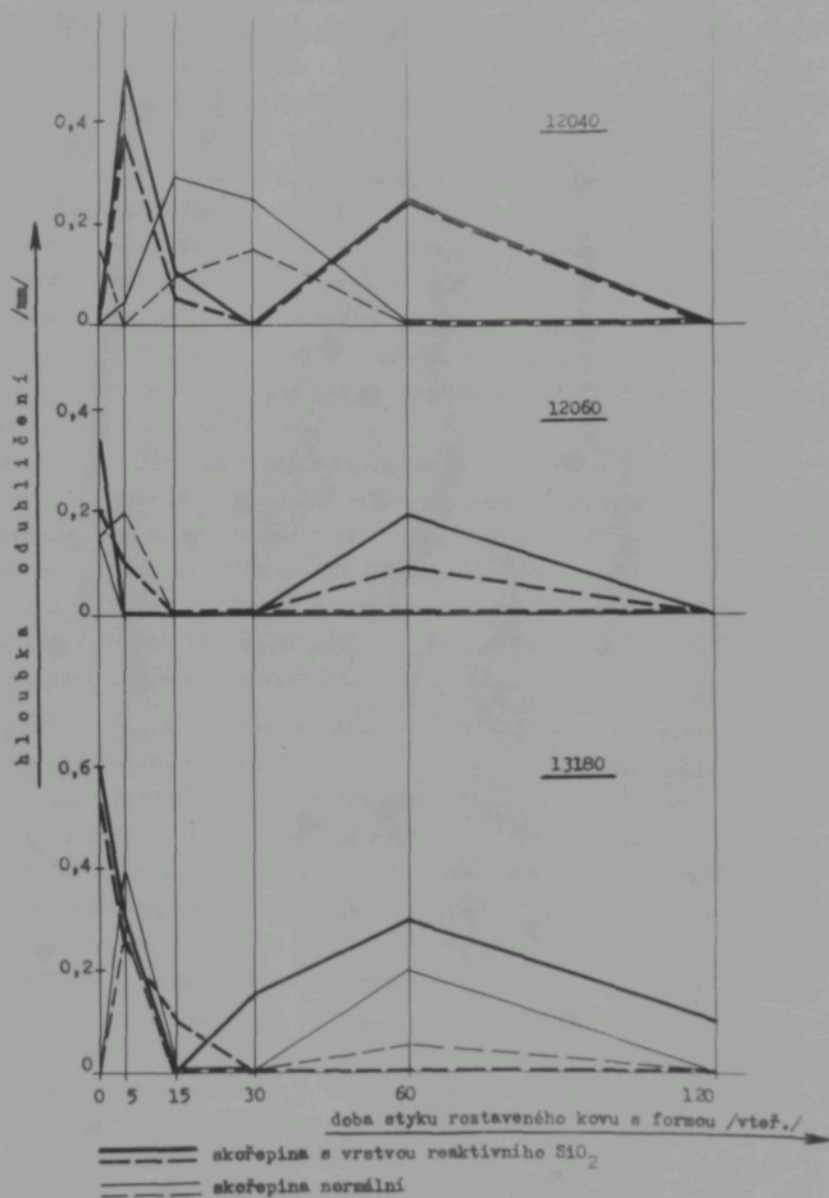


/dále označen názvem "reaktivní SiO_2 "/ s materiálem odlitku, zejména uhlíkem. Zkoušky odléváním ukázaly ^{nověle rozdíly} v hloubce oduhličení ve srovnání s oduhličením odlitků s normálních skořepin; jsou však patrné tendence spíše k větší hloubce oduhličení u forem s větším obsahem reaktivního SiO_2 na lici formy.

Výsledky zkoušek vysokofrekvenčním tavením v keramických skořepinách /viz. obr. 5.7 a, b, c/ [75] provedené se třemi ocelmi /ČSN 12040, 12060 a 13180/ ukazují na vliv omezeného přístupu vzduchu k lici formy /v dutině odlitku/ a zcela jednoznačně u všech zkoušených ocelí na vliv struktury skořepiny na lici formy. Vzorčky skořepin pro tyto zkoušky byly připraveny obdobně jako pro uvedené zkoušky odléváním - t.j. byly připraveny skořepiny normálním postupem /4 obaly s pojivem na bázi hydrolyzovaného ethylsilikátu a zásypaním křemenným pískem/ a skořepiny se zvýšeným obsahem reaktivního SiO_2 na lici formy /1.obal bez zásypaní/. U všech zkoušek byl do vytavené a vypálené skořepiny založen při normální teplotě vzorek oceli tvarově shodný s budoucím odlitkem, rostaven vysokofrekvenčně /během 50 až 75 vteřin/ a dále udržován různou dobu v rostaveném stavu /0,5, 15, 30, 60 a 120 vteřin - čas počítán od okamžiku rostavení celého vzorku/. Po stuhnutí byla většina vzorků ochlazována volně na vzduchu /rychlostí cca 1500°C/hod/, část ochlazována ve vodě a část pomalu ochlazována v peci /založeny do pece vyhřáté na teplotu 900°C/, rychlostí 50 - 100°C/hod.

Obr.5.7 zahrnuje výsledky zkoušek u tří různých ocelí, kdy ochlazování vzorků po stuhnutí se dělo normálně na vzduchu. Čárkoványými čarami jsou uvedeny naměřené hloubky oduhličení v dutině odlitku /s omezeným přístupem vzduchu/, plnými čarami hloubky oduhličení na vnějším povrchu odlitku. Průběh čar v závislosti na době působení rostavené oceli na keramickou skořepinu ukazuje na většině čar dvě maxima - první, velmi výrazné při velmi krátkých dobách působení se vyskytuje vždy, druhé, obvykle až při době působení cca 60 min., a to zejména u skořepin se zvýšeným množstvím reaktivního SiO_2 . Z hodnot naměřeného oduhličení i průběhu uvedených závislostí na době působení lze vyvodit tyto dílčí závěry:

- a/ U vzorků se zvýšeným množstvím reaktivního SiO_2 hodnoty maximálního oduhličení bývají až o 50 % vyšší než u vzorků s normálních skořepin; prvního maxima oduhličení se dosahuje již po kratších dobách působení než u skořepin normálních.
- b/ Hloubka oduhličení v dutině odlitku /s omezeným přístupem vzduchu/ bývá spravidla menší než na vnějším povrchu, přestože rychlost ochlazování v dutině odlitku bude bezpochyby menší.



Čárkované čáry - povrch dutiny odlitku; plné - vnější povrch odlitku

Obr. 5.7 Výsledky zkoušek vysokofrekvenčním tavením ocelí ve skořepině

c/ Ze vzhledu taveniny při vlastních zkouškách tavením i ze vzhledu povrchu stuhlých odlitků lze jednoznačně usuzovat na vznik více či méně bouřlivé - pravděpodobně uhlíkové reakce s materiálem formy - již od doby působení od 20 až 30 vteřin u vzorků se zvýšeným množstvím reaktivního SiO_2 na lici skořepiny a za těchto podmínek i u normální skořepiny při tavení oceli ČSN 1318c, která je legována cca 1 % Mn. Tyto výsledky bezpochyby vysvětlují i vznik většího oduhličení - druhého maxima - po době působení cca 60 vteřin. U čistě uhlíkových ocelí při tavení v normální skořepině tyto jevy nemastávaly. Opětný pokles relativní hloubky oduhličení po působení 120 vteřin lze pravděpodobně vysvětlit opět ohřevem skořepiny na vyšší teploty, pomalejším chlazením a delším setrváním celé soustavy odlitek - forma na vyšších teplotách; tím je bezpochyby dáno intenzivnější okysličování již oduhličené vrstvy.

Tyto výsledky plně souhlasí s teoretickými úvahami o vzniku uhlíkové reakce - viz.kap.4.3.5 - která může přicházet v úvahu pouze při vyšších teplotách, což bylo při vysokofrekvenčním tavení při delších časech splněno, zejména ve styku oceli s formou. Ze srovnání průběhu těchto reakcí v normální skořepině a skořepině s reaktivním SiO_2 je dále vidět, že i při vysokých teplotách byly pro tuto reakci splněny podmínky teprve při zvýšení množství reaktivního SiO_2 na lici formy.

d/ Ojedíněle u některých zkoušek byla na povrchu odlitku nalezena sklovitá vrstva připomínající podle barvy železem značně nasycenou kyslou strusku. Tento jev nastával zejména v tom případě, že vzorek /včetně skořepiny/ byl ochlazován ve vodě, a to bez pozorovatelného rozdílu jak při použití normálních skořepin, tak i skořepin se zvýšeným množstvím reaktivního SiO_2 na lici skořepiny. Tyto sklovité sloučeniny objevovaly se ovšem pouze po tavení delším než 30 vteřin. Jde bezpochyby o vznik komplexních silikátů na rozhraní odlitku a skořepiny, které po delší době setrvání na vysokých teplotách se vytvářejí ve větším množství, při teplotách roztavené oceli a při jejím tuhnutí jsou tekuté a vytvoří poalézce souvislou vrstvu na povrchu odlitku. Z těchto informativních výsledků nelze vyvodit jednoznačné závěry o souvislosti vzniku sklovité vrstvy na povrchu odlitku se vznikem oduhličování, protože část vzorků při našich zkouškách nevykázala pod sklovitou vrstvou oduhličení, avšak část ano.

Současně se zkouškami vysokofrekvenčním tavením ocelí ČSN 1204c, 1206c a 1318c v keramické skořepině [75] /normální i se zvýšeným množstvím reaktivního SiO_2 na lici skořepiny/ byly pro srovnání prováděny zkoušky odlévání

týchž materiálů [75] a odlitky ochlazovány třemi rychlostmi - po odlití mimo výplňovou směs na vzduchu /rychlost chlazení cca $180 - 200^{\circ}\text{C}/\text{hod}/$, ve formě v zásypu výplňové směsi $/100^{\circ}\text{C}/\text{hod}/$ a ve formě založené do pece předehřáté na $900^{\circ}\text{C} /50^{\circ}\text{C}/\text{hod}/$. Z výsledků těchto informativních měření lze říci, že při odlévání do normálních skořepin se prokázaly již dříve poznané tendence příznivého vlivu nižší ličí teploty taveniny i nižší předehřívací teploty forem na snížení relativní hloubky oduhličení. Znovu byl potvrzen výrazný vliv uhlíku v tom smyslu, že ocel s $0,58 \% \text{C} / \text{ČSN } 12060/$ měla při chlazení odlitků ve výplňové směsi největší hloubku oduhličení, ale ocel ČSN 13180 $/0,54 \% \text{C}, 1,1 \% \text{Mn}/$ vlivem zvýšeného obsahu manganu pouze poloviční. Téměř stejného oduhličení jako u oceli ČSN 12060 bylo dosaženo i u oceli s $0,4 \% \text{C} / \text{ČSN } 12040/$.

Tyto výsledky velmi dobře potvrzují i výsledky předchozích teoretických výpočtů a úvah /viz.kap. 4.3.1, 4.3.2 a obr. 4.2/.

Při odlévání do skořepin se zvýšeným množstvím reaktivního SiO_2 se za jinak stejných podmínek odlévání a chlazení podstatně zvýšilo oduhličení u manganové oceli 13180 - cca na dvojnásobek ve srovnání se skořepinou normální. U uhlíkových ocelí se hloubka oduhličení ve srovnání s normální skořepinou prakticky nezměnila. Tento výsledek - nápadně shodný s výskytem druhých maxim při zkouškových taveních v normálních skořepinách /viz.obr. 5.7 a,b,c/ - potvrzuje správnost výše uvedených závěrů o možnostech vzniku reakce oceli s formovací materiálem, zejména s reaktivním SiO_2 za přítomnosti manganu, jehož kyslíčník umožňuje snadnější rozpouštění SiO_2 v oceli a současně též snižuje výrazně teplotu tuhnutí komplexních kyslíčnicků na rozhraní odlitku a formy, čímž prodlužuje tak dobu možného průběhu reakce [64].

Souhrnně lze podle výsledků všech informativních zkoušek vyslovit tyto závěry k problematice oduhličování ocelových odlitků vyrobených odléváním do keramických forem metodou vytavitelného modelu:

a/ Oduhličování probíhá nejintenzivněji u ocelí se středním obsahem uhlíku /okolo $0,5 \% \text{C}/$.

b/ Vliv legujících prvků nelze s informativních zkoušek přímo potvrdit. Mn /v oceli ČSN 13180/ s výjimkou zkoušek odléváním [70] nespásobil žádnou výraznou odchylku od obvyklých hodnot oduhličení, pouze v případě zkoušek tavením ve skořepině zvýšil oduhličení u vzorků po 60 minutách a dále u vzorků odlévaných při lití do skořepin se zvýšeným množstvím reaktivního SiO_2 , a té pravděpodobně vlivem své reakce s SiO_2 . Vliv Cu,

Mo a W, které jsou přítomny ve zkoušených slitinách 17o21 /AK 1/ a VZÚ 6o ve větších množstvích, se neprojevil přímo na oduhličení základní hmoty těchto slitin, ale na způsobu rozložení karbidových eutektik. Podle tepelných poměrů ve formě při lití a tuhnutí se vyloučilo karbidové eutektikum ve vzdálených oblastech od povrchu odlitku s největší pravděpodobností vlivem odměšování v krystalech. U karbidů tohoto charakteru nelze předpokládat jejich rozklad na povrchu odlitku přítomností v nevhodné atmosféře formy.

- c/ Se zvyšováním ličí teploty taveniny se zpočátku zvětšuje i relativní hloubka oduhličení, dosahuje při jisté hodnotě přehřátí maxima a s dalším přehříváním taveniny relativní hloubka oduhličení opět klesá. Ličí teplota, při níž se dosahuje maxima oduhličení není pravděpodobně vůči teplotě likvidu dané oceli konstantní a má tendenci se snižovat se zvyšující se teplotou přehřátí forem, čili souvisí s celou tepelnou bilancí odlité formy. Pokles relativního oduhličení při vysokých ličích teplotách, zejména při jejich kombinaci s vysokými přehřívacími teplotami forem, nelze považovat za jev příznivý, protože dochází pouze k relativnímu zmenšení hloubky oduhličení intenzivnějším okysličováním již oduhličené vrstvy.
- d/ Zvýšení rychlosti ochlazování odlitků se projevuje bez výjimky příznivě na snížení hloubky oduhličení, nejvíce při extrémně rychlých podmínkách ochlazování vzorků, např. z teplot solíu vodou.
- e/ Působení nahuhličujícího prostředku ve výplňové směsi formy lze hodnotit jako způsob, kterým lze zcela oduhličení zabránit - alespoň u zkoušených uhlíkových ocelí a uvedených tvarů a velikostí zkušebních vzorků.
- f/ Zkoušky na odlitcích s odstupňovanými průměry ukazují jednoznačně, že se varůstajícím průměrem odlitku, t.j. s pomalejším chladnutím jednotlivých partií odlitků, varůstá hloubka oduhličení. Vliv omeseného přístupu vzduchu do dutiny odlitku stěnou formy se projevuje spíše poklesem hloubky oduhličení; tento vliv však nelze dobře zobecnit, protože bude závislý zejména na celkové konstrukci odlitku /tvaru, velikosti, členitosti a pod./.
- g/ Ze zkoušených materiálů keramické formy velmi příznivé výsledky ukázala skořepina s prvním obalem na bázi SiC /v obalové směsi i zásypu/, a to pouze za podmínek rychlého chlazení /zkoušky byly odlévány do samonosných skořepin/.

h/ Zvýšení množství reaktivního SiO_2 na lici skořepiny působí spíše nepříznivě, t.j. má tendenci zvyšovat hloubku oduhlišení. V případě delší doby styku skořepiny s taveninou nebo za přítomnosti většího množství manganu v oceli je možno předpokládat i vznik nepříznivé uhlíkové reakce.

j/ Při obvyklých liciích teplotách /u vzorků odlévaných/ a při kratších dobách působení taveniny na skořepinu /při zkouškách tavením ve skořepině/ se neukázal na vzorcích z týchž uhlíkových ocelí výrazný rozdíl v hloubce oduhlišení mezi normální skořepinou a skořepinou se zvýšeným obsahem reaktivního SiO_2 . Proto se v souhlase s teoretickými úvahami dá oprávněně předpokládat, že rozhodujícím zdrojem kyslíku pro oduhličování odlitků z uhlíkových a niskoлегovaných ocelí není chemicky rozložený keramický materiál skořepiny, ale převážně kyslík z ovzduší nebo atmosféry formy.

K problému metodiky zkoušek je možno podle výsledků informativních zkoušek i vlastních zkušeností při přípravě a hodnocení vzorků vyslovit tyto závěry:

- a/ Za nejvhodnější zkušební vzorek lze označit odstupňovaný vzorek, protože ve srovnání s ostatními použitými vzorky má výhodu v získání většího počtu naměřených hodnot z jednoho vzorku, a to v poměrně širokém intervalu poměrných tlouštěk odlitků R od 1 do 5/. Při studiu oduhličování odlitků je zejména tato přednost velmi cenná, dokonce nezbytná. Nevýhodou uspořádání vzorků dle obr. 5.2 je to, že díky jednotlivých válcových částí jsou vzhledem k průměru krátké a nevystihují dostatečně podmínky ochlazování odlitků v závislosti na poměrné tloušťce odlitku R . Přesto však tento odlitek nelze s ohledem na celkovou velikost forem vytvořit podstatně delší. Další nevýhodou vzorků s kruhovým průřezem /dle obr. 5.2/ je jejich obtížné rozřezávání v rovině oxy ; proto byl pro další zkoušky zvolen odstupňovaný vzorek s průřezem obdélníkovým.
- b/ Ostatní odlitky ze seriové výroby /např. dle obr. 5.1/ i válcový odlitek s dutinou /dle obr. 5.3/ usměrňují získání pouze omezeného počtu měřených hodnot a navíc vnášejí do měření a výsledků i své charakteristické tvarové vlivy.
- c/ Odlitky získané vysokofrekvenčním tavením vzorků v keramické skořepině vykazují všechny nedostatky uvedené ad b/ a navíc trpí výsledky zkoušek i značnou nestálostí a nepříznivými podmínkami, protože při intenzivním indukčním ohřevu nelze dobře zajistit definovanou teplotu kovu. Zejména na vnějším obvodu válcového vzorku, t.j. na styku kovu s formou

je velmi obtížné dodržet konstantní, definovanou teplotu taveniny. Kromě toho lze též těžko zvládnout i některé další parametry /např. teplotu přehřátí forem, rychlost chlazení, nauhličující prostředky a pod./.

5.2. Metodika systematických zkoušek.

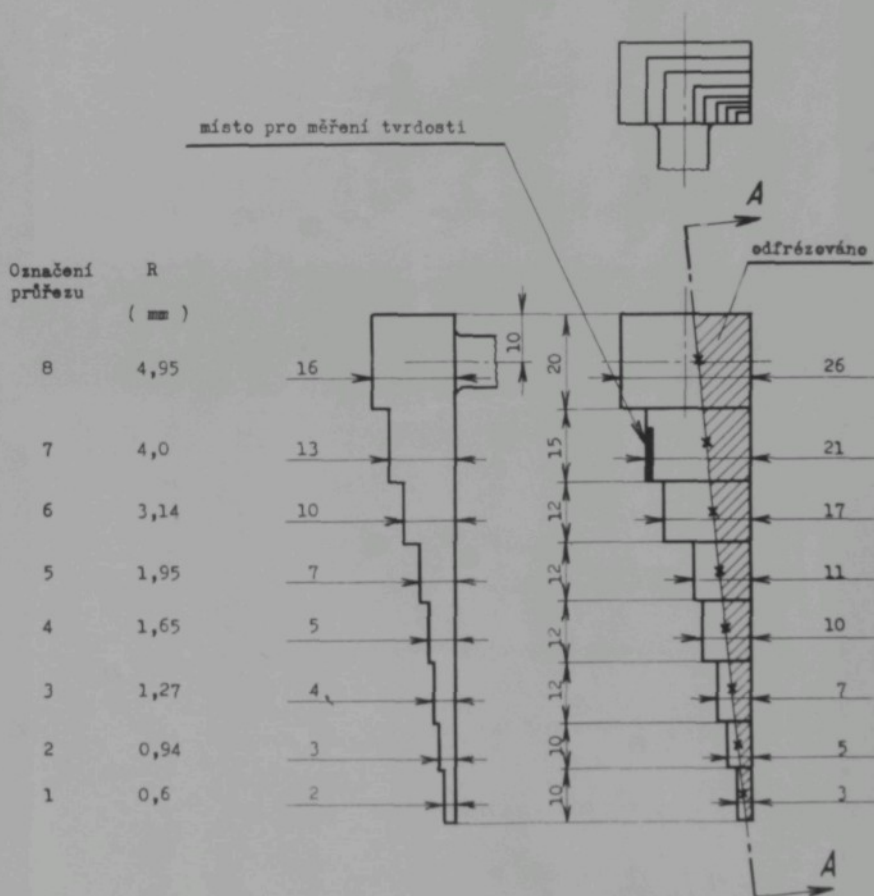
Podle zkušeností z předchozích informativních zkoušek byl pro další systematické zkoušky navržen a použit opět odstupňovaný skušební vzorek, avšak pro usnadnění mechanického opracování odlitků a přípravu metalografických vzorků s průřezem obdélníkovým. Obr. 5.8. ukazuje tvar a velikost skušebního vzorku včetně poměrných tloušťek odlitku /R/ na jednotlivých stupních. Tento typ vzorku je určen výhradně pro zkoušky odléváním.

Uspořádání skušebních vzorků-odlitků na vtokové soustavě bylo při všech systematických zkouškách stejné - viz obr. 5.9. Tato opatření umožnila zajistit při všech provedených zkouškách obdobné tepelné poměry v soustavě odlitek-keramická skořepina a současně postihnout i vliv konstrukce a velikosti formy /keramická skořepina, výplňová směs, kovový rám/. Z tohoto důvodu je možné i výsledky zkoušek provedených při stejném tepelném režimu chlazení forem dobře srovnávat.

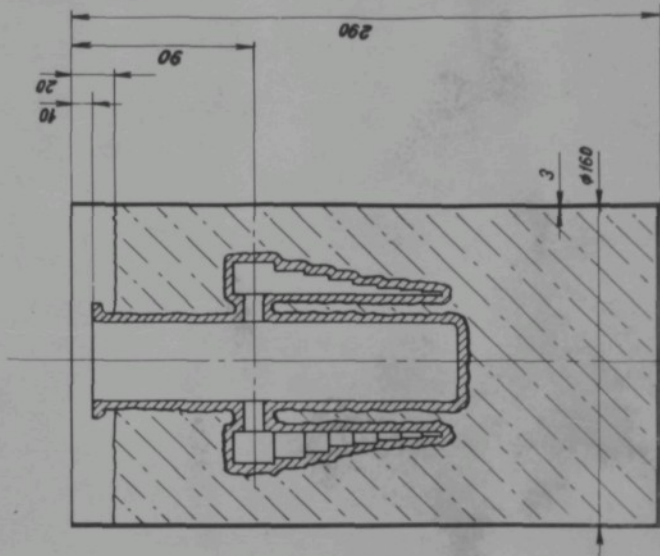
Zkušební keramická skořepiny byly vyrobeny obalovým způsobem, a to jak obvyklým postupem z materiálů na bázi SiO_2 /hydrolyzovaný ethylsilikát, křemenná moučka PF a písek 225/, tak i několika zvláštními postupy s případným použitím jiných materiálů.

Způsob zaformování keramických skořepin byl též ve všech případech stejný, pouze s tím rozdílem, že u zkoušek odlitých v n.p. ZŘR Uherský Brod [77,78] byl používán kovový rám lity z oceli AKU o průměru $\varnothing$ 170 mm a výšce 110 mm, zatím co u ostatních zkoušek odlitých na VŠST byly použity z provozních důvodů /světlé rozměry křibacích pecí/ rámy svařované z 3 mm plechu AKVS o průměru 160 mm a výšce 230 mm. Způsob zaformování keramických skořepin ukazuje obr. 5.10.

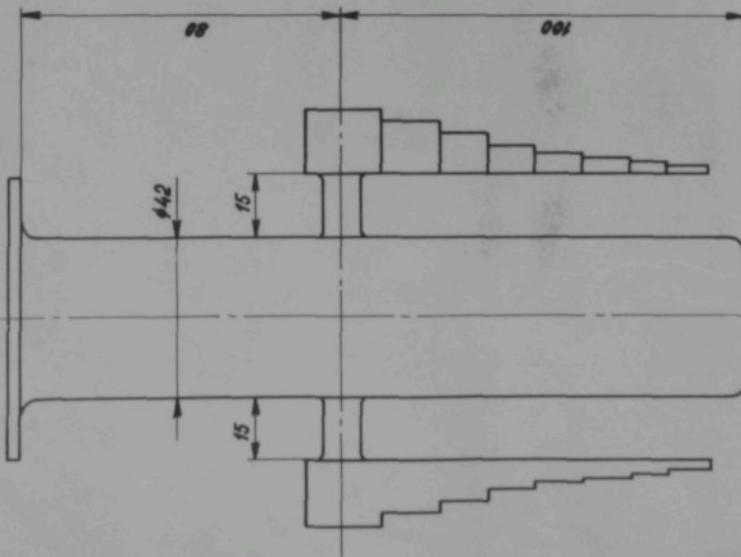
Jako výplňová směs byl používán při většině zkoušek v ZŘR Uherský Brod křemičitý písek z normálního provozu, který podle naší provedených zkoušek obsahoval cca 2 % /váhová-/ kovových sytých ocelí či ohuje a dále neurčité množství více nebo méně rozdrozených sytých keramiky. Sítový rozbor / ϕ ,63- ϕ ,75 mm - 39,3 %; ϕ ,75 - ϕ ,8 mm - 6,7 % a ϕ ,8 - 1 mm - 54 %; střední velikost zrna ϕ ,76 mm/ ukazuje, že jde o jasný až střední druh výplňové směsi. Podle zkušeností z těchto zkoušek byl nadále na VŠST používán hrubý prach křemičitý



Obr. 5.8 Odstupňovanýkušební odlitek s obdélňíkovým průřezem



Obr. 5.10 Způsob zařazování keramických skofepin



Obr. 5.9 Uspořádání kúšebních odlitků na vtokové soustavě

písek /velikost zrna 2 - 6 mm/ bez zbytků oceli, okuje a zbytků keramiky.

Syrové keramické skořepiny /vyvařeny ve vodě, usušeny při normální teplotě minimálně 24 hodin/ byly uvedeným způsobem zaformovány a před odlitím vypáleny. Režim vypalování byl opět ve všech případech stejný. Formy byly vkládány do peci při teplotě 600°C , načež po vyrovnání teplot v peci /30-45 min/ byly ohřívány až na teplotu $900 - 920^{\circ}\text{C}$ /rychlostí cca $150^{\circ}\text{C}/\text{hod}$ / a při této teplotě šifvány cca 2 až 2,5 hod. Většina forem byla odlévána při této předehřívací teplotě, pouze některé formy při nižší /např. 600°C /. Pokud byly formy odlévány při nižších teplotách než 900°C , byly na vhodné předehřívací teploty ochlazeny v peci, t.j. rychlostí cca $50 - 80^{\circ}\text{C}/\text{hod}$.

Odlévání oceli se tavilo v indukčních středofrekvenčních pecích s kyselinou vysádkou / v ŽŘR - kelímek o obsahu 40 kg, na VŠST kelímek o obsahu 18 kg oceli/ a byla normálně desoxydována ferossilicem, feromanganem a hliníkem. V ŽŘR Uherský Brod byly formy odlévány z pánve, na VŠST přímo z laboratorní pece, a to vždy sada 6 forem /váha celé vsázky cca 13-14 kg/. Lící teplota byla kontrolována optickým pyrometrem; v této práci dále uvedené hodnoty jsou již korigovány.

Formy po odlití chladly na studeném pískovém loži na klidném vzduchu při normální teplotě, a to buď až na normální teplotu /po dobu cca 12-15 hod./ nebo byly pro zjištění vlivu zrychleného chlazení některé odlitky /většinou vtokové soustavy v naporušených skořepinových formách/ ještě žhavé vyjímány po kratší době 6 min, 15 min., 30 min., atd/ z ráma a výplňové směsi a ochlazovány opět na klidném vzduchu.

Po vyhlednutí podle předem stanoveného režimu byly vzorky zbaveny oklepáním keramické skořepiny a hodnocen vizuálně vzhled povrchu vtokového kůlu a zkušebních odlitků, vzhled povrchu keramické skořepiny na lici vtoku a zkušebních odlitků a hodnocena snadnost odstranění keramiky z odlitku.

Hloubka oduhlíčení se vyhodnocovala na odstupňovaném vzorku metalograficky na ženu, označeném na obr. 5.8 A-A; bez zkušebním odlitkem, t.j. studované plocha metalografického výbrusu, prochází přibližně středem "výšek" na jednotlivých stupních vzorku. Hloubka oduhlíčení byla měřena po obou stranách vzorku, přičemž měření na t.zv. "rovné" straně - přivrácené ke vtokovému kůlu - byla považována pouze za kontrolní a nejsou v této zprávě uváděna. Podle vlastních měření je hloubka oduhlíčení na každém 10 až 12 mm dlouhém stupni stálá v pásmu ± 3 mm kolem středu podélné hrany /viz.obr.5.11/.

Na přechodu každého stupně ke stupni o větší či menší tloušťce jsou poměry oduhličení zakresleny změnou průřezu - při přechodu k menší tloušťce hloubky oduhličení přibývá a v koutu přechodu k větší tloušťce hloubky oduhličení poněkud ubývá.

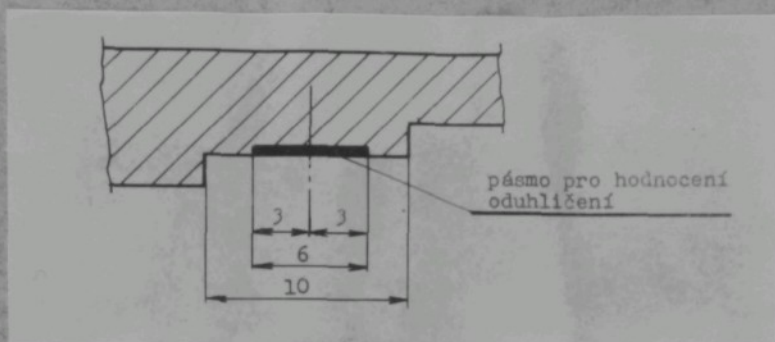
Přestože délky jednotlivých stupňů jsou vůči průřezu poměrně malé vzhledem k fyzikálnímu významu a definici poměrné tloušťky odlitku R , vy-
stihují i za uvedených poměrů celkem dobře rozdíly dané průřezem. Hloubka oduhličení je ve středním pásmu každého stupně v dostatečně šíři konstantní /viz. obr. 5.11/ a umožňuje spolehlivé měření metalografickým způsobem.

Vtoková soustava a umístění zkušebních odlitků dle obr. 5.9 bylo zá-
měrně navrženo tak, aby se podmínky chlazení odlitků co nejvíce blížily
obvyklým podmínkám provozním. Také celková délka odstupňovaného odlitku
/103 mm/ je nutno považovat za maximální pro dané velikosti forem, protože
v případě větší délky by mohly být hlavně tenké průřezy ovlivněny již znač-
ně rozdílnou polohou těchto míst ve formě.

Vlastní vyhodnocení hloubky oduhličení se provádělo obdobně jako
při informativních zkouškách ve smyslu normy ČSN 420496, t.j. měřením
hloubky celkového oduhličení /částečné + úplné/ a hloubky úplného oduhličení
na metalografických vzorcích naleptaných nitalem. Podle ČSN 420496 je úplné
oduhličení vrstva na povrchu odlitku tvořená pouze feritem. Částečné oduhli-
čení je vrstva tvořená feritem a perlitem částečně ochuzená o uhlík; vysky-
tuje-li se oblast úplného oduhličení, je oblast částečného oduhličení přechod-
nou oblastí od struktury feritu k základní struktuře kovu [41].

Způsob měření hloubky oduhličení podle ČSN je ovšem zaměřen na kontro-
lu hloubky oduhličení hotových výrobků a zahrnuje proto pouze oduhličení
výsledné bez úvahy té části oduhličené vrstvy, která se event. zokujila a
byla jako okuj z výrobku odstraněna. V tom smyslu je tedy měření dle ČSN,
které bylo převzato jako metoda i v této práci, měřením relativní hloubky
oduhličení, protože skutečnou absolutní hloubku oduhličení, která by vyja-
dřovala hloubku celé oduhličené vrstvy bez okujení, na odlitcích fakticky
ani nepřímě měřit nemůžeme. Nelze totiž analogicky korozním zkouškám [9]
určit přesně tloušťku okuje a z toho množství zoxydovaného kovu - u odlitků
okuj často zcela nebo z části odpadne nebo ulpí na formě. Příklad určování
hloubky oduhličené vrstvy na vlastních odlitcích znázorňuje obr. 5.12.

Ve srovnání s praxí a metodikou informativních zkoušek se způsoby sprá-
cování zkoušek systematických ukázal po všech stránkách výhodnější a umožnil
mnohem přesnější definovat zkušební podmínky. Při některých zkouškách bylo



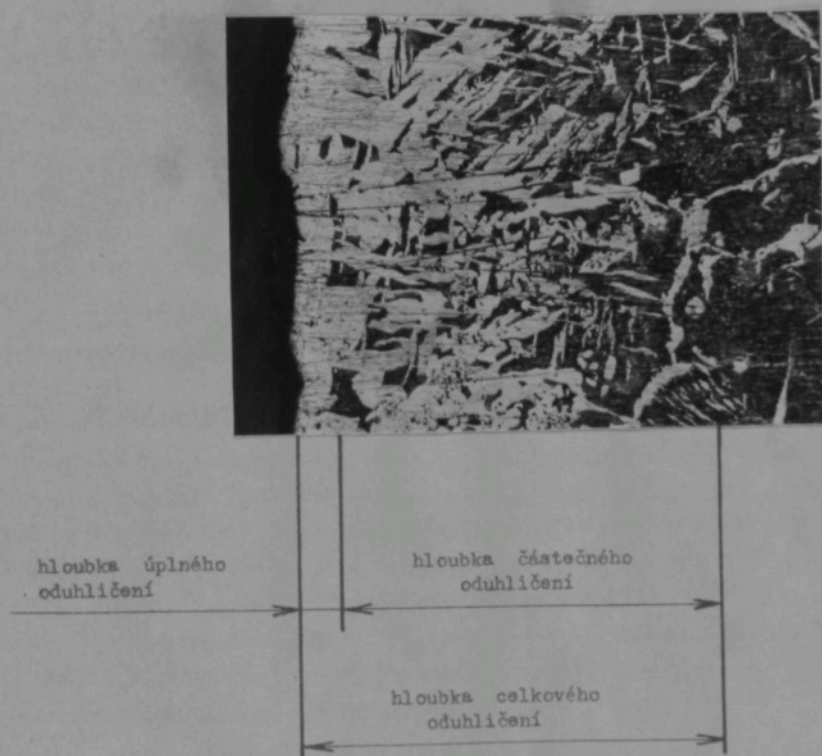
Obr. 5.11

také výhodně využito té možnosti, že každýkušební vzorek na téže vtokové soustavě mohl být opatřen jiným druhem keramiky; ocelá soustava keramické skořepiny byla odlita potom najednou a tubla i ohladla za přesně stejných podmínek. Význam tohoto opatření tkví v tom, že případné rozdíly v hloubce oduhličení na obou vzorcích přímo ukazovaly na vliv obou zkoušených keramických materiálů nebo způsobu přípravy skořepiny. Výhodou tohoto způsobu přípravy skořepin bylo získání dvojnásobného množství vzorků z jedné tavby, a to včetně kontrolních a srovnávacích odlitek.

5.3. Přehled studovaných parametrů ovlivňujících oduhličení přesných ocelových odlitek a výsledky vlastních zkoušek.

V průběhu systematických zkoušek byly studovány téměř všechny důležité vlivy různých činitelů a parametrů výroby přesných ocelových odlitek - literárně popsane nebo odvozené na základě teoretického rozboru /kap.4/ - vždy za stejných tepelných poměrů v soustavě odlitek-forma a při použití oceli téhož základního složení.

Jak bylo již ukázáno dříve - v obdobných případech výzkumů v oboru odlévání do pískových forem - bývají právě neuplně definované nebo rozdílné podmínky zkoušek jedním z hlavních zdrojů případných rozdílů ve výsledcích a sporů o skutečné tendence nebo zákonitosti. Proto pro systematické zkoušky byla zásadně používána jedna standardní soustava formy /viz.obr.5.10/ /keram.skořepina, výplňová směs a rám/, která se plnila standardním množstvím taveniny /1,6 - 1,7 kg oceli/. Pro většinu zkoušek s výjimkou studia vlivu



Obr. 5.12 Způsob hodnocení oduhličení podle ČSN 420496

teploty taveniny a předehřívací teploty forem, byly i tyto teploty při všech zkouškách konstantní.

Z výsledků informativních zkoušek /viz. obr. 5.4.a,b./ i teoretického rozboru vyplynulo, že nejcitlivějším materiálem pro posuzování rýaných vlivů na oduhličování bude uhlíková ocel se středním obsahem uhlíku cca 0,5 - 0,6 % C /kap. 4.3.1/. Aby byl vyloučen event. vliv primární krystalisace δ -železa u ocelí s obsahem ^{uhlíku} menším než 0,5 % C, bylo rozhodnuto použít pro zkoušky materiál s vyšším obsahem uhlíku, t.j. s 0,6 % C. V souladu se stávající praxí v tuzemských slévárnách přesného lití, byly vzhledem k náročnosti těchto zkoušek přetavovány tvářené polotovary z oceli ČSN 12060. Veškeré výsledky dále uvedené se přímě týkají také pouze této materiálové skupiny, t.j. uhlíkových ocelí se středním obsahem uhlíku, které bývají nejčastěji pro strojírenské účely žádány.

Popis a výsledky vlastních zkoušek uspořádáme pro lepší přehled jako výsledky literárního průzkumu ve smyslu tab. 3.1. a kapitoly 3.1.

5.3.1 Vliv složení materiálu odlitku

Pro studium vlivu složení materiálu odlitku byly pro zkoušky použity pouze normálně vyrobené keramické formy /hydrolyzovaný ethylsilikát + křemenná moučka FF, křemičitý písek T2S/, připravné pro lití normálním způsobem a předehřáté na teplotu 900°C. Míra teplota taveniny byla konstantní 1600°C /bez rozdílu složení/, protože při této teplotě se dosahuje /dle kap. 5.3.4/ maximálního relativního oduhličování. Byly tedy jak z hlediska obsahu uhlíku, tak i parametrů lití zvoleny nejnepříznivější podmínky, resp. takové podmínky, aby vzniklo maximální relativní oduhličování.

Z nejčastěji používaných přísadových prvků byl při zkouškách studován vliv Si, Mn a Cr. Studium vlivu Si a Mn bylo zařazeno záměrně proto, že jde o běžné doprovodné prvky v ocelích a pouze ve větších obsahích jsou posuzovány jako prvky přísadové. Současně tím měl být ověřen i rozdílný vliv obou prvků na aktivitu uhlíku v oceli a tudíž i vliv na oduhličování odlitků ve stejném smyslu, jak je popisován pro ohřev ocelí tvářených [43].

Z karbidotvorných prvků byl vybrán dále pouze Cr, který bývá jednou z nejčastějších přísad nízké- a středně-legovaných ocelí, zatímco ostatní karbidotvorné prvky /W, Mo, V/ bývají spíše součástí výše-legovaných nástrojových ocelí. Vliv Ni nebo Co nebyl úmyslně sledován, protože již z jejich vlastností /prvky nekarbidotvorné/ lze usuzovat na případný zhoršující vliv

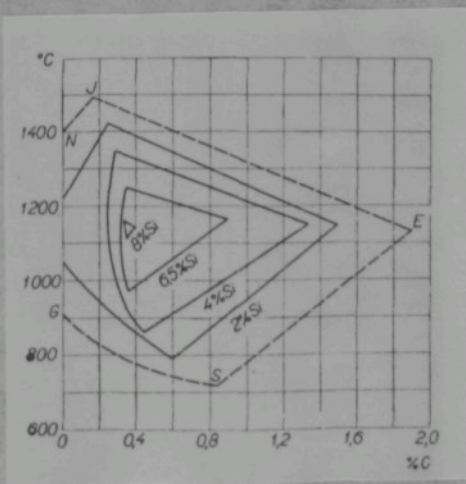
na oduhlňování /srovnej s obr. 4.3/.

Působení křemíku v oceli v rozsahu od 0,35 do 2,05 % Si je patrné z obr. 5.13. V rozsahu používaných aložení v obvyklých konstrukčních ocelích pro odlitky, kde bývá doprovodným prvkem v množství od 0,25 do 0,5 % Si /vyjíměčně do 0,7 % Si/, nevykazuje Si na hloubku oduhlňování prakticky žádný vliv, a to až do obsahu 0,9 - 1,0 % Si. Tento závěr plně souhlasí se známým vlivem Si na aktivitu uhlíku, t.j. buď prakticky oduhlňování neovlivňuje, nebo může zvýšením aktivity uhlíku spíše oduhlňování zvyšovat [52]. Zdácnlivě protichůdná tendence, kterou ukazuje obr. 5.13 v rozsahu 1 - 2,05 % Si tkví pravděpodobně ve vlastním metodu metalografického hodnocení, protože posuvem eutektoidního bodu S v rovnovážném diagramu Fe-C-Si doleva při vyšších obsasích křemíku se výrazně změnila strukturální poměry u odlévané oceli a zkreslí výsledky hodnocení obsahu uhlíku. Jak ukazuje obr. 5.14, posune se bod S při obsahu 2 % Si v oceli k hodnotě 0,6 % C [13], což znamená, že již při tomto obsahu uhlíku budeme nacházet ve struktuře pouze perlit.

Vzhledem k tomu, že oduhlňování povrchu oceli je děj difusní, lze zdánlivý pokles oduhlňování v oblasti od 1 do 2,05 % Si principiálně vysvětlit, bude však nutno tento výklad přesněji ověřit chemickou mikroanalýsou.

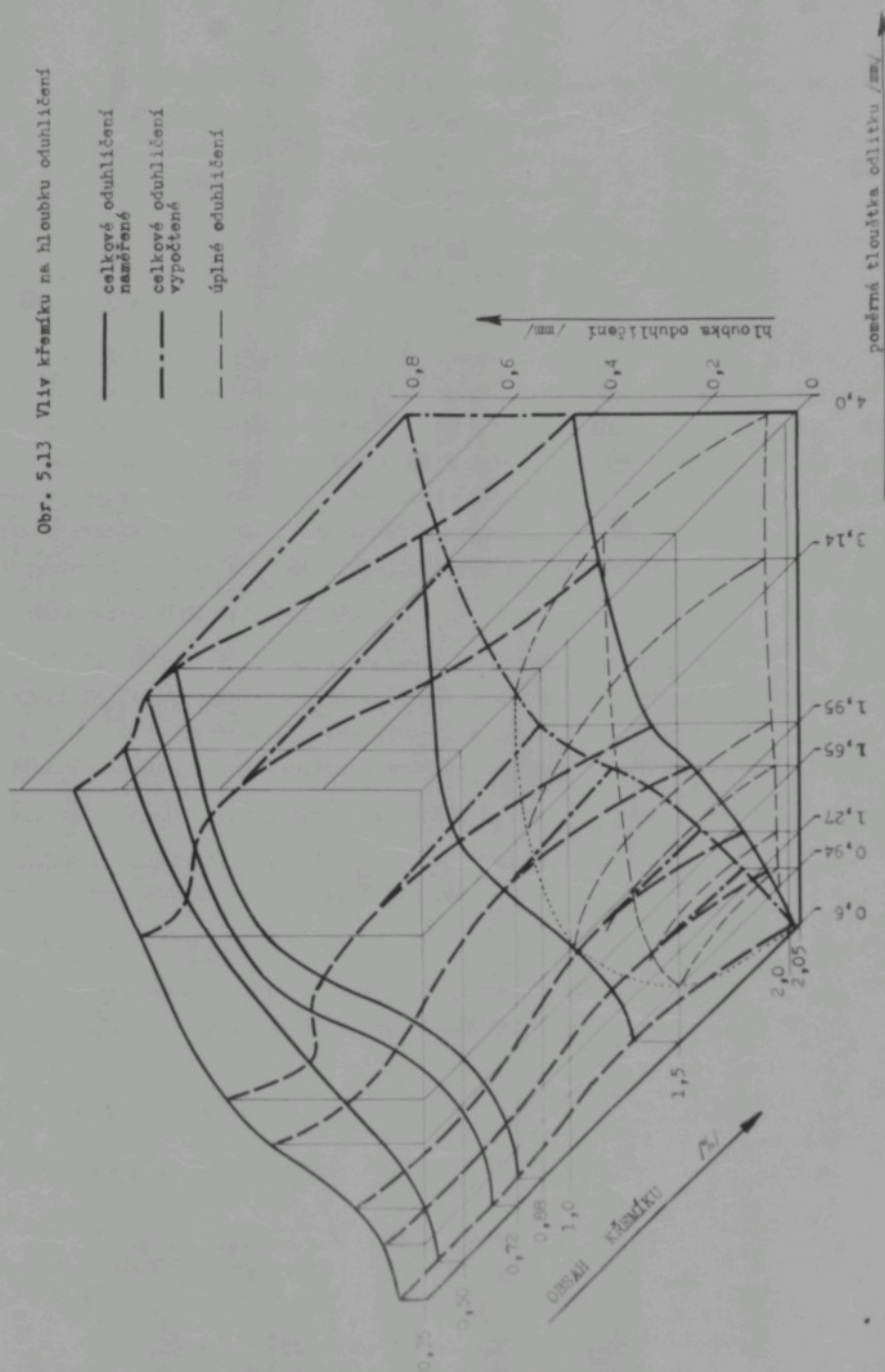
Závislost koncentrace uhlíku na vzdálenosti od povrchu odlitky směrem dovnitř, můžeme vyjádřit v obecné kritériální podobě rovnací [65]

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = \frac{2}{\pi} \cdot e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \quad /5.1/$$



Obr. 5.14

Obr. 5.13 Vliv křivosti na hloubku oduhlíčení



- kde C - koncentrace difundující látky ve vzdálenosti x od povrchu za dobu t
 C_0 - výchozí koncentrace difundující látky
 C_s - koncentrace difundující látky na povrchu
 D - difusní koeficient uhlíku v oceli $/\text{cm}^2/\text{s}/$

Pro zkoušenou ocel s 0,6 % C a za předpokladu, že na povrchu odlitku bude právě čistý ferit, bude $C_s = 0$, $C_0 = 0,6$ % C a C bude nabývat hodnot od 0 do 0,6 % C.

Závislost podle rovnice 5.1. je graficky naznažena na obr. 5.15 v uvedené kritériální podobě-obě veličiny na osách jsou bezrozměrné. Pro výklad našeho problému zjednodušíme výraz $\frac{x}{\sqrt{D_1 t}}$ v tom smyslu, že pro srovnávání od-uhlíčení odlitků, které chladily stejnou dobu a stejným režimem, budeme považovat dobu t za konstantní. Za tohoto předpokladu se však bude pro různá D /podle obsahu Si/ měnit pouze měřítko na vodorovné ose, avšak hodnota poměrné koncentrace $\frac{C_s - C}{C_s - C_0}$, odpovídající určitým numerickým hodnotám $\frac{x}{\sqrt{D_1 t}}$ bude ve všech případech vždy stejná.

Uvažujme nyní ocel obvyklého složení /např. s 0,35 % Si/, u které bude difusní koeficient uhlíku D_1 , a ocel s 2 % Si, která se sníží difusní koeficient uhlíku na hodnotu D_2 . Jestliže bude koeficient D_1 jednotkový $/D_1 = 1/$ a doba $t = \text{konst.}$, pak numerické hodnoty $\frac{x}{\sqrt{D_1 t}}$ představují současně i měřítko vzdálenosti x od povrchu /stupnice k_1 , $x = \frac{x}{\sqrt{D_1 t}} /$. V případě oceli s vyšším obsahem Si, u které je koef. $D_2 < D_1$, v poměru $\frac{D_2}{D_1} = a < 1$, bude pro stejnou hodnotu poměrné koncentrace

$$\frac{x_1}{\sqrt{D_2 t}} = \frac{x_2}{\sqrt{D_1 t}} \rightarrow x_1 \neq x_2 \quad /5.2/$$

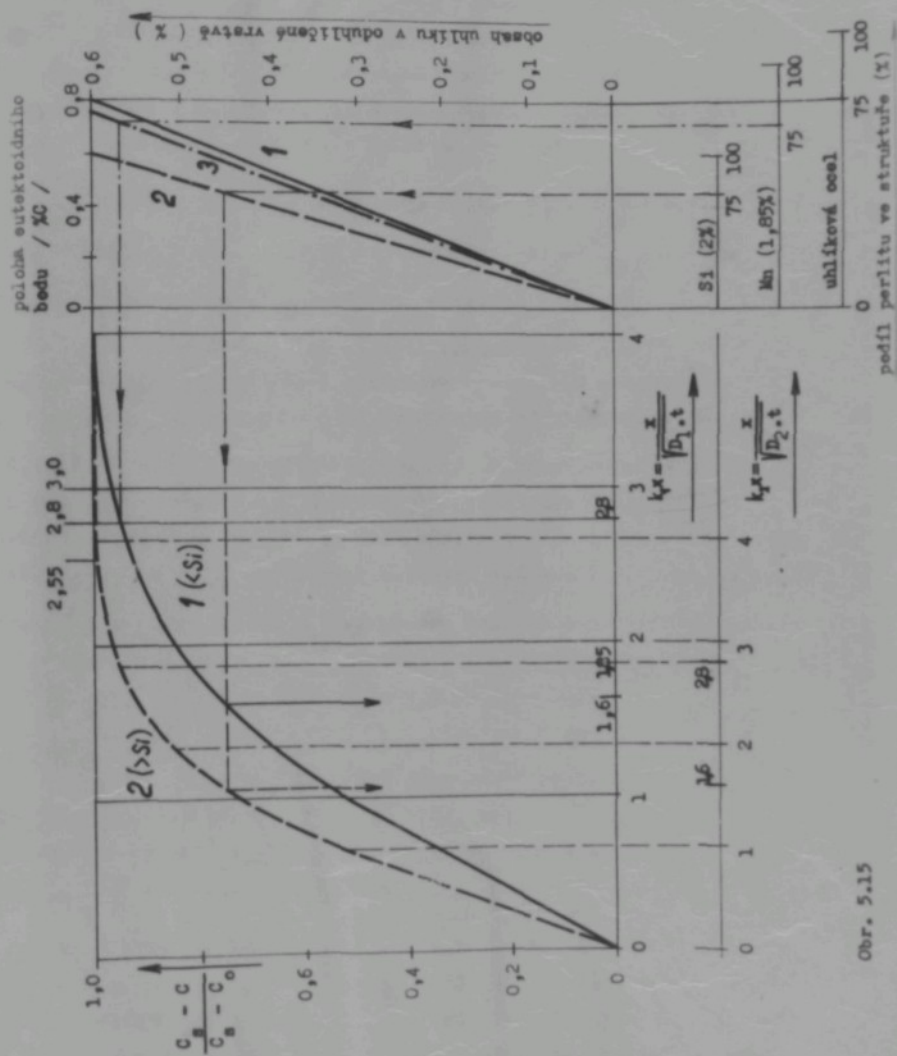
Pekud budeme chtít zachovat měřítko vzdálenosti x /stupnice k_1 , $x/$, pak musíme změnit měřítko veličiny $\frac{x}{\sqrt{D_2 t}}$. Ze rovnice 5.2 dosadíme za D_2

$$\frac{x}{\sqrt{D_2 t}} = \frac{x}{\sqrt{a D_1 t}} \neq \frac{x}{\sqrt{D_1 t}} \quad /5.3/$$

a vypočteme poměr obou hodnot

$$\frac{\frac{x}{\sqrt{D_1 t}}}{\frac{x}{\sqrt{D_2 t}}} = \frac{x \cdot \sqrt{D_2 t}}{x \cdot \sqrt{D_1 t}} = \frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{D_1}} = \frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \underline{k_2 = k_1 \sqrt{a}} \quad /5.4/$$

Zachováme-li kritériální vyjádření závislosti obsahu uhlíku na vzdálenosti x od povrchu při stejné době difuze t , pak se v grafickém vyjádření budou polohy křivek měnit pouze v závislosti na hodnotách difusního koeficientu.



Obt. 5.15

Pro náš případ jsou schematicky (D_1/D_2 není známo numericky) zachyceny poměry pro D_1 a D_2 na obr. 5.15, ze kterého vyplývá, že s klesající hodnotou difusního koeficientu D klesá hloubka oduhlišení.

V případě křemíku, který posouvá eutektoidní bod k menším obsahům uhlíku, bude se však při metalografickém posuzování obsahu uhlíku předchozí objektivní fyzikální působení sníženého difusního koeficientu dále zdánlivě zesilovat. Tato skutečnost osvětluje obr. 5.15, kde v jeho pravé části je na vodorovnou osu vyznačeno měřítko obsahu uhlíku pro ocel s výchozím základním složením 0,6 % C. V případě oceli s nižším obsahem Si /křivka 1/ se s tímto obsahem ztotožňuje dobře hodnota $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}} = 4$ /odpovídá jí

$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = 0,9953/$, avšak v praxi se obvykle posuzuje za hranici pro určení hloubky oduhlišení /nebo naopak pro posouzení hloubky cementované vrstvy/

hodnota $\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = 0,93 - 0,96$, což odpovídá hodnotám $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}}$ v rozmezí

2,55 až 3. Vzhledem k tomu, že měřítko hodnot $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}}$ pro případ oceli 1

/s nižším obsahem Si/ souhlasí numericky s měřítkem pro vzdálenost $k_1 x$, budeme uvažovat, že pro tuto ocel je hloubka oduhlišení a tedy i $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}}$

cca 2,8. Pro ocel 2 /s vyšším obsahem Si/, u které má eutektoidní bod obsah 0,6 % C a představuje tudíž strukturálně ocel eutektoidního složení, bude závislost koncentrace uhlíku na vzdálenosti x dána křivkou 2 s měřítkem hodnot $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}}$. U této oceli však hodnota $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}} = 2,8$, jakožto hranice oduhlišení, bude odpovídat v našem schématu hodnotě cca 1,85 na ose vzdáleností $k_1 x$. Z toho vyplývá, že se tedy vlivem zmenšení difusního koeficientu zmenšila i hloubka oduhlišení z hodnoty $x_1 = 2,8$ na $x_2 = 1,85$.

Budeme-li však u obou ocelí posuzovat obsah uhlíku metalograficky, t.j. v obou případech hranici oduhlišení jako místo se 75 % perlitu /jak odpovídá poměrům v soustavě Fe-Fe₃C pro 0,6 % C/, pak v případě oceli 1 reprezentuje tato hodnota skutečně 0,6 % C, ale v případě oceli 2 pouze 0,45 % C /viz.

obr. 5.15/, což odpovídá koncentraci $\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = 0,75$ a $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}} = 1,6$.

Protože hodnoty $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}}$ v našem schématu jsou měřítkem vzdáleností x od povrchu, můžeme přímo v kritériálních hodnotách srovnávat různé hodnoty a určovat z nich poměry vzdáleností $k_1 x$. Jestliže tedy skutečnou hranici oduhlišení je hodnota $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}} = 2,8$ /a to i pro analytické určení obsahu C/ a zdánlivou hranici podle metalografického určení hodnota $\frac{x}{\sqrt{D_2 \cdot t}} = 1,6$, pak je mitno metalograficky naměřená /zdánlivá/ hloubka oduhlišení /uvedená v obr. 5.13/

vyndsobit poměrem $2,8/1,6$, t.j. hodnotou $1,75$.

Tyto přepočtené hodnoty jsou pro ocel s $2,05\%$ Si zakresleny /čarovanou čarou/ v obr. 5.13a dobře navazují na hloubky odúhlišení u ocelí s nižšími obsahy Si, kde se vliv posuvu eutektoidního bodu významně neprojevuje. Z diagramu je současně vidět, že křivky pro ocel s $0,88$ a $2,05\%$ Si jsou nápadně shodné tvarově i co do absolutních hodnot, z čehož by vyplývalo, že Si na odúhlišování v celém zkoušeném rozsahu prakticky nepůsobí. Tento závěr není v rozporu se skutečností, že výsledné odúhlišení bude na jinak stejných teplotních a časových podmínkách dáno dvěma protichůdně působícími tendencemi při zvyšování obsahu křemíku v oceli:

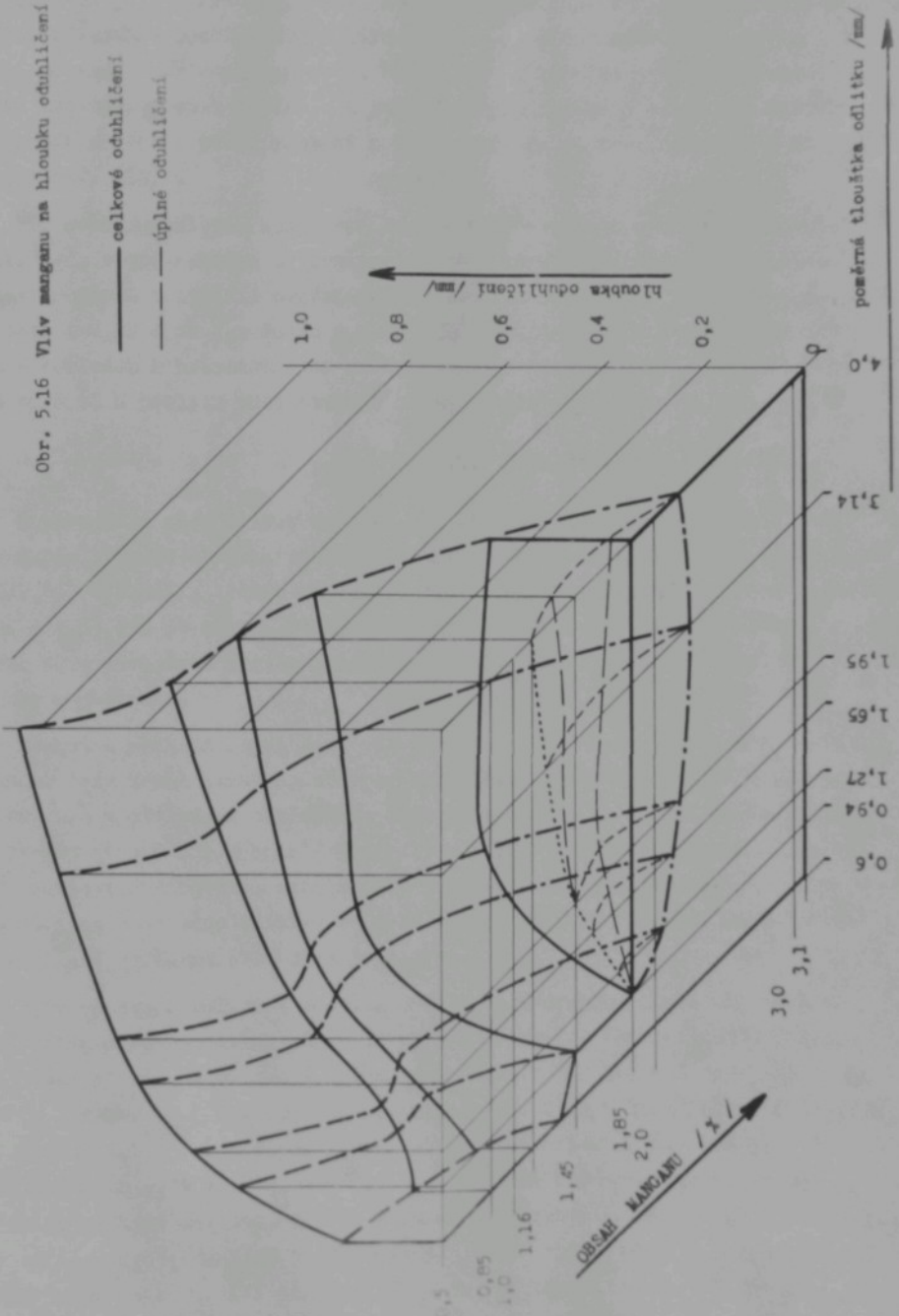
- a/ Zvyšování aktivity uhlíku, které působí ve směru zvětšování hloubky odúhlišení a určuje vliv Si na průběh chemických reakcí.
- b/ Snižování difusního koeficientu, který působí naopak ve směru zmenšování odúhlišení a určuje vliv Si na fyzikální děje, které ovlivňují průběh reakcí chemických. Snižování difusního koeficientu uhlíku, t.j. intenzivnější brzdění jeho migrace k povrchu odlitku se projevuje též růstem hloubky úplného odúhlišení při vyšších obsahích Si /viz. obr. 5.13/.

Tyto teoretické úvahy je však nutno ověřit jednak chemickou mikroanalýzou, jednak přesnější výpočtem na základě reálných hodnot difusních koeficientů, hodnot obsahu uhlíku eutektoidního bodu a hodnot aktivit uhlíku při reálných obsahích křemíku v rozsahu 0 až 2% Si.

Z tohoto idealizovaného schématu, ve kterém se vůbec neuvažovala změna teploty a doby je vidět značná složitost řešení problému nejen z hlediska rovnovážných poměrů, ale zejména z hlediska kinetiky reakcí. U odlitků jsou pak navíc tyto poměry dále stíženy ještě změnou teploty v závislosti na čase, a to rozdílně v různých průřezích a tvarech odlitků.

Mangan /sledován v rozsahu $0,5 - 3,1\%$ Mn/, který se chová v oceli již jako prvek karbidotvorný a snižuje aktivitu uhlíku v oceli /viz. obr. 4.3/, vykazuje právě při obvyklých obsahích v litých ocelích /od $0,5$ do $1,5\%$ / nápadný pokles hloubky odúhlišení /viz. obr. 5.16/. Přidávky většího množství manganu, zejména v případech přesného lité velmi tenkých průřezů nejsou vhodné, protože značně hrubne struktura odlitku, materiál se stává křehčím, při zvýšené rychlosti chlazení odlitků se začíná tvořit struktura bainitická a na povrchu odlitku dokonce martensitická. Z toho vyplývá i více nebo méně zhoršená obrobitelnost takových odlitků. Za maximální obsah Mn lze proto považovat obsahy kolem $1,0 - 1,2\%$ Mn u uhlíkových nebo níkelovaných ocelí pro přesné lité.

Obr. 5.16 Vliv manganu na hloubku oduhlíčení



Obdobně jako u křemíku, můžeme i u manganu sledovat vliv změny aktivity uhlíku, difusního koeficientu uhlíku i posuv eutektoidního bodu, avšak v porovnání jiné kombinaci tendencí. Na rozdíl od křemíku mangan aktivitu uhlíku zmenšuje, avšak shodně - i když v jiných poměrech - snižuje difusní koeficient uhlíku a mírně posouvá eutektoidní bod doleva /při 2,5 % Mn na 0,72 % C/ [13].

Při metalografickém hodnocení musíme tedy uvažovat pro určení hloubek oduhličení, které nebudou ovlivněny vzhledem struktury, tyto poměry: Analogicky poměrům u křemíku uvažujeme jako hranici oduhličení hodnotu $\frac{x}{\sqrt{D_3 \cdot t}} = 2,0$. Pro ocel s 1,85 % Mn /uvedenou v obr. 5.16/ odhadneme posuv eutektoidního bodu - vzhledem k hodnotám výše uvedeným podle JAREŠE [13] - na 0,75 % C, čímž bude 75 % perlitu představovat obsah uhlíku cca 0,57 % C, t.j.

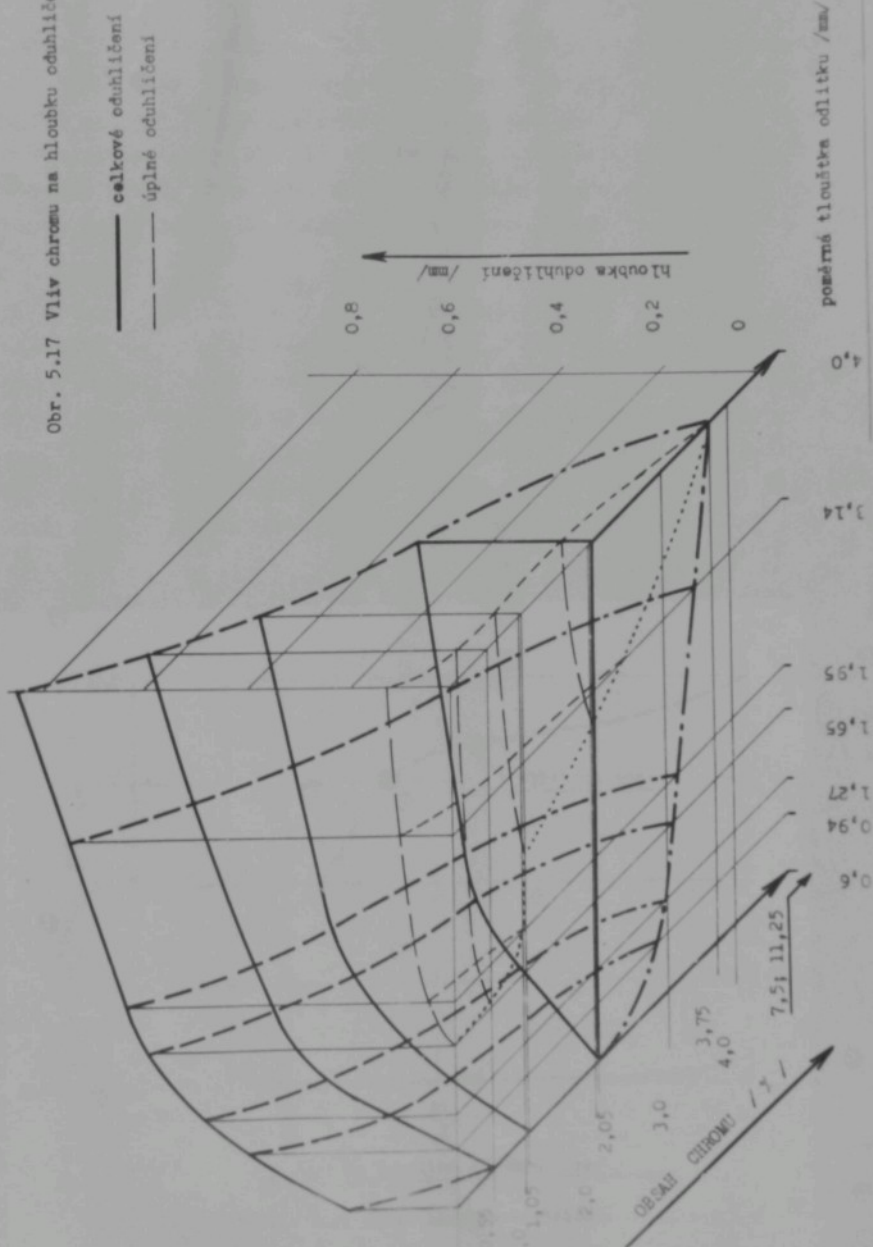
$$\frac{C_s - C_0}{C_s - C_e} = 0,94 \quad \text{a} \quad \frac{x}{\sqrt{D_3 \cdot t}} = 2,65 \quad \text{/viz. obr. 5.15, příčka 3/}$$

Z porovnání obou hodnot vyplývá, že vlivem posuvu eutektoidního bodu bude nutno přepočítat metalograficky naměřené hodnoty vynásobením číslem $1,04 / 2,8 / 2,65 = 1,041$; tento násobitel však představuje rozdíl v obou hodnotách pouze o 4 %, což je chyba, kterou lze zahrnout do celkové chyby měření. Proto můžeme také považovat naměřené hodnoty v obr. 5.16 za hodnoty relativní hloubky oduhličení.

Významné snížení oduhličení při zvyšujícím se obsahu manganu v oceli je možno tedy zcela jednoznačně vysvětlit nejen příznivým snížením aktivity uhlíku, ale i příznivým snížením difusního koeficientu uhlíku. Na rozdíl od křemíku působí oba významní činitelé v jednom směru a vzájemně se podporují. Snížování difusního koeficientu uhlíku, t.j. intenzivnější brzdění jeho migrace k povrchu odlitku se projevuje i na růstu hloubky úplného oduhličení při zvýšeném obsahu Mn /viz. obr. 5.16/.

Vliv chromu sledován v rozsahu 0 - 11,25 % Cr/ je ve své podstatě obdobný vlivu manganu, avšak působení chromu je značně intenzivnější vlivem jeho větší afinity k uhlíku a mnohem intenzivnějšího brzdění difuze uhlíku [13]. /viz. obr. 5.17/. V rozsahu obvyklých obsahů Cr v konstrukčních ocelích, t.j. cca do 2,0 % Cr, snižuje prudce hloubku oduhličení, při obsahu 2 % přibližně o 60 - 70 %. Zvětšování obsahu chromu nad obvyklou mez vanikají potíže se vznikem martensitu nebo bainitu ve struktuře odlitků hlavně v tenkých průřezích, což značně stěhuje jejich další zpracování. I podle našich výsledků lze za maximálně použitelný obsah volit cca 1,0 až 2 % Cr, kdy v celém průřezu odlitku vzniká ještě velmi jemná perlitická struktura. U obsahu

Obr. 5.17 Vliv chrozu na hloubku odúhličení



Cr 3,75; 7,5 a 11,25 % nebylo již možno ze względu struktury oduhličení vyhodnotit.

Mimo tyto zkoušky působení jednotlivých prvků na průběh oduhličování ocelí s 0,6 % C bylo ověřeno též jedno z možných praktických využití slitinových prvků v kombinaci. Podle výsledků zkoušek s různým obsahem Mn a Cr bylo zvoleno takové složení oceli, které odpovídalo optimálním obsahům uvedených prvků, avšak tak, aby při obvyklém chlazení odlitků ve formách nedocházelo ještě ke vzniku rozpadových struktur austenitu:

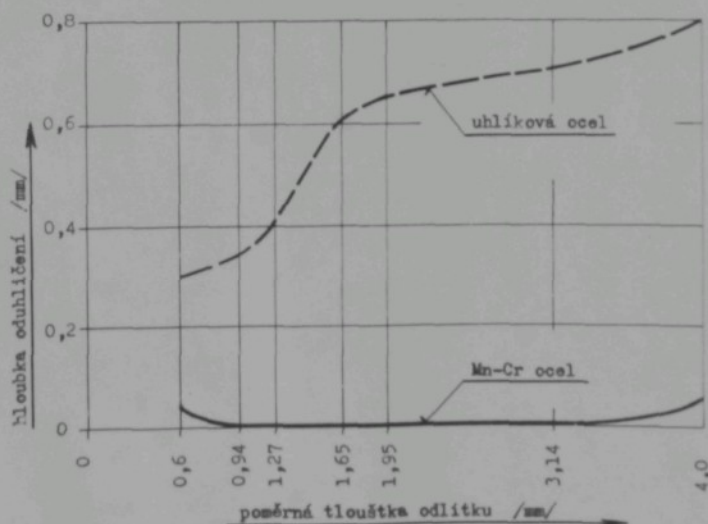
C = 0,6 %

Mn = 1,2 - 1,4 %

Si = 0,5 - 0,7 %

Cr = 1,0 - 1,2 %

Tato ocel byla za podmínek obvyklých při předcházejících zkouškách odlita do normálních SiO_2 forem /předehřátí forem $900^\circ C$, lití teplota $1600^\circ C$, doba chlazení 15 hod. ve formě na teplotu $20^\circ C$ /. Výsledky naměřené hloubky oduhličení jsou uvedeny na obr. 5.18, na němž je vidět, že pouhým legováním, t.j. odléváním ocelí nízkolegovaných místo ocelí uhlíkové s téměř obsahem uhlíku /0,6 % C/, bylo dosaženo velmi dobrého úspěchu v zábraně oduhličení.



Obr. 5.18 Vliv 1,2% Mn a 1,0% Cr na hloubku oduhličení oceli s 0,6 % C

V případě, že byly skořepiny s odlitky z této oceli ochlazeny rychleji /doba setrvání skořepiny ve formě 6 min a 15 min. po odlití, potom ochlazovány volně na vzduchu/, došlo k přeměně austenitu na martensit a bainit, podstatnému zvýšení tvrdosti a snížení obrobitelnosti. Hloubku oduhlíčení nebylo možno opět ze vzhladu struktury vyhodnotit.

5.3.2 Vliv materiálu formy.

Pod pojmem "materiál formy" byly ve smyslu předcházejících kapitol studovány v případě odlévání metodou vytavitelného modelu celkem 3 různé druhy materiálu - keramická skořepina, výplňová směs a kovový rám.

Podle současného stavu technologie v zahraničí a zejména v tuzemsku se studium výplňové směsi zaměřilo pouze na sypkou výplňovou směs a její možné obměny.

Většina dosavadních prací v oboru oduhlíčování přesných odlitků se snaží právě úpravou výplňové směsi vytvořit podmínky k odstranění oduhlíčování, např. přidavky namhliučujících prostředků a pod. Velmi sporé jsou však konkrétní údaje o charakteru a složení výplňových směsí, i o jejich působení na chladnoucí odlitky. Ve skutečnosti se v provezech obvykle věnuje výplňové směsi minimální pozornost, přestože její úlohu podle našich výsledků nelze podceňovat.

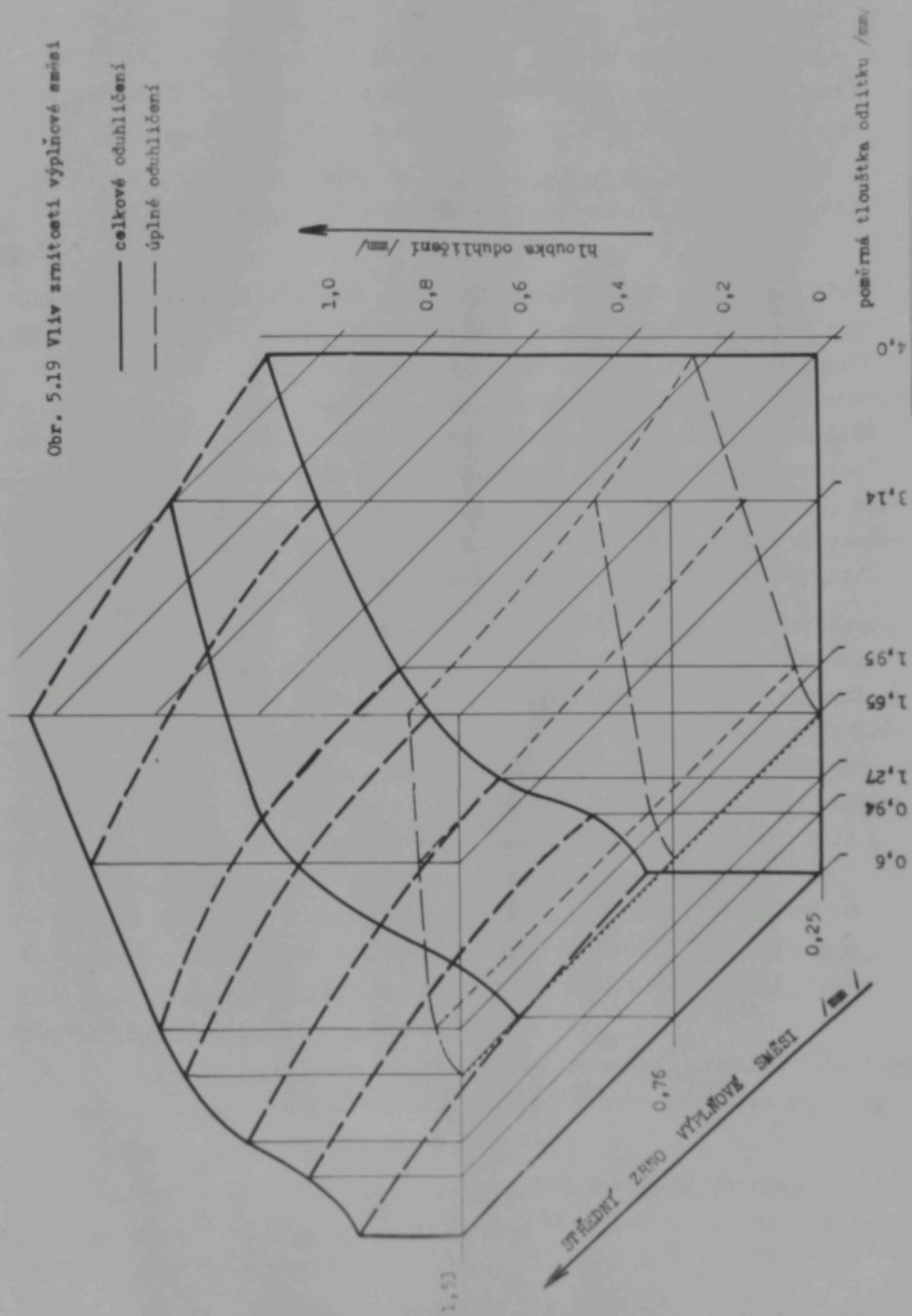
Studium se zaměřilo na 3 problémy, resp. vlivy tří různých faktorů - vliv zrnitosti výplňové směsi, vliv množství okuje a množství cement.prášku ve výplňové směsi.

Zrnitost výplňové směsi /vyjádřená střední velikostí zrna/ poněkud ovlivňuje výslednou hloubku oduhlíčení. Obr. 5.19 ukazuje, že s rostoucí velikostí zrna se relativní oduhlíčení zmenšuje, z čehož vyplývá, že by měla být prakticky používána velmi hrubá výplňová směs. Důvodem pro tento jev je pravděpodobně větší ventilační schopnost formy s většími velikostmi zrna a tudíž rychlejší ochlazování odlitků.

Množství okuje a množství cement.prášku ve výplňové směsi. Oba vlivy byly studovány ve dvou alternativách: základním materiálem výplňové směsi byl jednak nový písek a jednak písek použitý v proveze/podle vlastních měření obsahoval 2 % volné železné okuje a zokujených ocelových zbytků/.

Při přidávce cementačního prášku do základního materiálu výplňové směsi /nové i použité/ nenacházíme zvlášť podstatný rozdíl mezi oběma materiály ani při přidávce 3 nebo 6 % cementačního prášku. Avšak již při přidávce 9 % a vyšším je možno pozorovat výraznou změnu. U nového písku se zcela samezí

Obr. 5.19 Vliv zrnitosti výplně směsí



oduhlňování i u tlustších průřezů odlitků, zatím co u použitého písku nelze tohoto stavu dosáhnout ani při přidavku 15 % cementačního prášku - viz. obr. 5.20 a 5.21. U použitého prášku se bezpochyby spotřebovává část uhlíku na redukci přítomné okuje a kompenzaci jejích zplodin CO_2 .

Obecně je možno konstatovat, že přidavkem 9 % /vah./ cementačního prášku do nové výplňové směsi lze oduhlňování zabránit i u tlustších průřezů odlitků.

Přidavkem okuje do výplňové směsi /každá směs zvlášť připravena přidáním odváženého množství okuje/ byla sledována otázka v jakém množství a jak se projeví vliv této nežádoucí příměsi v čistém novém písku a v písku použitém /s 2 % okuje a kovových zbytků/. Tento rozdíl je značný jak co do absolutní hodnoty oduhlňování tak i co do charakteru závislosti hloubky oduhlňování na přidavku okuje. Obě závislosti /obr. 5.22 a 5.23/ vykazují při menších přídavech okuje maximum oduhlňování a posléze ihned minimum oduhlňování, které je vystředáno jeho mírným vzestupem. Zejména při přidavku okuje do použité směsi se již malými přídávky dosahuje ostrého maxima oduhlňování /5.22/.

Porovnáním absolutních hodnot oduhlňování u vzorků s použitou výplňovou směsí a u vzorků s novou výplňovou směsí, kde ke každému obsahu připočtáme 2 % /okuje v základním použitém písku/ zjišťujeme značné rozdíly; u použitého písku jsou hodnoty oduhlňování zpravidla značně větší. Tento rozdíl tkví pravděpodobně v dalších vlivech, např. v přítomnosti silikátů v použitém písku, které se obvyklým vypráním v kyselině nerozložily a netvořily součást uvedených 2 % okují a kovových zbytků. Ze srovnání diagramů na obr. 5.22 a 5.23 je patrné, že závislost hloubky oduhlňování na obsahu okuje v nové výplňové směsi /až do 20 % okuje/ je analogická závislosti oduhlňování na obsahu okuje v použité směsi oca do 10 % okuje. To znamená, že případným přídavkem okuje v použité výplňové směsi v provozu se poměry mění mnohem výrazněji než u čisté /nové/ výplňové směsi.

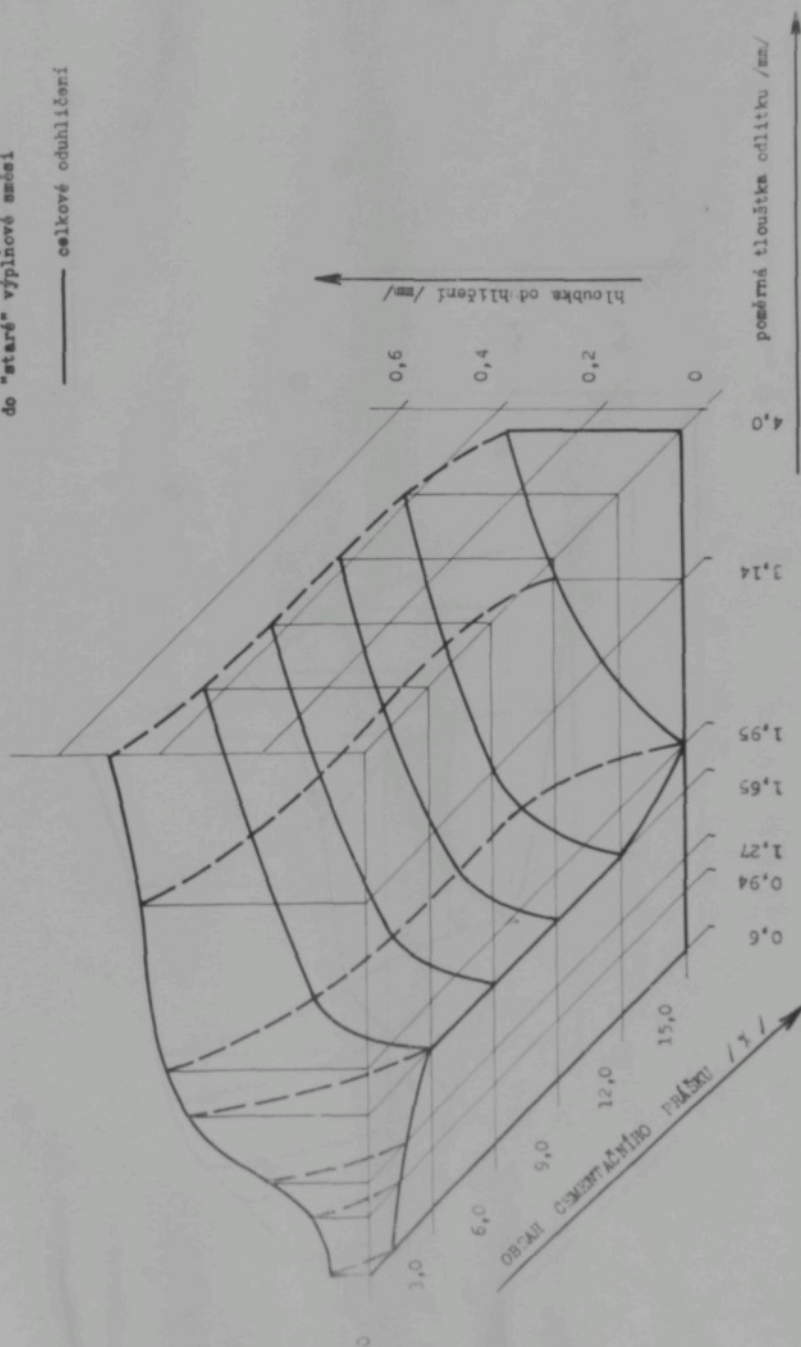
Tato skutečnost je bezpochyby též důvodem pro značné rozdílné literární údaje o velikosti přídavku cementačního prášku do výplňové směsi: předpisy a různých pramenů doporučují obsahy od 3 do 15 %.

Z těchto poznatků vyplývá velmi vážný praktický závěr, že alespoň po několikerém použití výplňové směsi je nutno z ní odstranit zbytky kovů a okuje, např. magnetickou separací.

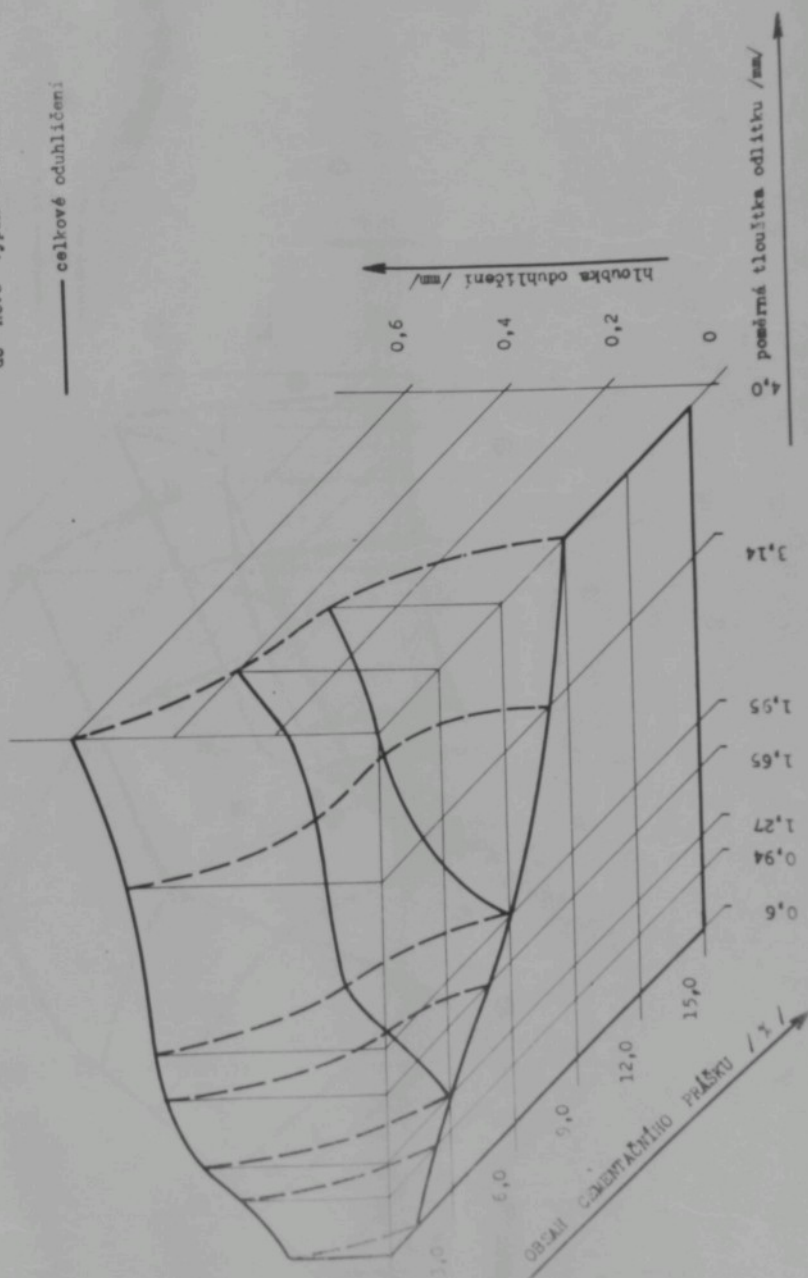
S vlivem okují a sokužených zbytků oceli ve výplňové směsi úzce souvisí i vliv materiálu kovového rámu. Vlastní zkoušky ukázaly, že vedle vlivu velikosti rámu, která určuje m.j. též množství výplňové směsi a celkovou tepelnou kapacitu formy, hraje nemalou úlohu sám materiál rámu. Do nedávna

Obr. 5.20 Vliv přísady cementačního prášku
do "staré" výplňové směsi

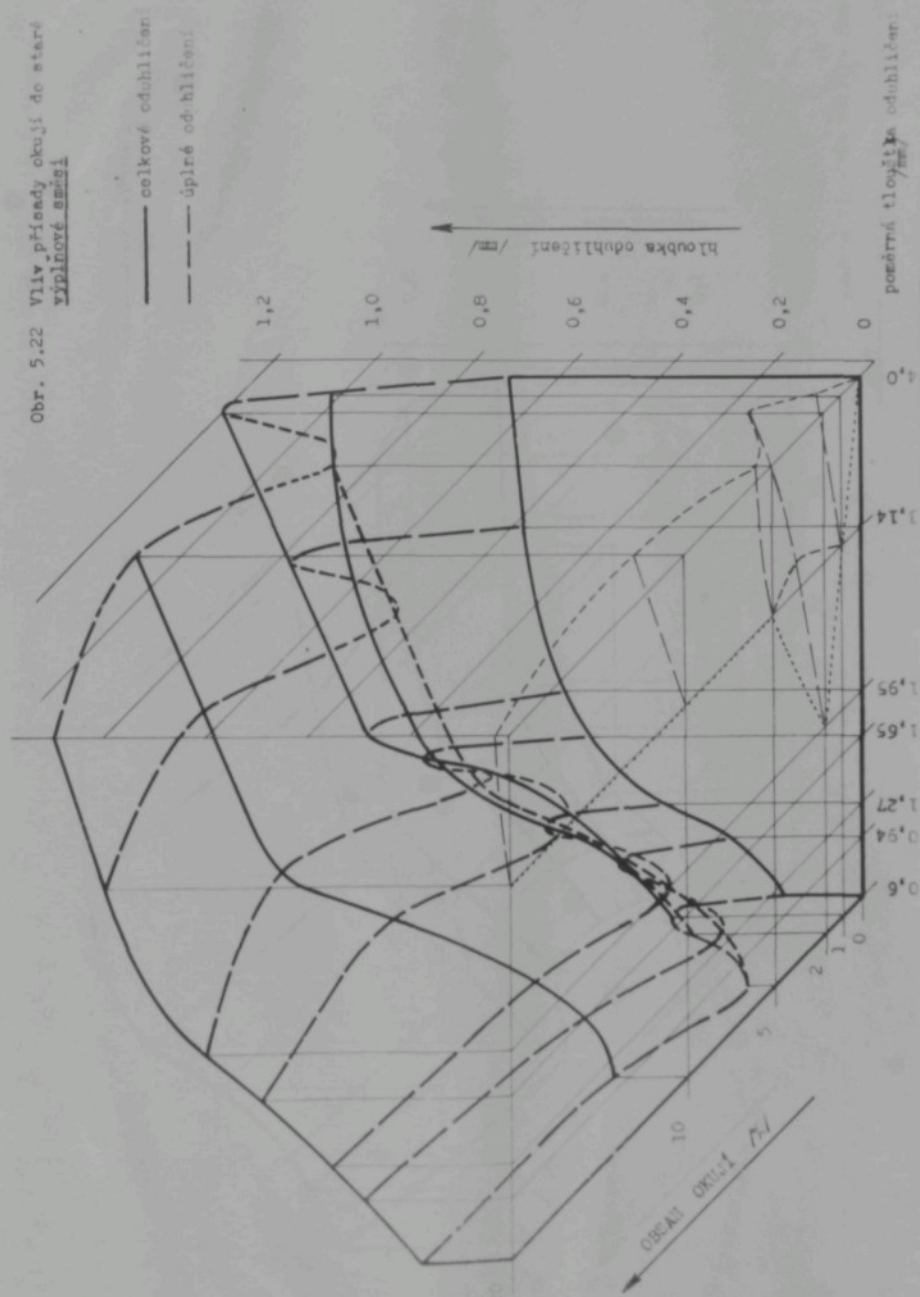
— celkové odhližení



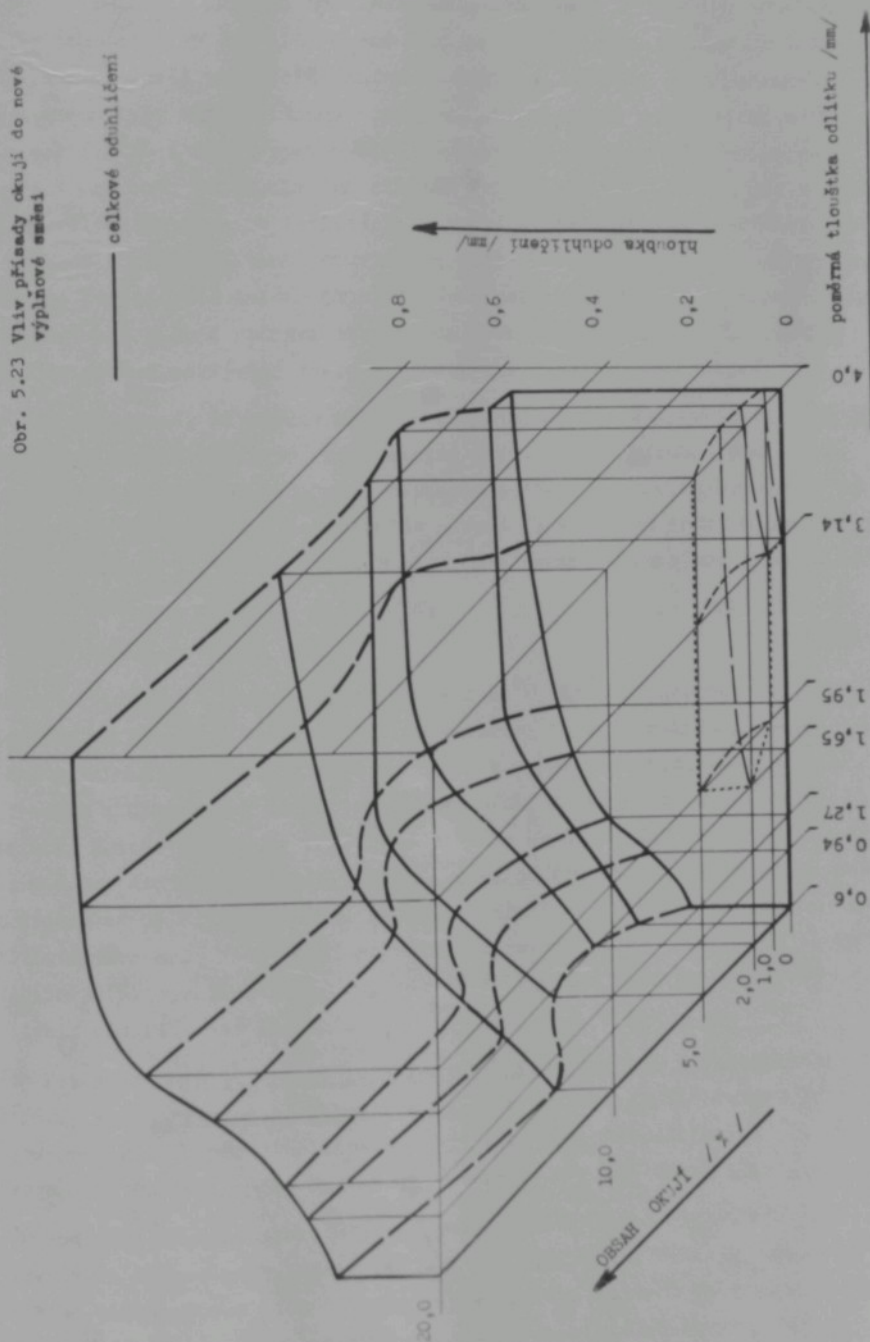
Obr. 5.21 Vliv přísady cementačního prášku
do "nové" výplňové směsi



Obr. 5.22 Vliv přísady okují do staré
výplňové směsi



Obr. 5.23 Vliv přírady okují do nové
výplňové směsi



většina tuzemských provozů používala rámy svařované z plechů z obvyklých uhlíkových ocelí, v dnešní době se však přinucuje obvykle s rámy litými ze žárupevné oceli typu Poldi AKC /ČSN 422952/. Důvodem pro tyto změny v provezech byly sice většinou pouze ekonomické úvahy vyplývající z malé životnosti rámm z uhlíkových ocelí, současně však bylo přímo vykonáno i opatření pro snížení oduhližení odlitků /viz. obr. 5.24/. Rámy z oceli AKC při obvyklých provozních teplotách vykazují nejen zvýšenou životnost tím, že se na nich vytváří tenká souvislá a dobře lpící vrstva stabilní okuje, která je chrání před dalším okysličováním, ale vzhledem ke stabilitě okuje nedochází ani k její redukci atmosferou formy. Naopak rámy z uhlíkových ocelí se rychle pokrývají vrstvou okuje, která snadno odprýskává.

Je přirozené, že obecně má vliv okují ve výplňové směsi a vliv značně zokoujených rámm z uhlíkové oceli stejný charakter na hloubku oduhližení a současně též stejnou podstatu. Mechanismus tohoto působení si lze představit tak, že železná okuj jakéhokoliv původu /z výplňové směsi i z rámu/ je stálým vydatným zdrojem kyslíku v atmosféře formy. Rovnovážné podmínky pro redukci okuje



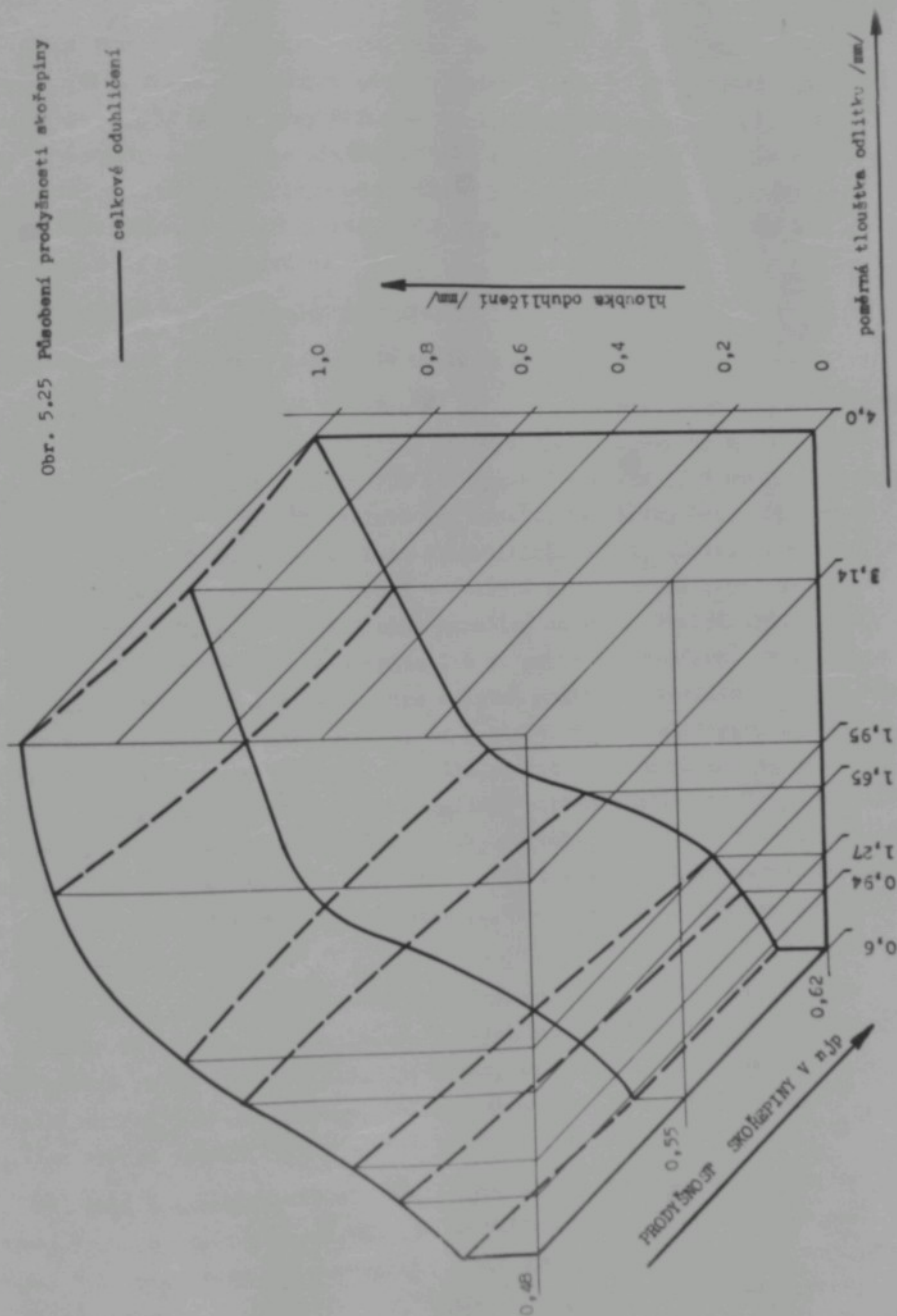
nastávají totiž v rozmezí teplot 900 - 1500°C již při poměrech CO/CO_2 v mezích cca od 1,9 do 3,9, resp. 5,0 /při tavné teplotě železa/, avšak rovnovážné podmínky pro rozklad karbidu Fe_3C , t.j. oduhličování oceli - např. s obsahem uhlíku 0,5 % C, při poměrech CO/CO_2 v mezích od 10 do 500 - viz. obr. 4.1. Z toho plyne, že v případě většího množství FeO ve vnitřním prostoru formy dochází k neustálému snižování poměru CO/CO_2 atmosféry formy až na úroveň odpovídající redukci FeO a vytvářejí se příslivé poměry pro oduhličování reakce. Pokud okuj na vnitřním povrchu rámu je tvořena převážně stabilnějšími kysličníky chromu, pak její případná redukce nemůže výrazně ovlivnit oduhličování odlitků.

Při studiu vlivu materiálu keramické skořepiny byl nejprve sledován případný vliv prodyšnosti keramické formy a způsob jejího ovlivnění jako důkaz, zda kyslík pro oduhličovací reakce na povrchu odlitků má původ přímo v keramické formě či mimo ni, ať už v atmosféře formy či okolním ovzduší.

Použitím různých zrnitostí zásypového křemičitého písku, byly vytvořeny skořepiny s různou prodyšností /od 0,48 do 0,62 mpj/. Výsledky zkoušek odlévání do těchto forem však ukázaly, že v rozsahu možných provozních změn prodyšnosti u keramických forem vyrobených normálním obalovým způsobem nelze dosáhnout znatelného rozdílu v hloubce oduhličení v celém rozsahu tloušťek

Obr. 5.25 Působení prodyšnosti střešiny

— celkové odhližení



odliték /viz.obr.5.25/.

Další studium bylo zaměřeno na vytvoření takových skořepin, které by měly buď velmi malou prodyšnost nebo v období odlévání prodyšnost normální a krátce po odlití by se póry forem uzavřely vhodnou lehkotající látkou. Účelem tohoto opatření měla být mechanická zábrana přístupu vzduchu a atmosféry formy a nízkým uhlíkovým potenciálem k odlitku stěnou skořepiny. Účinek lehkotajících látek /tavidlo VUS 152, sklo, kyselina boritá/ byl zkoušen ve dvou alternativách:

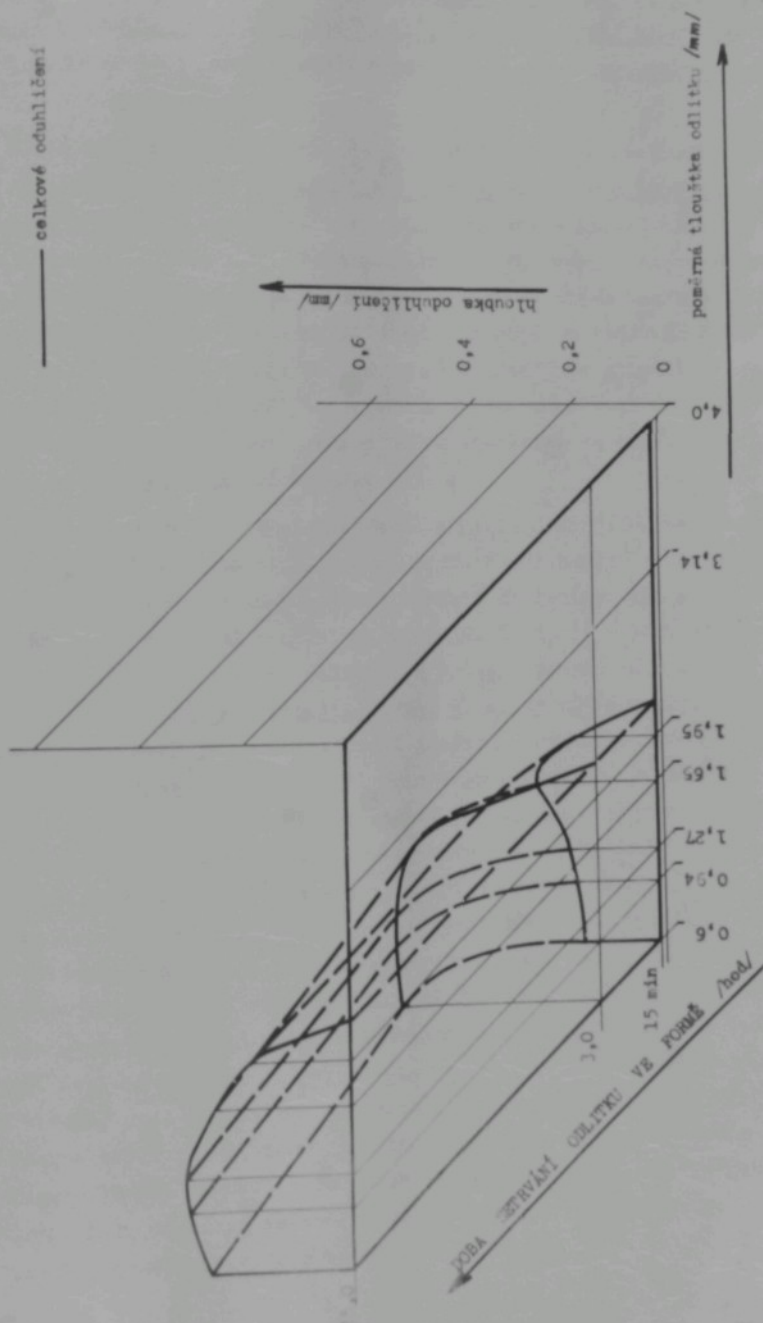
- a/ jako součást 2. a 3. obalu skořepiny
- b/ jako ochranná vrstva v posledním obalu skořepiny.

Za velmi cenný výsledek zkoušek ad a/ lze považovat naměřené závislosti hloubky oduhlíčení dle obr. 5.26, kdy při vytváření skořepiny byl úmyslně 2. a 3. obal připraven z tavidla VUS 152 /směrné složení 55 % SiO_2 , 30 % NaO , 15 % CaO /, které se taví při teplotě cca 1000°C . Skořepiny byly připraveny tak, že 1. obal byl normální na bázi ethylsilikát + SiO_2 písek, 2. obal ethylsilikát + sásep VUS 152, 3.obal - obalová směs z visné kapaliny a VUS 152, sásep VUS 152, 4. a 5. obal opět normální na bázi ethylsilikát + SiO_2 písek. Účelem bylo vytvořit skořepinu již ve stěně neprodyšnou, avšak až po odlití formy, kdy teplem a tuhnoucím odlitkem roztavené tavidlo zaplní všechny póry formy. Výsledek zkoušek ukázal, že k zaplnění pórů skořepiny a získání skořepiny zcela neprodyšné skutečně došlo, avšak pouze u tlustších průřezů odlitků, zatímco u průřezů tenších nikoliv; vlivem menšího množství uvolněného tepla a tudíž nižší teploty skořepiny nedošlo ve styku s menšími průřezy odlitků k dokonalému roztavení tavidla. Došlo tak ke zdánlivě paradoxní situaci, že totiž jsou více oduhlíčeny tenké partie a naopak tlusté partie odlitku oduhlíčeny nejsou.

Porovnáním účinku tavidla VUS 152 v keramické skořepině při různých dobách setrvání skořepiny a odlitkem ve výplňové směsi od okamžiku ukončení lití /hlavně po 15 min. a 3 hod./ je vidět, že tavidlo krátce po odlití částečně chrání i tenké průřezy, avšak postupně se jeho účinek v těchto partiích ztrácí /obr.5.26/.

Při menším množství tavidla VUS 152 ve skořepině např. pouze při vytvoření druhého obalu sásepem VUS 152 se vliv tavidla neprojevil. Obdobné zkoušky byly provedeny i s rozdrobeným /láhvovým/ sklem, došlo však ke značným deformacím prvního obalu skořepiny, takže nebyly získány celistvé odlitky vhodné pro metalografické vyhodnocování.

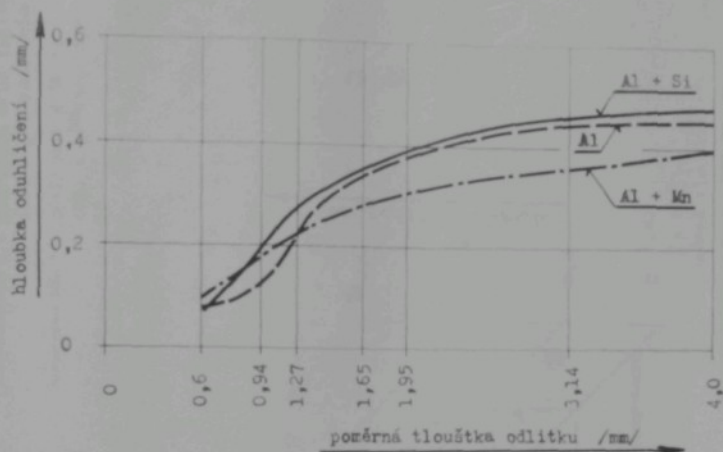
Obr. 5,26 Vliv přídavku tavidla VUS152 do 2.a 3. obalu skořepiny



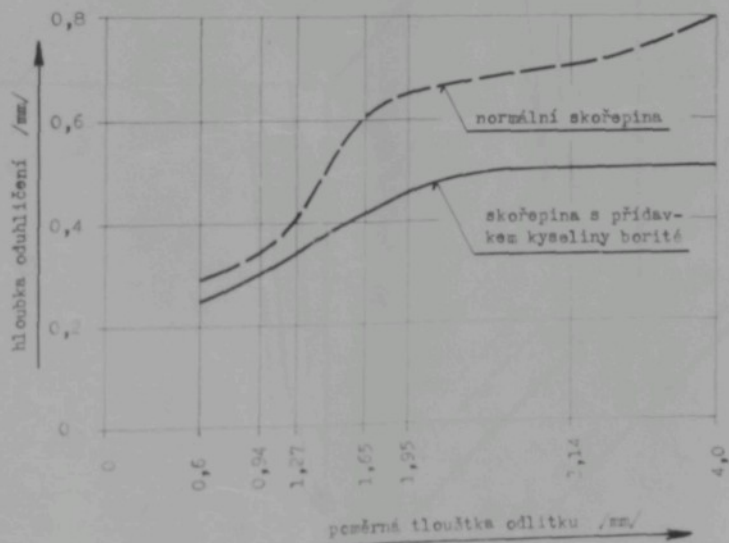
Výsledky zkoušek s tavídnem VUS 152 dále plně potvrzují ten názor na mechanismus oduhlíčení, který za zdroj kvalitu považuje okolí keramické skořepiny, t.j. atmosféru formy i okolí ovsaňuší a nikoliv keramický materiál skořepiny.

Tento názor na mechanismus oduhlíčení a způsoby k jeho odstranění byl potvrzen i zkouškami odlévání do skořepin s ochrannou vrstvou lehkotažících látek v posledním obalu - konkrétně při zkouškách, kdy poslední obal byl vytvořen tak, že do obalové směsi bylo přidáno 5 % /na váhu obalové směsi/ kyseliny borité. Rozdíl v hloubce oduhlíčení vzorků odlitých bez a s touto ochrannou vrstvou za přesně stejných podmínek /na stejném vtokovém kálu/ ukazuje obr. 5.27. Opět je vidět, že jako v předcházejícím případě se největší vliv ochrany projevil u průřezů větších a méně u průřezů menších, i když celkově ochranu kyselinou boritou nelze považovat za příliš účinnou, alespoň ne do té míry, jak uvádí ŠAGRETV [25] .

Ve smyslu některých literárních pramenů a podle dřívějších našich předpokladů [4c] nejdůležitějšími metodami v boji proti oduhlíčování jsou ty, které se snaží zajistit vhodné podmínky nikoliv v okolí skořepiny, ale přímo v místě reakce, t.j. v dutině skořepiny, na její lici, či v její stěně - v bezprostřední blízkosti povrchu odlitku. K ověření tohoto názoru byly provedeny zkoušky s přídavkem nauhlíčující látky přímo do prvních obalů skořepiny. Jedním z možných způsobů je sice přidávání grafitu do obalové směsi nebo sycení skořepiny tvrdými vosky, použili jsme však přídavku 2 % vah. /na váhu obalové směsi/ fenolformaldehydové syntetické pryskyčice /OB tmeu/. Takto připravená obalová směs byla použita pro vytvoření 2. a 3. obalu /zásypový písek křemičitý T25/. Přestože výsledky ukazují na velmi příznivý vliv tohoto přídavku do obalové směsi, zejména při včasné vyjmutí odlitku /včetně skořepiny/ z výplňové směsi po 15 min. /viz. obr. 5.28/, neukázala se příprava skořepiny tímto postupem provozně použitelná. Vlivem zásadité reakce OB tmeu dochází za dobu několika málo hodin k rychlé gelaci obalové směsi v zásobníku; při obalování dochází dokonce ke gelaci již po několika vteřinách po vyjmutí namočeného stromáčku ze zásobníku. Vzhledem k příznivému konečnému výsledku zkoušek s těmito skořepinami je nutno vyzkoušet vhodnou formu sycení skořepin uhlikatou látkou, např. alkoholickým roztokem OB tmeu nebo jinou organickou látkou tak, aby bylo dosaženo ve skořepině stejného obsahu uhlíku po vypálení, t.j. cca 0,78 % C jako tomu bylo u zkoušených skořepin.



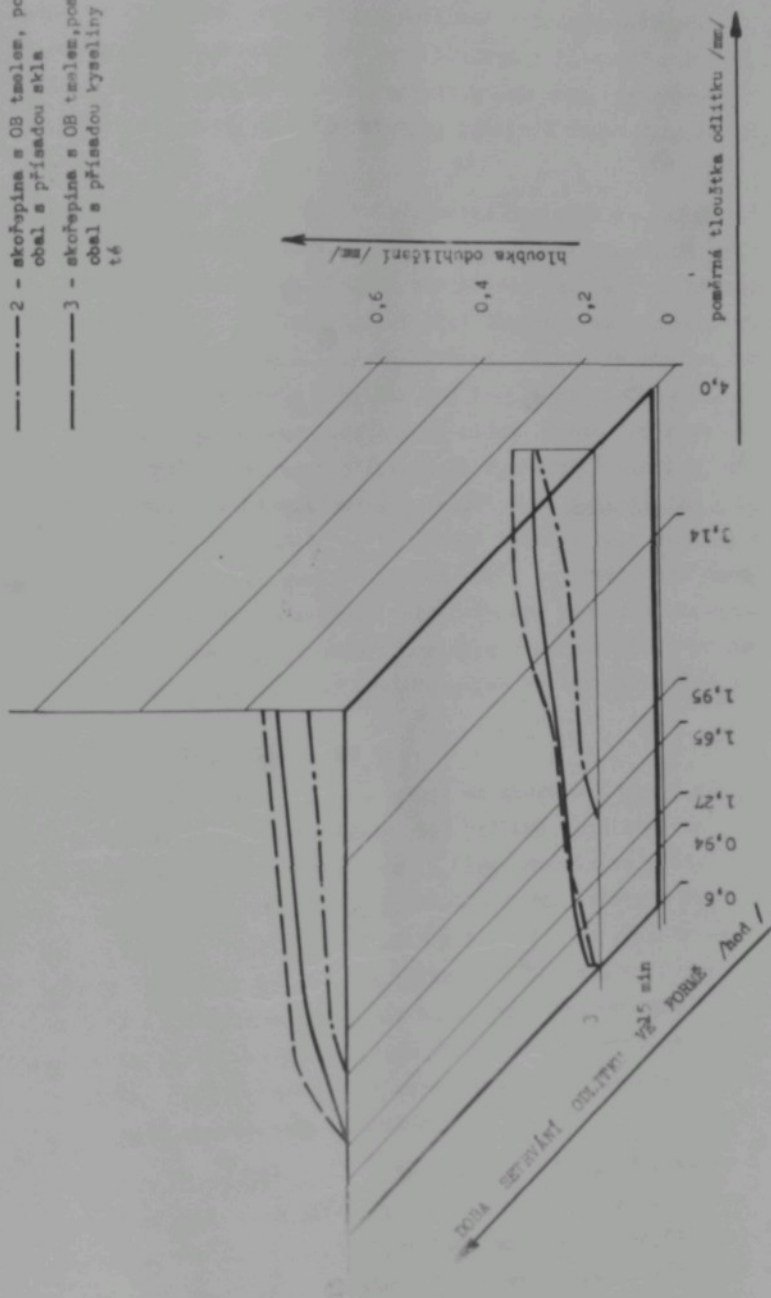
Obr. 5.29 Vliv způsobu desoxydace na hloubku oduhličení



Obr. 5.27 Vliv přísadky kyseliny borité do poslední obalu skořepiny

Obr. 5.28 Vliv přísady OB tmele do skofepiny

- 1 - normální skofepina s OB tmelem
 - - - 2 - skofepina s OB tmelem, poslední obal s přísadou skla
 — 3 - skofepina s OB tmelem, poslední obal s přísadou kyseliny borité



5.3.3 Vliv přípravky taveniny.

Vliv způsobu desoxydace na výsledné oduhličení odlitků vyrobených jinak za stejných podmínek je v mezích obvykle prováděné desoxydace zanedbatelný v případě, že konečná desoxydace se provádí hliníkem v pávní. Poněkud menší oduhličení vykázal dle vlastních zkoušek způsob kombinované desoxydace feromanganem a hliníkem /obr.5.29/ a to bezpochyby přímým účinkem manganu /srovnej s kap. 5.3.1/.

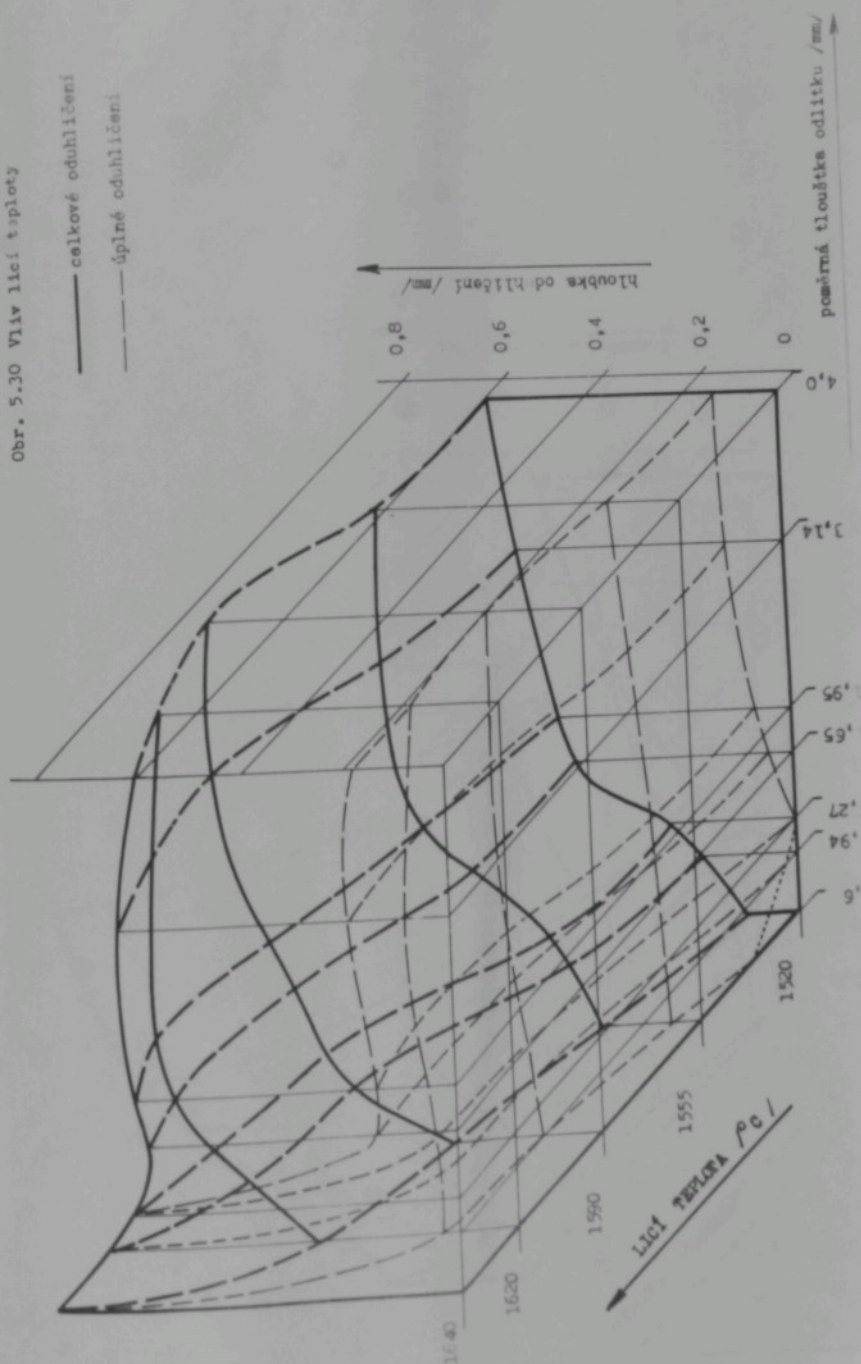
Vliv ličí teploty není mimořádně velký, nelze jej však ve smyslu některých literárních pramenů zcela zanedbat. I systematickými zkouškami /viz. obr. 5.30/ se v podstatě prokázala obdobná závislost, jako u zkoušek informativních /viz. obr. 5.4 a, b, /. Se vzrůstající ličí teplotou se postupně ve všech průřezích odlitků hloubka oduhličení zvětšuje až do teploty cca 100 - 130°C nad likvidem / u oceli 12060 likvidus cca 1460°C/ a posléze při dalším zvyšování ličí teploty opět hloubka oduhličení klesá. Tento jev souvisí pravděpodobně s rostoucí dobou setrvání odlitku při vysokých teplotách, kdy dochází k velmi intenzivnímu oxysličování a tudíž pouze relativnímu poklesu hloubky oduhličení. Ze známých zákonitostí o době tuhnutí odlitků [63] vyplývá, že při odlévání přehřáté oceli o 100 až 130°C se prodlužuje doba tuhnutí o 50 až 65 % ve srovnání s ocelí odlévanou při teplotách likvidu. Teplem vysocí přehřáté taveniny se dále forma ohřeje na nevhodně vysokou teplotu a doba ohladnutí odlitku v oblasti vysokých teplot se značně prodlouží.

5.3.4 Příprava keramických forem k lití.

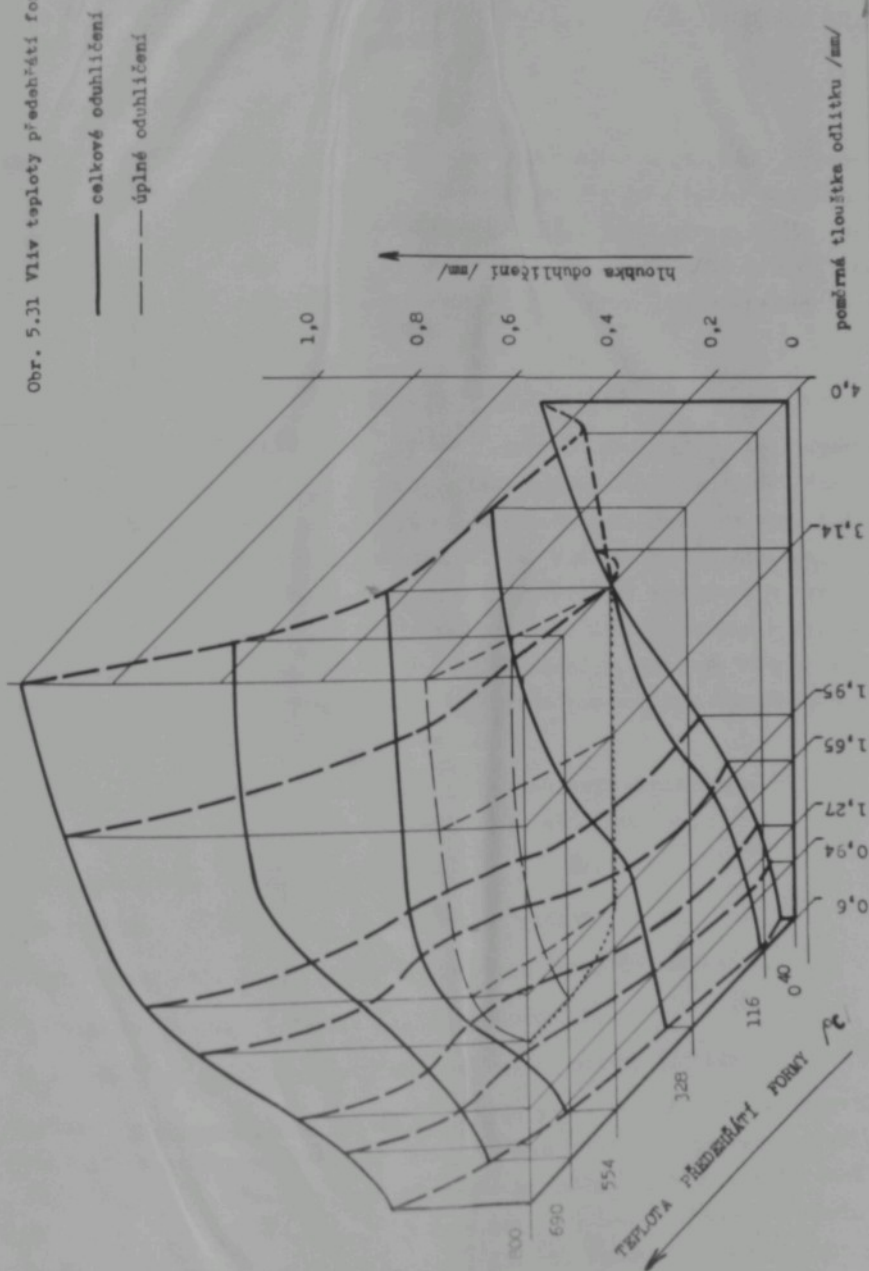
Zkoušky v tomto oboru byly zaměřeny pouze na sledování vlivu předehřívací teploty forem. Z tohoto důvodu byly formy vždy pečlivě vypáleny /na 900°C/ a odlévány za jinak stejných podmínek /obr. 5.31/. Rozdíly ve výsledcích není možné přičítat žádnému jinému vlivu, např. zbytky vosků, vlhkost ve formě a pod., protože s výjimkou vzorku odlévaného při 40°C byly všechny ostatní ochlazeny na žíhací teploty v peci a pak bezprostředně odlity. Pouze forma odlévaná při teplotě 40°C byla ochlazována mimo pec až na normální teplotu, čímž si je možno vysvětlit i mírně zvětšené oduhličení ve srovnání s formou odlévanou při teplotě 116°C. Projevil se bezpochyby vliv mírného navlhnutí celé formy, což způsobilo zvětšené oduhličení.

Z výsledku na obr. 5.31 je patrný i prakticky použitelný návrh v tom smyslu, že k výraznému poklesu oduhličení dochází s klesající teplotou předehřívání formy do 550 - 500°C. Při dalším snižování teploty předehřívání formy se dá dosáhnout již jen nepatrného zlepšení, při čemž využití žíhacích pecí je podstatně horší. Mílejších předehřívacích teplot skořepiny než 573°C se nedá rovněž dosáhnout vzhledem k překrystalisaci křemene a s tím spojeným nebez-

Obr. 5.30 Vliv ličí teploty



Obr. 5.31 Vliv teploty předehřátí forem



pečím praskání forem na bazi SiO_2 . Pro praxi má tedy i z hlediska oduhlíkování odlitků velký význam odlévat formy předehřáté pouze na takovou teplotu, kterou tato technologie ještě prakticky připouští z hlediska praskání forem a dokonalého zaběhnutí, t.j. minimálně 600°C.

5.3.5 Vliv způsobu odlévání forem.

Při systematických zkouškách nebyl ověřován žádný z literárně popsaných způsobů /viz. kap. 3.1.5/, protože navrhované způsoby jsou buď provozně nákladné nebo méně vhodné z hlediska hygieny a bezpečnosti práce; podle našeho mínění nejsou podstatnou, provozně únosnou metodou k zabránění oduhlíkování. Výsledky vlastních zkoušek jsou založeny pouze na obvyklých způsobech odlévání buď přímo z pece nebo z pánve.

5.3.6 Vliv rychlosti ochlazování a atmosféry formy.

Podle výsledků zkoušek se vlivy obou činitelů projevily velmi výrazně, a to právě v úzké vzájemné souvislosti. Tato souvislost byla zdůrazněna již při teoretickém rozboru /kap. 4/ a je dobře patrna z diagramu na obr. 4.1. Máme-li zabránit oduhlíčovacím reakcím, musíme buď zvyšovat koncentraci produktů reakce, t.j. zejména obsah CO - tedy vytvářet atmosféry s vysokým uhlíkovým potenciálem-nebo alespoň zkracovat dobu průběhu reakcí v nevhodných podmínkách na minimum. Jak bude dále ukázáno, je poměrně výhodné zvolit vhodný kompromis mezi poměrně vysokým uhlíkovým potenciálem atmosféry a dostatečně vysokou rychlostí ochlazování.

Během systematických zkoušek byl vliv rychlosti ochlazování odlitků zkoušen za různých podmínek, a to současně se studii:

- a/ vlivu znečištění výplňové směsi okujemi,
- b/ vlivu omezení přístupu vzduchu do formy "víčky",
- c/ vlivu omezení přístupu vzduchu a atmosféry formy do skořepiny,
- d/ vlivu přísady nahličujících látek do skořepiny,
- e/ vlivu přísadků karbidů na zvýšení uhlíkového potenciálu atmosféry ve ^{skořepině} ~~skokupině~~.

Různá rychlost ochlazování odlitků byla při vlastních zkouškách realizována takovým způsobem, který by byl plně použitelný i v provozní praxi, t.j. odléváním forem jako zasypávaných skořepin, které byly po určité době po odlití /6, 10, 15, 30 min., 1, 2, 5 a 15 hod./ vyjímány neporušené spolu s odlitky z výplňové směsi a ochlazovány dále na volném klidném vzduchu při normální teplotě. Při zkouškách se tedy měnila pouze t.zv. "doba setrvání odlitků /včetně skořepin/ ve formě".

a/ Vliv rychlosti ochlazování za současného působení nečistot /zbytků kovu a okuje/ ve výplňové směsi.

Zkoušky byly provedeny při dvou různých složeních výplňové směsi, a to při zasypání výplňovou směsí již použitou - "starou" s 2 % okuje a zokoujených kovových zbytků /ZKR Uherský Brod/ - viz. obr. 5.32 - a při zasypání novou /ještě nepoužitou/ výplňovou směsí s hrubým zrnem /na VŠST v Liberci/- viz. obr. 5.33. Obojí zkoušky byly provedeny za jinak prakticky stejných podmínek /ocel ČSN 12060, lící teplota 1600°C , předehřívací teplota forem 900°C /.

Velmi výrazně se projevil vliv různého režimu ochlazování odlitků, zejména při zkouškách se "starou" použitou výplňovou směsí /obr. 5.32/. Během zkoušek se měnila pouze doba setrvání odlitku /včetně skořepiny/ ve formě. Ve všech případech byl odlitek po vyjmutí z formy dále ochlazován spolu se skořepinou na volném klidném vzduchu při normální teplotě. Doba setrvání odlitku ve formě byla upravena v tomto pořadí 10 min., 30 min., 1, 2, 5 a 15 hodin. Po 15 hodinách měl odlitek s formou již normální teplotu. Výsledky těchto zkoušek ukazují na velmi prudký vzestup hloubky oduhličení s rostoucí dobou setrvání odlitku ve formě, t.j. s rostoucí dobou setrvání odlitku na vyšších teplotách, kdy dochází k intenzivnějšímu oduhličování. Naopak cca po 2 - 3 hodinách se již hloubka oduhličení prakticky nemění, protože forma i odlitek po této době dosahují teploty cca $500 - 400^{\circ}\text{C}$, kdy k oduhličování již nedochází. Z obr. 5.32 vyplývá, že prakticky velmi výhodné je vyjímání odlitků z forem po době 10 až 30 minut po odlití, kdy teplota odlitků není již tak vysoká pro manipulaci a dosáhne se při tom žádaného efektu - výrazného snížení oduhličení.

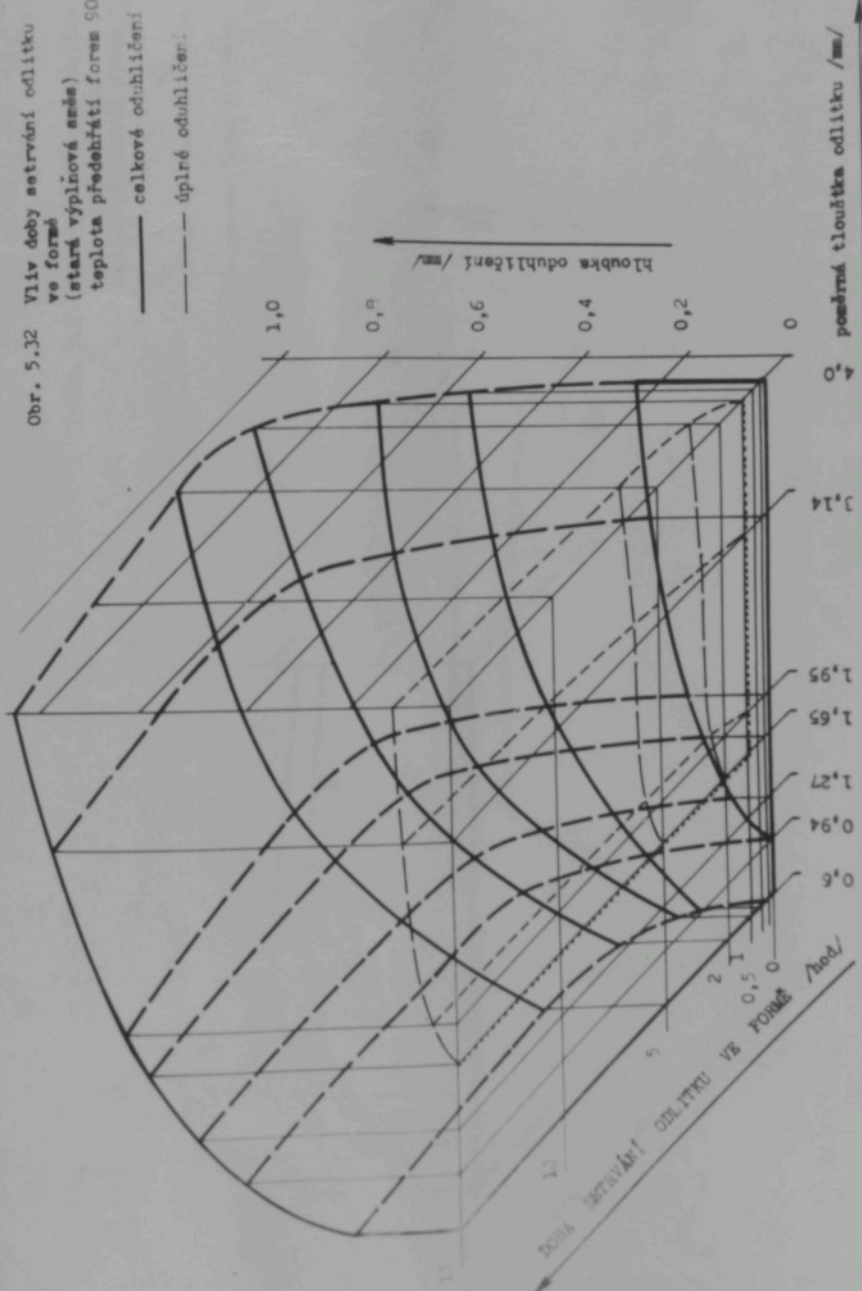
Obr. 5.32 a 5.33 ve vzájemném srovnání ukazují nejen významný vliv brzkého vyjímání odlitků z forem /s výplňové směsí/, ale též již dříve zmíněný /kap. 5.3.2/ vliv čistoty výplňové směsi.

Podobně je možno srovnat i výsledky zkoušek s novou výplňovou směsí ve formách předehřátých na 900°C /obr. 5.33/ a výsledky obdobných zkoušek odléváním do forem předehřátých pouze na teplotu 600°C /obr. 5.34/. Opět se bez ohledu na zvýšenou rychlost ochlazování vlivem brzkého vyjímání odlitků z forem projevil již dříve pozorovaný příznivý vliv snížení předehřívací teploty forem na zmenšení hloubky oduhličení /viz. kap. 5.3.4 a srovnej s obr. 5.3.1/.

b/ Vliv rychlosti ochlazování za současného omezení přístupu vzduchu do formy "víčky".

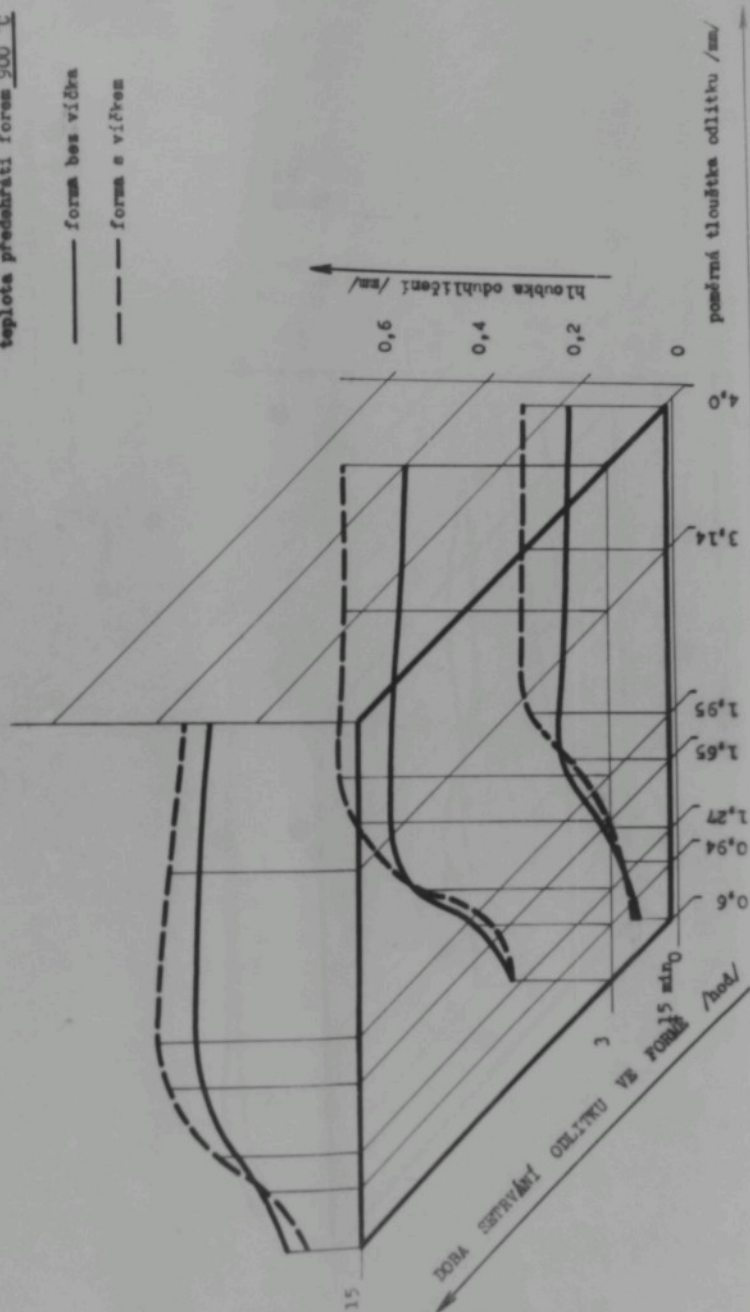
Při těchto zkouškách byly formy ihned po odlití uzavřeny plechovými víčky /s nerez ocelí/ a za těchto podmínek byly odlitky chlazeny různě dlouhou

Obr. 5.32 Vliv doby setrvání odlitku
ve formě
(stará výplňová seš))
teplota předehřátí forem 500 °C



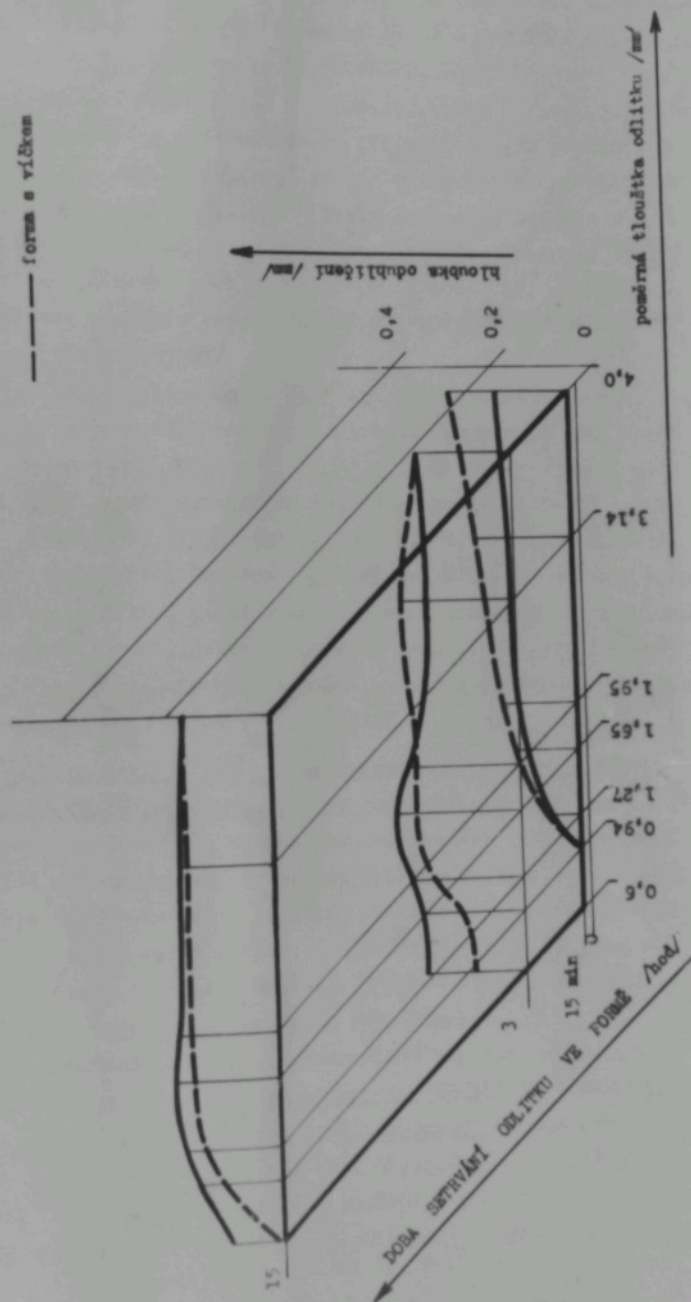
Obr. 5.33 Vliv doby setrvání odlitku ve formě
(nová výplňová směs)
teplota předehřátí formy 900°C

— forma bez víčka
--- forma s víčkem



Obr. 5.34 Vliv doby setrvení odlitku ve
formě
(nová výplňová směs)
teplota předehřátí forem 500 °C

— forma bez víčka
--- forma s víčkem



dobu ve formě /15 min, 3 hod., 15 hod./. Tímto opatřením bylo sledováno omezení přístupu vzduchu do formy a současně se mělo zabránit i intensivnějšímu proudění a výměně vzduchu ve formě. Z výsledků zkoušek s "víčky" při teplotách předehřátí forem 900°C /obr. 5.33/ a 600°C /obr. 5.34/ po srovnání s výsledky zkoušek provedených za přesně stejných podmínek bez víček /oboje zkoušky s novou výplňovou směsí/ vyplývá, že uzavřením forem se značně zpomalilo chladnutí odlitků i forem, což mělo zejména u středních a větších tloušťek odlitků za následek dokonce zvětšení hloubky oduhličení. Použití "víček" přineslo však jisté zlepšení pouze při zkouškách s nižší předehřívací teplotou forem $/600^{\circ}\text{C}/$ a při delších dobách setrvání odlitků ve formě /viz. obr. 5.34/.

S ohledem na oduhličování se tedy "víčka" ukázala jako méně vhodná, avšak získané odlitky byly méně zokoujeny a keramická skořepina se dala z odlitků velmi dobře odstraňovat.

Při použití víček byla tedy mechanicky oddělena atmosféra formy /uvnitř kovového rámu/ od ovzduší. Z výsledků je však vidět, že tento způsob zábrany oduhličení není příliš vhodný, protože ve formě se nastaví samovolně pouze takové podmínky, které více nebo méně zabraňují okysličování, avšak nemohou zabránit oduhličování. Navíc se zmenšila i rychlost ochlazení odlitků tím, že při zábraně proudění vnější atmosféry do formy nedochází k ochlazení povrchu skořepin proudícími plyny.

c/ Vliv rychlosti ochlazení za současného omezení přístupu vzduchu a atmosféry formy do skořepiny ochrannými nepropustnými vrstvami.

Zkoušky za těchto podmínek jsou jistou obdobou zkoušek předcházejících. Avšak při použití ochranných nepropustných vrstev /roztavením lehcetajících látek/ v některém obalu skořepiny se předpokládalo jako výhodnější uzavření menšího prostoru a tudíž rychlejší dosažení vyšších koncentrací CO v atmosféře v blízkosti odlitku a současně i účast ovzduší při rychlejšímu ochlazení povrchu skořepin v otevřeném rámu formy.

Příznivé účinky a oprávněnost těchto předpokladů ukazují jak výsledky zkoušek ke snížení prodyšnosti přísadou tavidla VNS 152 /viz. obr. 5.26/, tak i výsledky zkoušek s přísadou 5 % kyseliny borité do posledního obalu normální skořepiny /viz. obr. 5.27/. Při obou zkouškách byla však zdrojem uhlíku pro vznik CO v uzavřeném prostoru skořepiny prakticky pouze ocel /sbytkový obsah uhlíku ve skořepině je obvykle malý - pohybuje se v mezích 0,1 - 0,2 %/.

Účinek uvedené ochranné nepropustné vrstvy na skořepině tkví v čistě mechanickém oddělení atmosféry skořepiny od atmosféry formy - tedy ve vytvoření nepropustné "bariery" v širším slova smyslu, t.j. nikoliv přímo

na odlitku. Je výhodné, aby ochranná vrstva na vnějším povrchu skořepiny se stala pro plyny nepropustnou zejména až po zaplnění formy kovem, a to tak, že teplem uvolněným při tuhnutí a chladnutí odlitku se roztaví lehkotající látky přidávané do posledního vnějšího obalu keramické skořepiny a zaplní její póry. Z toho důvodu lze doporučit pro vytvoření ochranných vrstev právě ty látky, které se taví až nad vypalovací teplotu keramických forem /křemenných/, t.j. nad teplotu cca 900°C .

Výhodou použití ochranných vrstev z lehkotajících látek je i to, že skořepiny ani po vychladnutí obvykle nevykazují trhliny, skořepina je pevnější, což však nijak neztěžuje mechanické odstraňování skořepiny. Další výhodou tohoto způsobu je i možnost kompenzovat nevhodný vliv přítomných okujů a zokujených kovových zbytků ve výplňové směsi nebo použití rámi z nevhodného materiálu /srovnej s kap. 5.3.2/.

d/ Vliv rychlosti ochlazování za současné přítomnosti nauhlňujících látek ve skořepině.

Jak bylo již uvedeno v kap. 5.3.2, má přísada nauhlňujících látek ve skořepině /při vlastních zkouškách použit OB-tmel do 2. a 3. obalu/ velmi příznivý vliv na zábranu oduhličení, zejména při rychlejší chlazení odlitků - viz. obr. 5.28. Tak např. při obsahu uhlíku ve skořepině 0,78 % C bylo zcela zabráněno oduhličení při chladnutí odlitků 15 min. ve formě a po vyjmutí z formy na vzduchu, avšak při pomalejším ochlazování /3 a 15 hodin/ menší oduhličení vzniklo.

Fedatně lepších výsledků v celém rozsahu zkoušených tlouštěk odlitků R lze dosáhnout kombinací příznivého účinku nauhlňujících látek ve skořepině, t.j. účinku "vnějšího" zdroje uhlíku pro vytvoření atmosféry bohaté na CO, a příznivého účinku oddělení atmosféry skořepiny od atmosféry formy ochrannou nepropustnou vrstvou. V tomto případě se může koncentrace CO ve skořepině zvyšovat rychleji než v případě skořepiny bez ochranné vrstvy, protože CO se nerozptyluje do formy a atmosféra formy naopak "nerozřěduje" atmosféru skořepiny.

Důkazem tohoto tvrzení jsou výsledky zkoušek se skořepinami s přísadou OB-tmelu /srovnej s kap. 5.3.2/ ve 2. a 3. obalu skořepiny, kdy poslední obal byl vytvořen s přídavkem mletého skla /75 g skla na 100 g křemenné moučky a 100 g vazné kapaliny/. Z obr. 5.28 je vidět, že při použití skla se oduhličování zmenšilo i při poměrně pomalém ochlazování odlitků /doba setrvání odlitků ve formě 3 a 15 hodin/ a při rychlejší chlazení nevzniklo oduhličení vůbec.

Naopak přísada kyseliny borité /5 % na váhu obalové směsi/ do posledního obalu měla za následek mírné zvýšení oduhličení ve srovnání se vzorkem bez této ochranné vrstvy - obr. 5.28.

a to téměř bez ohledu na množství SiC /obr. 5.35/. Poněkud vyšší hodnoty hloubky oduhličení ukázaly i zkoušky týchž skořepin, jestliže po odlití byly formovací rámy přikryty víčkem pro zamezení proudění vzduchu do formy - viz. obr. 5.36. Vliv uzavření víčky se tedy projevil stejně jako při zkouškách s normálními skořepinami /kap. 5.3.6, obr. 5.33/. Všechny tyto odlitky chladly pomalu ve formě až na normální teplotu 15 hod. /přehřívací teplota forem 900°C/.

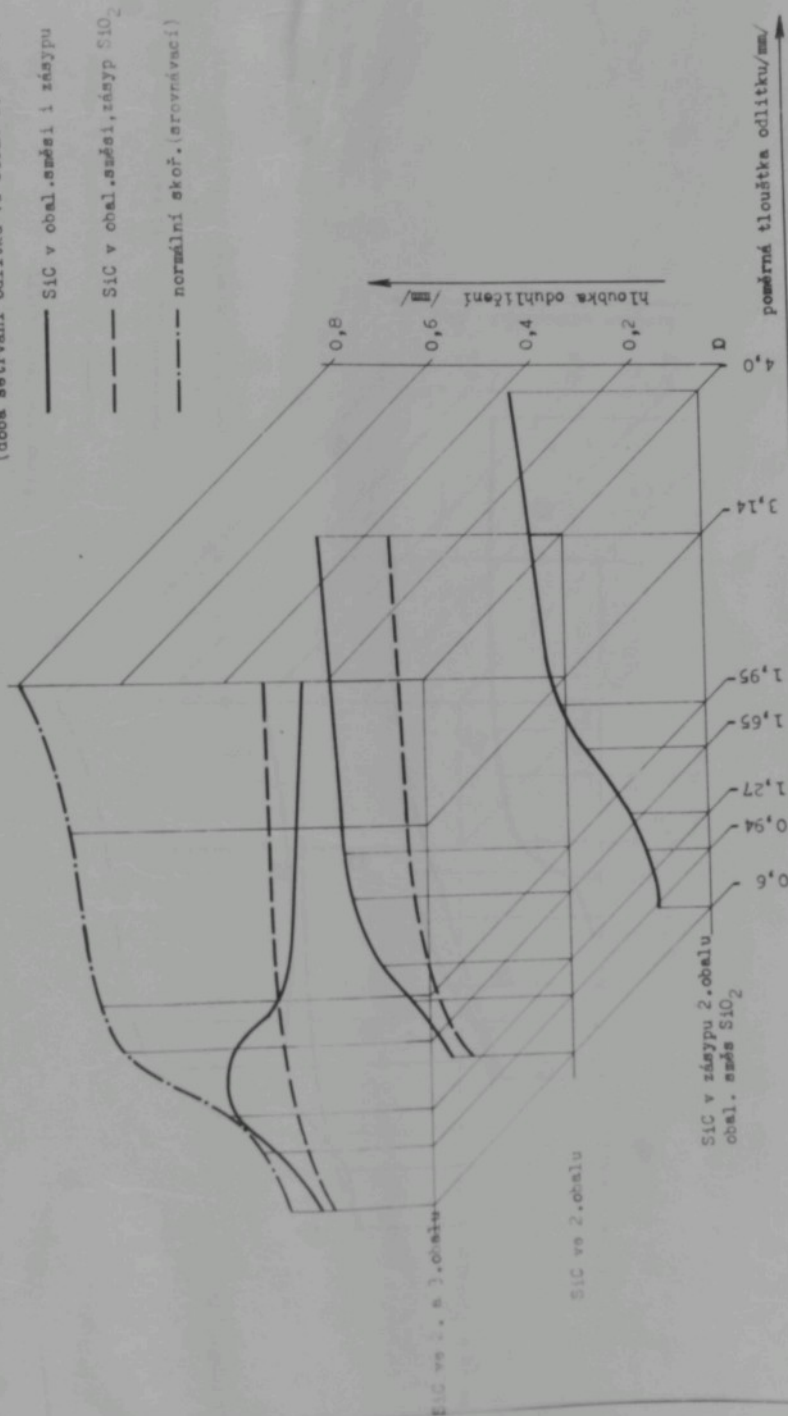
Výsledky této serie zkoušek se skořepinami SiC ukázaly na to, že SiC jakožto zdroj atmosféry s vysokým uhlíkovým potenciálem účinkuje pouze za vysokých teplot, t.j. v předpokládaném rozmezí cca 1100°C až teplota tuhnutí, avšak při nižších teplotách může působit opačně. /Viz. obr. 4.1./ Vzhledem k výsledku jedné serie informativních zkoušek, kdy přídavek SiC do skořepiny zabránil zcela oduhličení u samonosné skořepiny a vůbec se neprojevil u skořepiny zasypané, která chladla pomalu /viz. obr. 5.5. a 5.6/, bylo rozhodnuto ověřit současný vliv zvýšené rychlosti chlazení u skořepin s SiC ve 2. a 3. obalu. Tyto zkoušky jednoznačně prokázaly vyhovující účinek SiC pouze při vysokých teplotách, t.j. v době, kdy odlitek chladl se skořepinou ve formě /po dobu 15 a 30 min./ a potom byl rychleji ochlazen, zatímco u odlitku, který chladl pomaleji ve formě až na normální teplotu bylo oduhličení větší /obr. 5.37./.

Na základě těchto výsledků bylo rozhodnuto ověřit vliv SiC ve skořepině při rychlejším chlazení odlitků a při současném použití ochranných vrstev z lehkotajících látek v posledním obalu /obdobně jako u zkoušek s OB-tmelem viz. odstavec ad d/. Při těchto zkouškách byl však SiC přidán buď do 1. obalu nebo do 1. a 2. obalu, jako lehkotající látka bylo použito sklo jako přísada do posledního obalu.

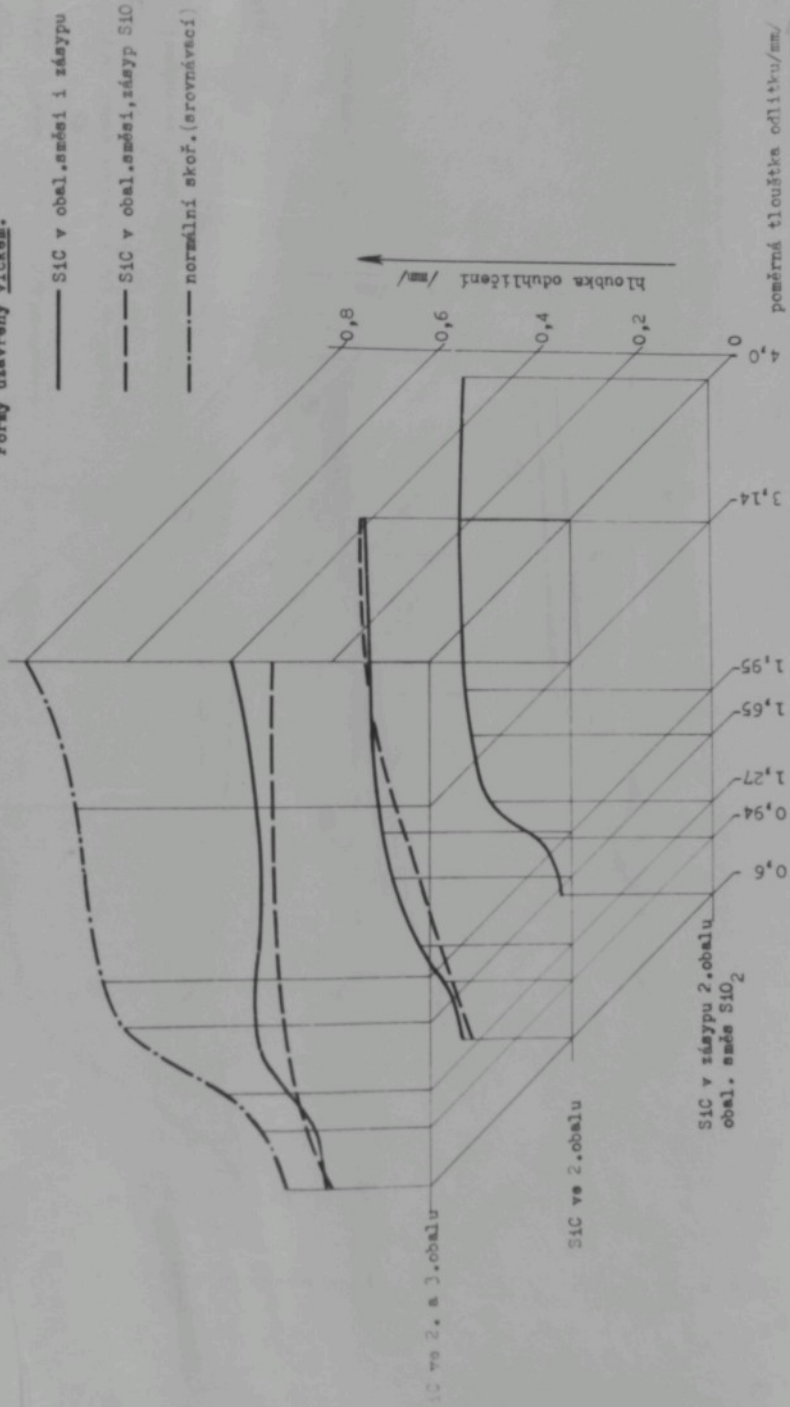
Výsledky dvou serií zkoušek s SiC při různé rychlosti chlazení odlitků - různé době setrvání odlitků ve formě /6, 15, 30 min. a 15 hod./ - ukazuje obr. 5.38. Nejpříznivější podmínky chlazení byly prokázány u odlitku ochlazeného ve formě 15 min. - hloubka oduhličení se zmenšila až o 80 % a u odlitku ochlazeného ve formě 6 min, kdy hloubka oduhličení se zmenšila o celého vzorku o 90 % ve srovnání s výsledky zkoušek za normálních podmínek. V obou případech se tedy snížilo oduhličení odlitků na hodnoty, které jsou menší než obvyklé přídavky na obrábění, včetně přídavků na broušení ploch tepelně zpracovaných.

Princip zábrany oduhličování přísadou karbidů do skořepiny v kombinaci s vytvořením ochranných nepropustných vrstev a zvýšenou rychlostí chlazení je předmětem patentní přihlášky autora [81]. Schema uspořádání formy a skořepiny ukazuje obr. 5.39.

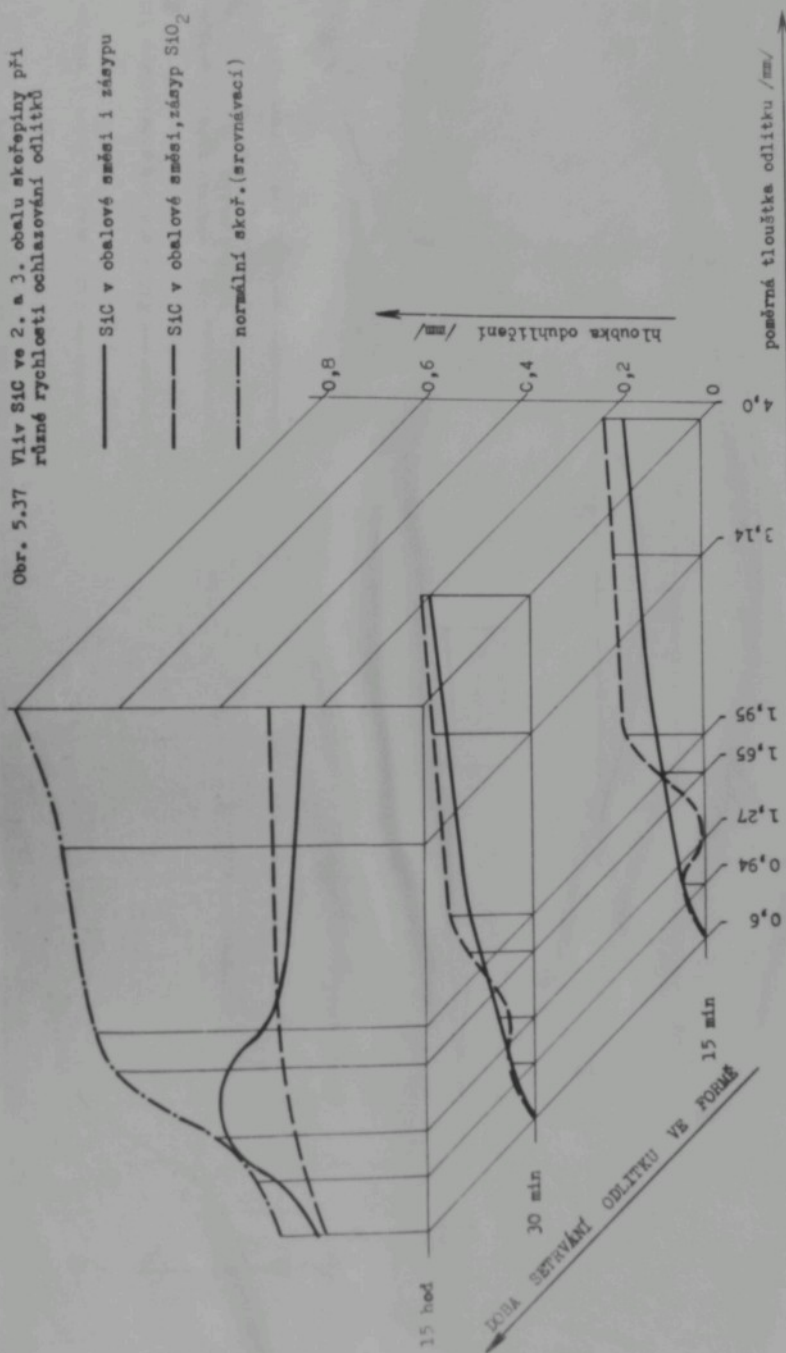
Obr. 5.35 Vliv různého množství SiC ve skotepině
(doba setrvání odlitku ve formě 15 hod.)



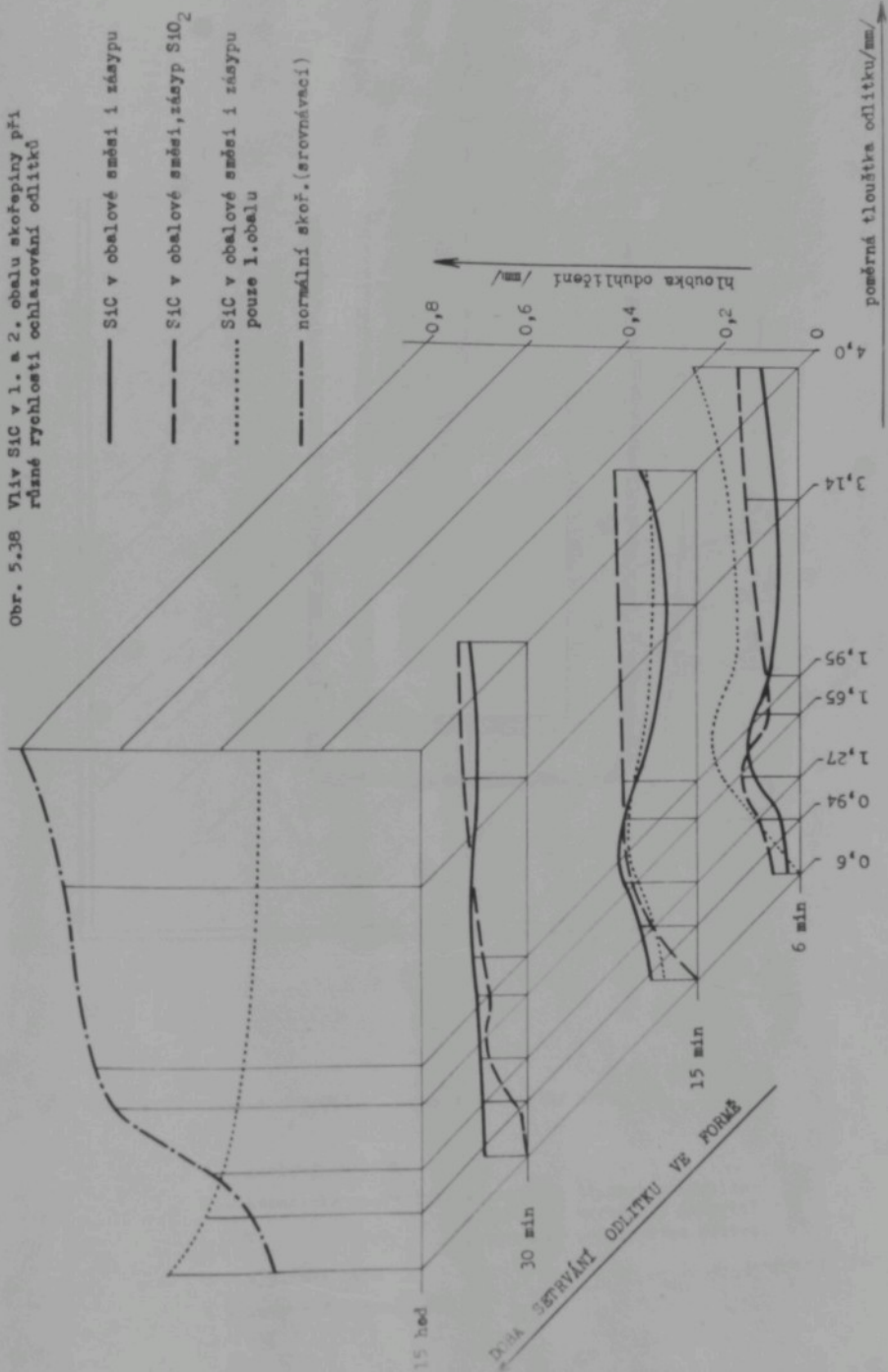
Obr. 5.36 Vliv různé množství SiC ve skořepině
(doba setrvání odlitku ve formě 15 hod.)
Formy uzavřeny víčkem.

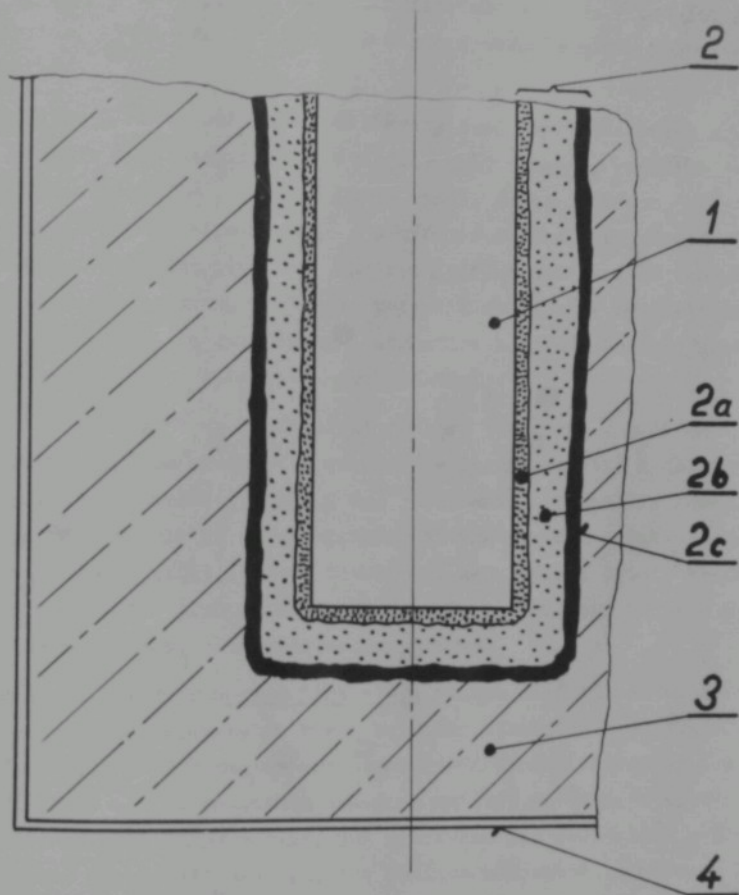


Obr. 5.37 Vliv SiC ve 2. a 3. obalu skloepiny při různé rychlosti ochlazování odlitků



Obr. 5.38 Vliv SiC v l. a 2. obalu sklopiny při
různé rychlosti ochlazování odlitků





Obr. 5.39 Schema uspořádání formy a skořepiny podle [81]

- 1 - ocelový odlitek
- 2 - keramická skořepina
 - a) vrstva s přidavkem karbidu
 - b) normální keramický materiál
 - c) ochranná nepropustná vrstva
- 3 - výplňová směs
- 4 - kovový formovací rám

5.3.7 Konstrukce odlitků a formy.

V tomto oboru byl systematickými zkouškami ověřován pouze vliv polohy odlitku ve formě a to jak na běžných odlitcích, tak i na vlastních zkušebních vzorcích, které byly připojeny k licím soustavám místo některých běžných odlitků.

U odlitku A /ze sortimentu ZŘR Uherský Brod/ bylo sledováno oduhličení na dvou místech a do diagramu na obr. 5.40 byly vyneseny průměrné hodnoty odpovídajících míst 1 a 2. Z obrázku je vidět, že oduhličování odlitků po výšce formy je značně nerovnoměrné a maxima se dosahuje těsně pod středem formy. V horní polovině převládá vliv rychlejšího ochlazování vzduchem, který do otevřené formy vstupuje, a v dolní polovině formy vliv rychlejšího odvodu tepla podložkou formy a bezpochyby i atmosféra s nižším obsahem kyslíku z ovzduší, která nepůsobí tak intenzivní oduhličování.

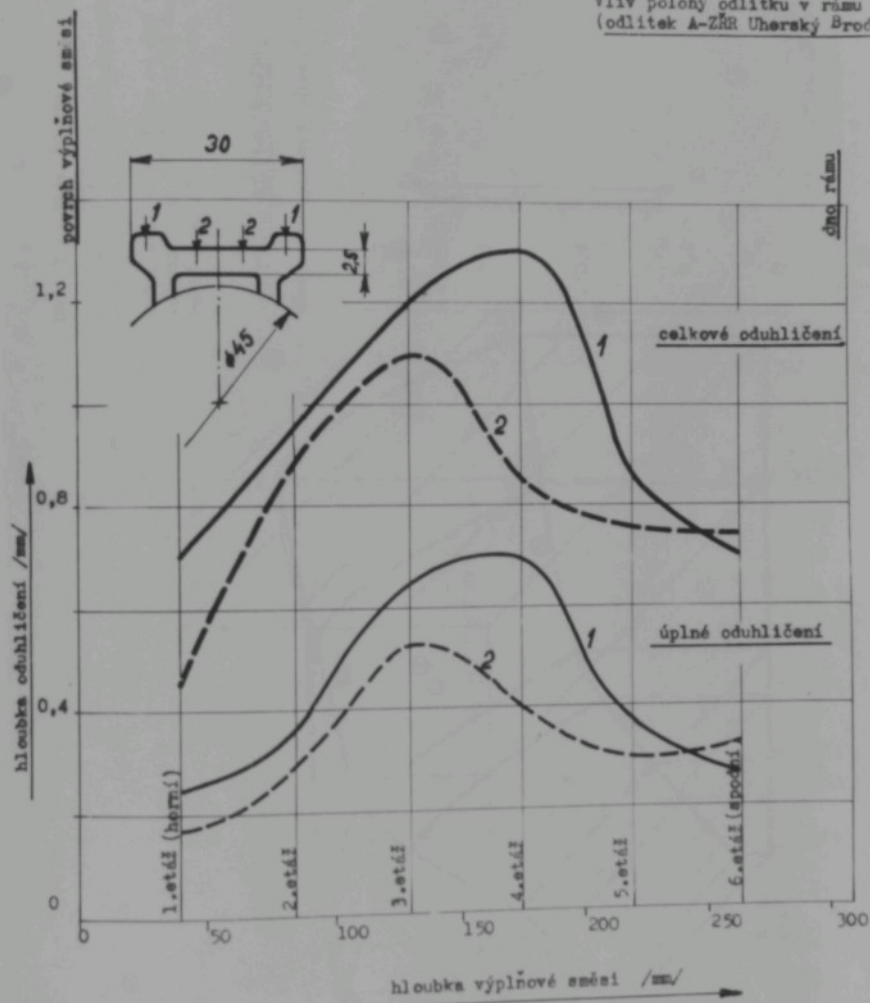
Obdobný charakter má i závislost na obr. 5.41, která zachycuje závislost polohy odstupňovaného zkušebního vzorku / v horní, střední a dolní etáži / na vtokové soustavě běžného odlitku B /ze sortimentu ZŘR Uherský Brod/. Je zajímavé, že polohou odlitku jsou ovlivněny hlavně střední a tlustší průřezy odlitku ve střední etáži, kde je oduhličení největší. I tyto výsledky potvrzují již dříve uvedený předpoklad o různém způsobu chlazení horní a spodní poloviny formy, event. složení atmosféry formy.

Avšak ani poměry v rovině téže etáže nejsou ideální při nejobvyklejší konstrukci vtokové soustavy ve tvaru svislého stromechu s odlitky umístěnými po obvodě. Vzhledem k tomu, že pro co nejvyšší využití taveniny a získání maximální produktivity je snahou sléváren umístit na vtokové soustavě maximální počet odlitků, nejsou často ani skořepiny pro jednotlivé odlitky od sebe odděleny a splývají mezi sebou v jedinou kompaktní keramickou hmotu. Tím se značně zmenší tepelné pole jednotlivých odlitků, nebo jejich částí a tuhnutí i chlazení odlitků už nelze posuzovat jednoduše podle jejich poměrných tloušťek stěn.

Podobné poměry nastávají i v těch částech odlitků, do kterých ústí sáčky a které se nacházejí v blízkosti mohutných vtokových kúlů. Vlastní tepelné pole jednotlivých odlitků dané jejich poměrnými tloušťkami je v takových místech zcela zanedbatelné vzhledem k tepelnému poli vtokového kúlu. Výsledkem takové situace je potom pokles hloubky oduhličení v závislosti příslušného průřezu odlitku od povrchu kúlu, a to i v prismatických částech odlitků. Dokladem toho je např. obr. 5.42, který znázorňuje tyto poměry na jednoduchém malém odlitku C/ze sortimentu ZŘR Uherský Brod/. Pod graf oduhli-

Obr. 5.40

Vliv polohy odlitku v rámu
(odlitek A-ZRR Uherský Brod)

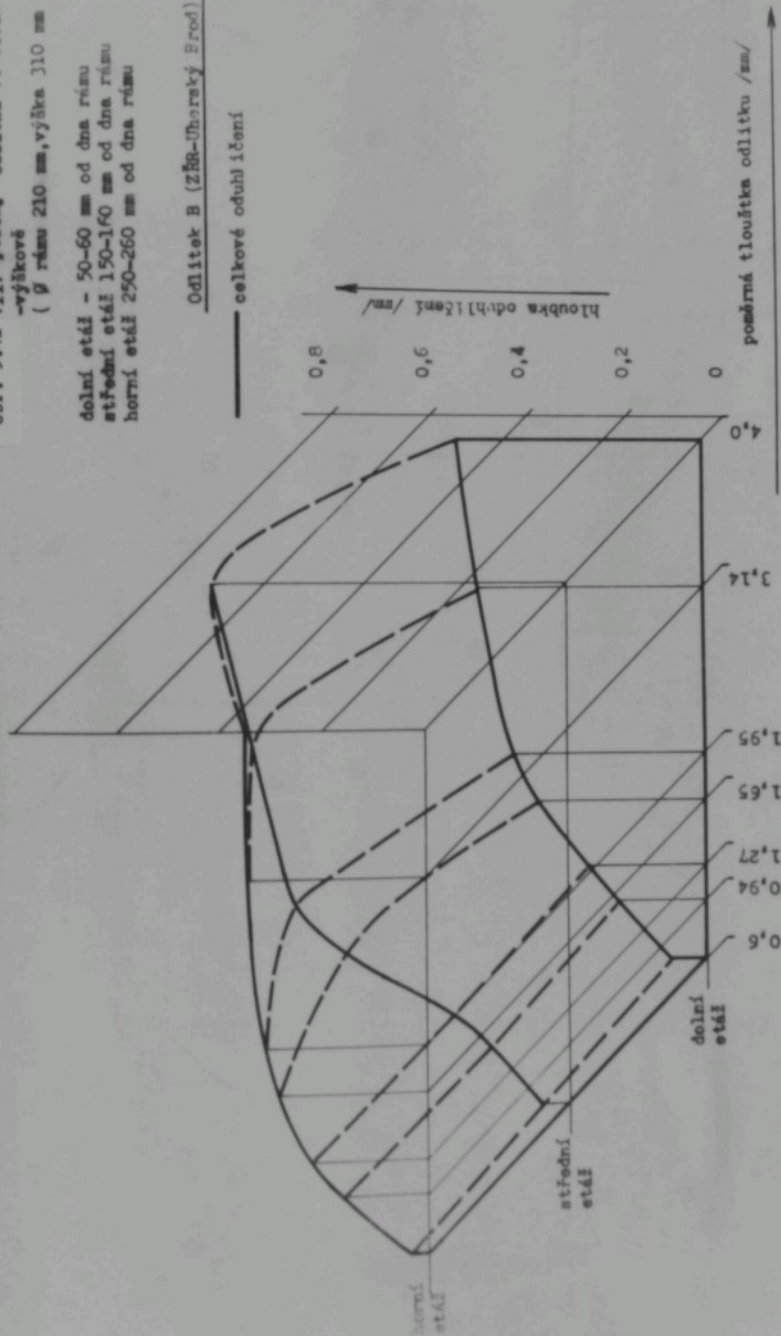


Obr. 5.41 Vliv polohy odlitku vs formě
-výškové
(Ø rámu 210 mm, výška 310 mm)

dolní stál - 50-60 mm od dna rámu
střední stál 150-160 mm od dna rámu
horní stál 250-260 mm od dna rámu

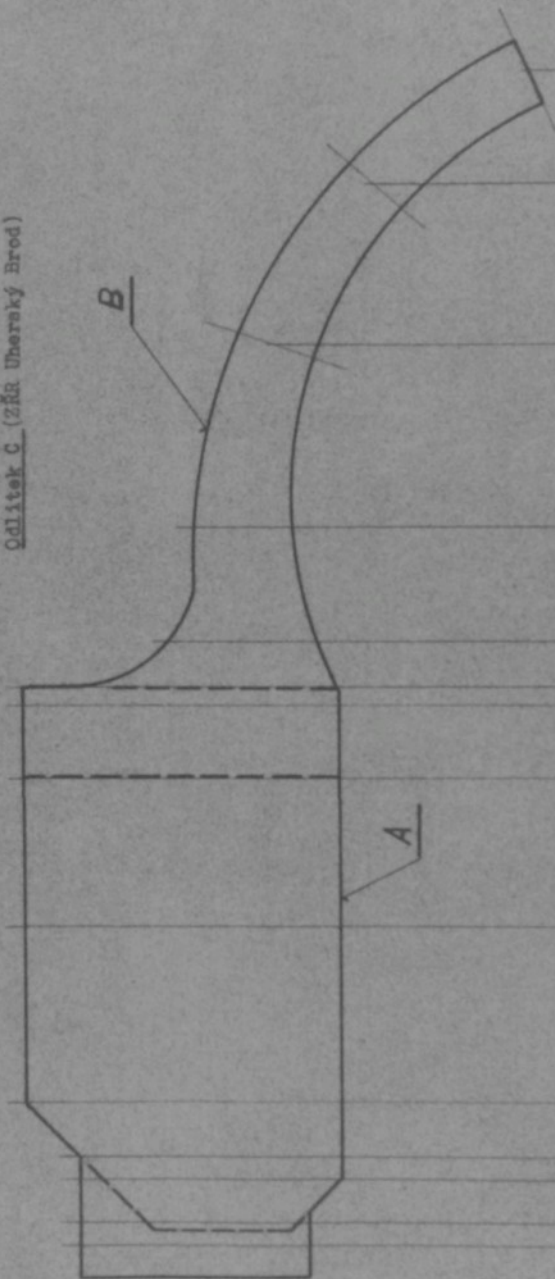
Odlitek B (Z88-Uhorský Brod)

— celkové odhličení

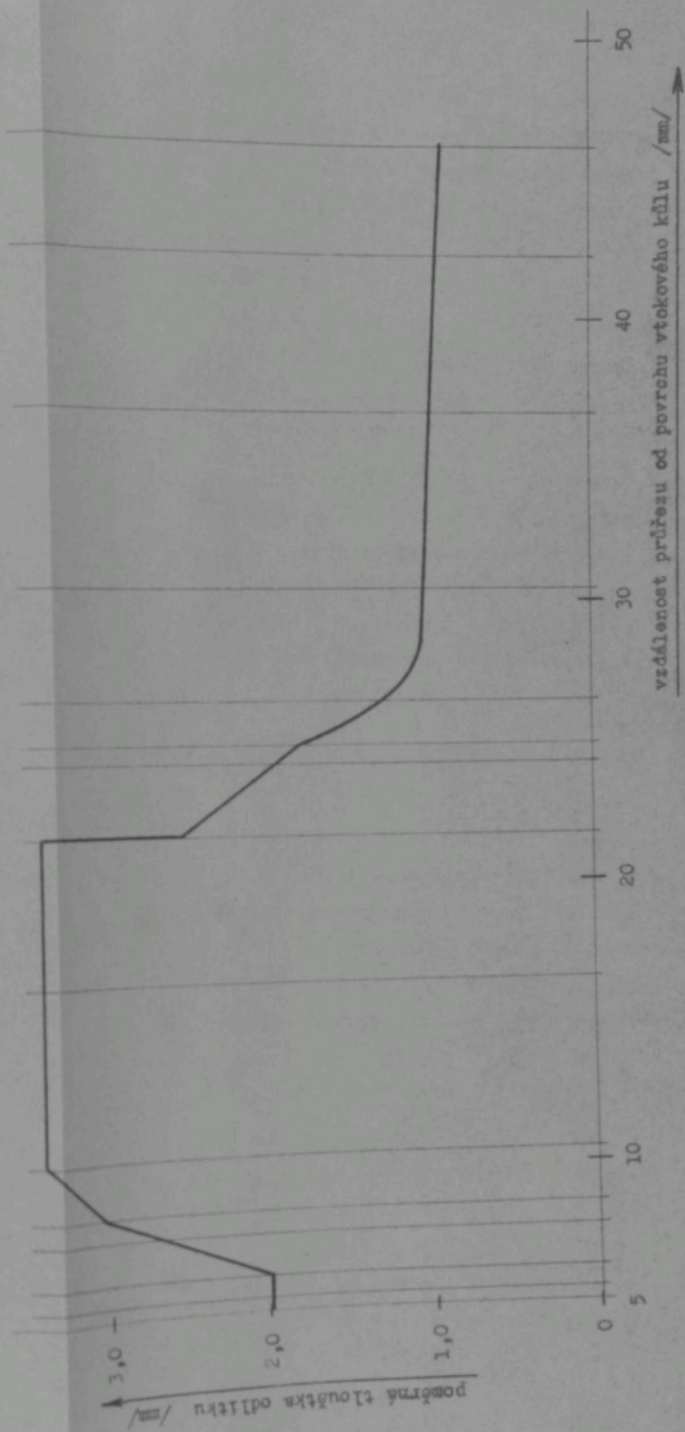
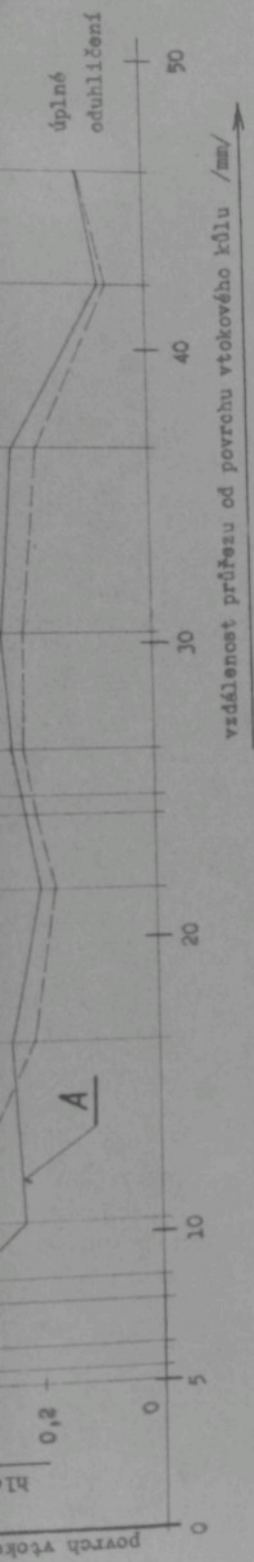


Obr. 5.42 Vliv tepelného pole vtokového křlu
na hloubku odúhličení.

Odlitek C (železný Bred)



1,0



žení je současně vyznačena i poměrná tloušťka odlitku v různých proměřovaných průřezích. Přestože v místě přechodu do tenké zahnuté části odlitku klesá na 2/3 původní velikosti, hloubka oduhličení nevyskytuje v této části žádnou výraznější změnu a postupně pomalu klesá ve směru radiálního gradientu tepelného pole vtokového kólu. Je nesporné, že k této situaci přispělo i umístění a vliv sousedních odlitků.

Z uvedených zkoušek plyne pro současnou praxi ten důležitý závěr, že ty části odlitku, u kterých bude nutné snížit hloubku oduhličení na minimum by měly být při stávající technologii umístěny co nejdále od vtokového kólu, pokud to dovolí jejich tvar ve smyslu obecných slévárenských zásad pro vtokování a nálitkování odlitků.

Pro dosažení lepších poměrů při chlazení odlitků tedy bude značně záležet na velikosti a rozměrech vtokové soustavy každého stramečku vzhledem k velikosti a počtu odlitků na této soustavě. Přestože nelze upírat progresivní charakter různým druhům standartisace a typisace v oboru vtokových soustav, není z uvedených důvodů nejvýhodnější zavedení jediné velikosti vtokové soustavy pro všechny druhy a velikosti odlitků.

5.4. Vliv studovaných parametrů na výslednou strukturu odlitků a jejich tvrdost, event. obrobiteľnosť.

V předcházejících kapitolách jsme posuzovali vliv jednotlivých parametrů pouze z hlediska jejich působení na mechanismus a kinetiku oduhličovacích nebo okysličovacích reakcí atmosféry skořepiny, formy nebo oceli a povrchem ocelového odlitku. Jako jeden z velmi výrazně působících parametrů se ukázala zejména rychlost ochlazování odlitků a dále i chemické složení odlévané oceli; právě při kombinaci současného působení zvýšené rychlosti chlazení a některého dalšího parametru, včetně změněného složení oceli, bylo v několika případech dosaženo velmi dobrých výsledků ve smyslu zábrany nebo omezení oduhličení.

Zvýšená rychlost ochlazování se projevuje nejen přímo při různých způsobech chlazení odlitků ve formách i mimo ně, ale také jako důsledek vlivu některých parametrů - např. rychlost chlazení odlitků nebo jejich částí lze ovlivnit materiálem formy, lící teplotou taveniny a předehřívací teplotou forem, konstrukcí formy a konstrukcí vtokové soustavy a odlitku a pod.

Rychlost ochlazování odlitků a forem spolu s určitým chemickým složením oceli neovlivňuje však pouze průběh reakcí oduhličování a okysličování povrchu

odlitků při vysokých teplotách, ale i průběh dějů při překrytaliizačních ocelí při rospadu austenitu při teplotách A_3 a nižších, t.j. při teplotách, kdy reakce oduhlíčování probíhají méně intenzivně nebo už neprobíhají vůbec. Právě v této teplotní oblasti působí rychlost chlazení ocelových odlitků o daném chemickém složení na vytvoření výsledného charakteru sekundární struktury odlitku v celém průřezu a tedy i výsledných vlastností odlitku ve stavu po odlití - zejména pak na vlastnosti pevnostní, houževnatost, tvrdost a event. i obrobitelnost.

5.4.1 Rychlost chlazení zkušebních vzorků.

Zkoušky a měření rychlosti chlazení zkušebních vzorků měly převážně informativní charakter a byly provedeny na zkušebních odlitcích podle obr. 5.9 v obvyklém uspořádání formy dle obr. 5.10, a to opět za podmínek, které vystihují standartní podmínky /viz. kap. 5.2 a 5.3/. Měření byla provedena celkem na 6 formách a ukázala pouze velmi malé vzájemné rozdíly, takže hodnoty dále uvedené a zpracované ve výpočtech a grafech dobře vystihují teplotní podmínky provedených zkoušek.

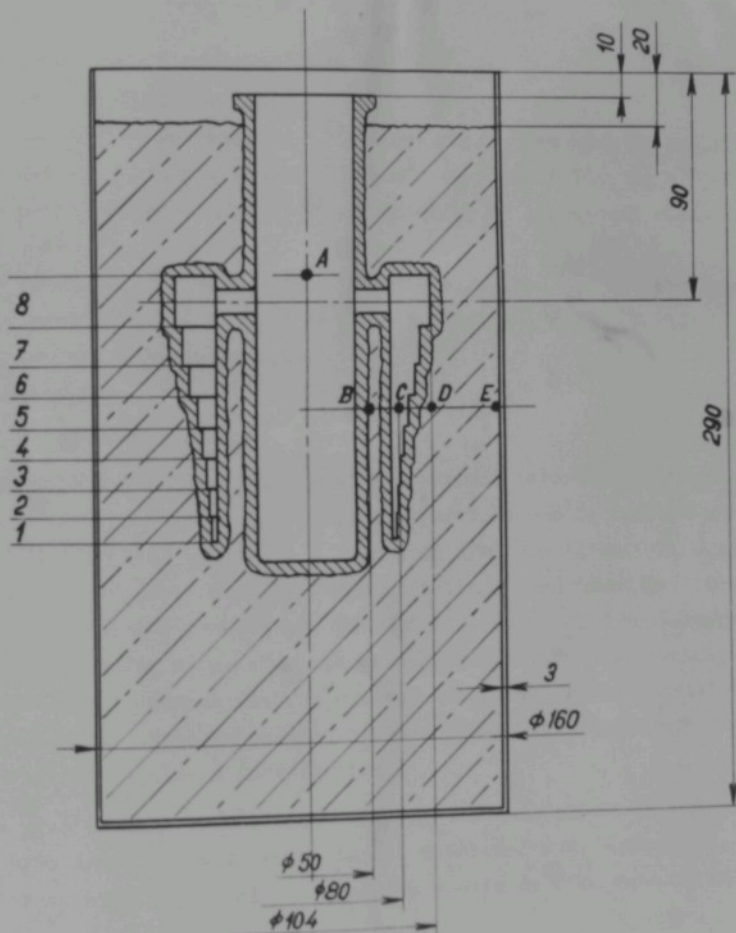
Schema a polohu měřených míst ve formě a jejich označení ukazuje obr. 5.43, přesnější určení měřených hodnot tab. 5.2.

Tab.č. 5.2

	měřená veličina	poloha čidla
A	tuhnutí a chladnutí oceli	v ose vtokového kálu / $\varnothing$ 42 mm/
B	teplota povrchu skořepiny	ve styku se skořepinou / $\varnothing$ 50 mm/
D	teplota výplňové směsi ve vratvě	ve styku s výplň.směsí / $\varnothing$ 104 mm/
E	teplota výplňové směsi u rámu	ve styku s výplň.směsí / $\varnothing$ 150 mm/

Křivka tuhnutí a chladnutí oceli /místo A/ byla měřena termočlánkem PtRh-Pt v ochranné trubce z křemenného skla, v ostatních místech B, D a E byla teplota měřena termočlánkem Chromel-alumel bez ochrany. Veškeré naměřené hodnoty byly registrovány zapisovačem v intervalech po 20 vteřinách až 1 minutě. Chladnutí bylo sledováno vždy až do dosažení normální teploty jak u odlitků, které chladly ve formě, tak i u odlitků, které byly během chladnutí z formy vyjmuty a ochlazovány dále na volném vzduchu.

Experimentálně byla sledována v první řadě doba tuhnutí uhlíkové oceli s 0,58 % C /0,73 % Mn, 0,27 % Si/ v zasypané skořepině a bylo zjištěno, že ve vtokovém kálu končí krystalizace při teplotě 1390°C za 5 minut po odlití.



Obr. 5.43 Schéma měření teplot ve formě a odlitku

Tento výsledek získaný měřením byl ověřován též výpočtem podle vzorce NECHENDZIHO [63]

$$Z_T = R^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{L^2 \cdot \gamma_M^2}{/t_S - t_F/^2 \cdot b_F^2} \cdot \left[1 + 2 \cdot \frac{C_M}{L} \cdot /t_L - t_S/ \right] \quad /5.6/$$

kde Z_T - doba tuhnutí odlitku /hod/

R - poměrná tloušťka odlitku /m/

L - latentní krystalizační teplo /kcal/kg/ - pro ocel 65 kcal/kg [63]

γ_M - hustota kovu při ztuhnutí /kg/m³/ - pro ocel 7500 kg/m³ [67]

C_M - měrné teplo kovu při tuhnutí /kcal/kg.°C/ - pro ocel 0,165 kcal/kg °C [67]

b_F - koeficient tepelné difuze formy (kcal/m².hod^{1/2}.°C) - pro keramickou formu SiO₂ při teplotě 860°C - 30 kcal/m².hod^{1/2}.°C [19]

t_L - teplota likvidu /°C/

t_S - teplota solidu /°C/

t_F - teplota formy /°C/

který obsahuje i opravný koeficient pro zahrnutí intervalu tuhnutí slitiny. Výpočtem bylo zjištěno, že při teplotě formy $t_F = 860^\circ\text{C}$, teplotě likvidu $t_L = 1455^\circ\text{C}$ a teplotě solidu $t_S = 1390^\circ\text{C}$ má být doba tuhnutí $Z_T = 0,106$ hod., t.j. 6,36 min. Ve srovnání s výsledkem zjištěným experimentálně je výsledek výpočtu velmi blízký, protože při tuhnutí odlitku v chladnoucí zasypané skořepině, kdy do formy má přístup vzduch ochlazující přímo skořepinu, nejsou zajištěny všechny předpoklady pro uvedené analytické řešení, zejména není forma homogenním nekovovým poloprostorem s konstantní teplotou a mění se také koeficient tepelné difuze formy b_F .

Pro výpočet doby tuhnutí jednotlivých odstupňovaných částí zkušebního odlitku byla proto vzata v úvahu nikoliv vypočtená doba tuhnutí Z_T , ale skutečně naměřená, t.j. 5 min. Z obecného vzorce po dobu tuhnutí odlitku

$$Z_T = \frac{R^2}{K_T^2} \quad /5.7/$$

byl určen koeficient tuhnutí K_T /m/hod^{1/2}/, který lze považovat pro dané teplotní podmínky a pro danou ocel a materiál formy za hodnotu konstantní. Pro válec o průměru $d_V = 42$ mm je $R = 0,015$ m a pro dobu tuhnutí 5 min. /0,0833 hod/ nabývá koeficient tuhnutí hodnoty $K_T = 0,0366$ m/hod^{1/2}, t.j. $K_T^2 = 0,00132$ m²/hod. Doba tuhnutí jednotlivých částí zkušebního odlitku /1-8/ jež byla určena ze vzorce

$$Z_T = \frac{R^2}{0,00132}$$

/-hod/

/5.8/

je uvedena v tab. 5.3. Z tabulky je patrné, že zkušební odlitek tuhne poměrně velmi rychle, zejména v nejtenších průřezech, kdy tuhnutí trvá řádově vteřiny a celý zkušební odlitek v části 1 až 8 stuhne během 67 vteřin.

Chladnutí odlitků ve formě bylo opět zjišťováno jednak experimentálně /měřeny body A, B, D a E/ a jednak analyticky - zčásti počítařsky a zčásti graficky. Analytické řešení je však prakticky možné pouze ve stavu regulární fáze, t.j. prakticky pouze za podmínky, kdy teplotní pole není již závislé na počátečním stavu, nenastávají zákonité nebo nahodilé změny teplotních poměrů chladičného tělesa /např. též překrystalisace/ a teplota prostředí je konstantní [63, 69]. Za těchto předpokladů nabývá zákon změny teplotního pole v závislosti na čase podoby logaritmické závislosti.

$$\ln \left(\frac{t_x - t_p}{t_{CH} - t_p} \right) = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\alpha}{C_M \cdot \gamma_M} \cdot Z_{CH} \quad /5.9/$$

kde Z_{CH} - doba chladnutí /hod./ z teploty počátku chladnutí t_{CH} na libovolnou teplotu t_x při konstantní teplotě prostředí t_p

α - koeficient přestupu tepla z chladičného tělesa do okolního prostředí /konvekce a sálání/

Rovnici 5.9. upravíme na tvar

$$\ln /t_x - t_p/ = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\alpha}{C_M \cdot \gamma_M} \cdot Z_{CH} + \ln /t_{CH} - t_p/ \quad /5.10/$$

který představuje v semilogaritmických souřadnicích

$\ln /t_x - t_p/ - Z_{CH}$ přímku.

Při chladnutí ocelových odlitků odlévaných do zasypávaných skořepin musíme však za různých poměrů chladnutí uvažovat i různou teplotu prostředí:

- při chladnutí odlitků v období, kdy teplo uvolněné odlitkem se téměř zcela akumuluje ve stěně formy a teplota její vnější stěny se výrazně nemění, se uvažuje teplota formy t_p
- při chladnutí odlitků mimo formu /po vyjmutí odlitku z výplňové směsi/ je teplotou prostředí teplota okolního ovzduší, t.j. normální teplota 20°C.

Průběh chladnutí jednotlivých částí odstupňovaného zkušebního váčku v místech 1 - 8/ byl proto stanoven za ideálních poměrů podle změřeného průběhu chladnutí kůlu. Výchozími hodnotami pro výpočet v oblasti regulární

fáze byly ~~naměřeny~~ hodnoty pro vtokový kůl - válec o ϕ 42 mm / $R = 0,0105$ m /

$$Z_{CH_1} = 1 \text{ min} / 6 \text{ min. po odlití/} - \text{teplota } t_1 = 1312^\circ\text{C}$$

$$Z_{CH_2} = 11 \text{ min} / 16 \text{ min. po odlití/} - \text{teplota } t_2 = 1045^\circ\text{C}$$

při teplotě počátku chlazení $t_{CH} = t_S = 1390^\circ\text{C}$ a teplotě prostředí

$$t_P = t_F = 860^\circ\text{C}.$$

Po dosažení těchto hodnot do rovnice 5.10 dostaneme pro $R = 0,0105$ m / vtokový kůl / v oblasti regulární fáze rovnici

$$\ln /t_x - 860/ = -1,0126 \cdot Z_{CH} + 1,155 \quad /5.11/$$

a pro libovolné R

$$\ln /t_x - 860/ = - \frac{1,0126 \cdot 0,0105}{R} \cdot Z_{CH} + 1,155 \quad /5.12/$$

Z tohoto výrazu můžeme potom určit rovnici pro výpočet doby chlazení kteréhokoliv průřezu odlitku /určeného R / na libovolnou teplotu t_x při teplotě formy $t_P = 860^\circ\text{C}$.

$$Z_{CH} = \frac{1,155 - \ln /t_x - 860/}{0,01063} \cdot R \quad /mod./ \quad /5.13/$$

Vypočtené hodnoty Z_{CH} pro jednotlivé části zkušebního vzorku jsou pro teploty $t_x = 1000^\circ\text{C}$ a $t_x = 861^\circ\text{C}$ uvedeny v tabulce 5.3 a to jednak jako hodnoty pouze doby chlazení Z_{CH} a jednak jako celkové doby tuhnutí a chlazení

$$Z_{celk.} = Z_T + Z_{CH} \quad /5.14/$$

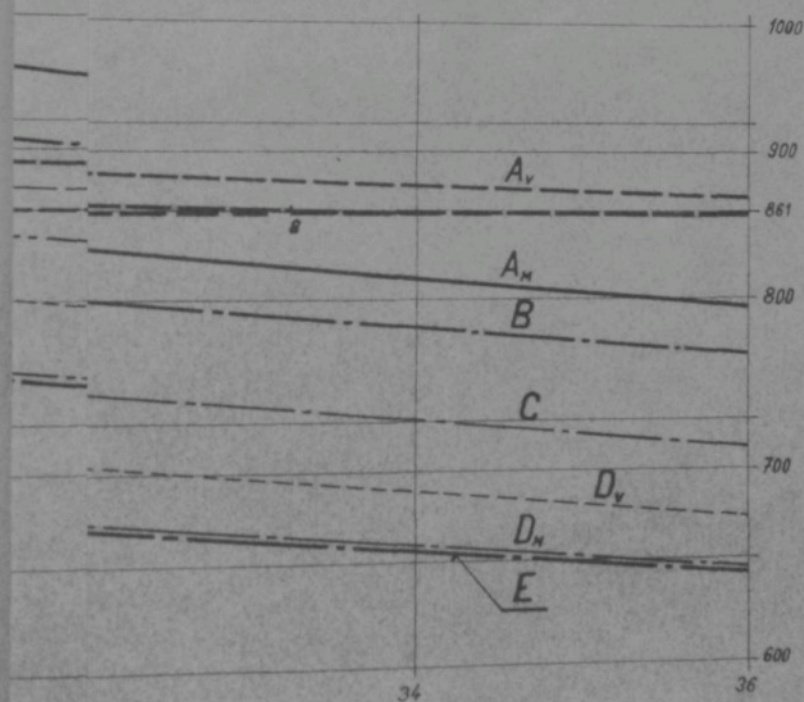
Graficky jsou uvedeny naměřené i vypočtené hodnoty na obr. 5.44. V tomto grafu se však vypočtené ani naměřené hodnoty nejeví jako přímky, protože diagram pro další použití je sestaven v souřadnicích $\log /t_x - 20/ - Z_{CH}$ a nikoliv v souřadnicích $\log /t_x - 860/ - Z_{CH}$, jak by odpovídalo rovnici 5.12. Tvar křivek chlazení 1 až 8 byl však sestaven graficky podle diagramu v souřadnicích $\log /t_x - 860/ - Z_{CH}$, kde je tato závislost přímková.

Souřadnice $\log /t_x - 20/ - Z_{CH}$ byly zvoleny proto, že nejen umožňují názorněji vystihnout charakter křivek ochlazení a dovolují zakreslit i teploty nižší než 861°C , ale hlavně proto, že závislosti ochlazení odlitků vzduchem $/20^\circ\text{C}/$ po jejich vyjmutí z formy se budou jevit v oblasti regulární fáze jako přímky. Podobně se bude jako přímková závislost jevit i ochlazení formy /včetně odlitku/ od doby, kdy dojde ve formě téměř k vyrovnání teplotních

Vypočtené doby tuhnutí a chlazení jednotlivých průřezů kufelních odlitků.

(chlazení ve formě, $t_p = 860^\circ\text{C}$)

Označení průřezu		1	2	3	4	5	6	7	8	9
$R \cdot 10^3$	m	0,6	0,94	1,27	1,65	1,95	3,14	4,0	4,95	10,5
	m^2	0,36	0,881	1,62	2,72	3,8	9,89	16,0	24,5	110,25
Celková doba tuhnutí Z_T	hod.	0,00278	0,00657	0,0123	0,0206	0,0288	0,0075	0,0121	0,0185	0,0333
	min.	0,017	0,04	0,075	0,124	0,173	0,45	0,73	1,11	5,0
	s.	1,02	2,4	4,5	7,45	10,4	27	44	67	300
Doba chlazení na teploty 1000°C Z_{CH1000}	hod.	0,0126	0,0196	0,027	0,036	0,041	0,066	0,084	0,104	0,22
	min.	0,77	1,18	1,63	2,16	2,46	3,96	5,05	6,23	13,4
	s.	46	71	98	130	148	238	303	374	804
Celková doba tuhnutí a chlazení na 1000°C $Z_{celk1000}$	min.	0,787	1,22	1,705	2,284	2,533	4,41	5,78	7,34	18,4
	s.	47	73,4	102,5	137,45	158,4	265	347	441	1104
Doba chlazení na teploty 861°C Z_{CH861}	hod.	0,0651	0,103	0,138	0,179	0,212	0,341	0,434	0,539	1,14
	min.	3,906	6,18	8,3	10,72	12,7	20,45	26	32,3	68,4
	s.	234	371	496	644	762	1227	1560	1940	4100
Celková doba tuhnutí a chlazení na 861°C $Z_{celk861}$	min.	3,91	6,22	8,34	10,85	12,9	20,90	26,7	33,41	73,5
	s.	235	373	500	651	772	1254	1604	2007	4400



doba tuhnutí a chlazení (min)

gradientů na rozhraní mezi odlitkem a formou a forma bude dále chladnout jako více-méně homogenní těleso, což přibližně jednoznačně v úvahu pod teplotami přeměny oceli, v našem případě již prakticky od doby 19 - 20 min. po odlití /viz. obr. 5.44 - čáry A, B, D, E/ a v případě odlitku vyjmutého za 6 minut po odlití z formy již od 14 min.

V diagramu na obr. 5.44 jsou mimo uvedené závislosti zakresleny ještě průběhy teplot ve výplňové směsi v blízkosti kovového rámu /křivka E/, ve výplňové směsi na válcové ploše o ϕ 104 mm /křivka D_M /, která leží ve stejné vzdálenosti od středu kúlu jako nejvzdálenější plošky zkušebního odlitku v části 6 proti vtoku /viz. obr. 5.43/, dále průběh teploty vnějšího povrchu skořepiny na kúlu /křivka B/. Vzhledem k tomu, že mezi skořepinou kúlu /místo E/ a kovovým rámem /místo E/ je pouze výplňová směs stejného složení, byl pro podmínky vedení tepla válcovou stěnou výpočet stanoven teoretický průběh teplot na válcové ploše o ϕ 80 mm /křivka C/-/zasahuje právě nejtěsnější části zkušebního odlitku/ a kontrolně i na ploše o ϕ 104 mm /křivka D_V /.

Příslušné teploty ve stěně /vrstvě/ výplňové směsi byly pro jednotlivé časové úseky vypočteny ze vzorce pro průtok tepla válcovou stěnou [69]

$$t_x = t_B - (t_B - t_E) \cdot \frac{\ln \frac{d_x}{d_B}}{\ln \frac{d_E}{d_B}} \quad /5.15/$$

kde t_x - hledaná teplota na válcové ploše d_x

t_B, t_E - teploty na největším d_E a nejmenším d_B průměru válcové stěny

Uvedený rozbor tepelných poměrů v zasypávaných keramických skořepinách při odlévání oceli do žhavých keramických skořepin, lze považovat vzhledem k poměrně malému množství naměřených hodnot a více-méně idealizovanému analytickému řešení - ve skutečných podmínkách nejsou splněny všechny nutné fyzikální předpoklady výpočtu - pouze za informativní, umožňuje však vysvětlit a zdůvodnit řadu dříve vyslovených závěrů.

Pouze z hlediska tepelných poměrů ve zkušebních formách rozbor ukazuje, že:

- a/ časový úsek tuhnutí jednotlivých průřezů odlitků - zejména průřezů do poměrně tloušťky odlitků $R < 0,002$ m - je poměrně velmi krátký /řádově vteřiny až desítky vteřin/, zatímco doba tuhnutí vtokového kúlu je několika násobně delší a jeho průměr je tedy vůči odlitku neúměrně velký.

- b/ Časové úseky ochlazení jednotlivých průřezů odlitků jsou vzhledem k lineární závislosti doby ochlazení Z_{CH} na poměrné tloušťce odlitku R vzájemně vyrovnanější. Tento jev při ochlazení je však z hlediska zábrany oduhličování méně příznivý, protože se varustajícím R se prodlužuje téměř úměrně i celková doba tuhnutí a ochlazení $Z_{celk.}$ po kterou je vystaven povrch tuhnoucího a ochladnoucího odlitku vysokým teplotám /viz. tab. 5.3 pro teploty 1000 a 861°C/.
- c/ Doby ochlazení tenkých průřezů /malá R / se budou ve skutečnosti prodlužovat ve srovnání s dobami vypočtenými, a to vlivem působení tepelného pole mohutného vtokového kálu tak, že teplota odlitků bude klesat bezpochyby v teplotním rozmezí daném křivkami C a D_M . Výsledkem toho budou opět delší expozice povrchu odlitků vůči atmosféře při vyšších teplotách, zejména u velmi malých průřezů.
- d/ Během ochlazení se mění vliv ^{emj} proudění vnějšího vzduchu do formy charakter tepelného pole vtokového kálu i odlitků a nelze proto předpokládat ochlazení odlitků pouhým vedením tepla výplňovou směsí formy /srovnaj průběh křivky podle hodnot vypočtených D_v a hodnot skutečně naměřených D_M /.
- e/ Příznivě se projevuje vyjmutí odlitku z výplňové směsi krátce po stuhnutí, např. po 6 min. po odlití, protože se tak zajistí prudký pokles teplot vtokového kálu a přirozeně i jednotlivých průřezů odlitků a skráť se tak podstatně doba, po kterou se stýká povrch odlitku s atmosférou při vysokých teplotách. Z obr. 5.44 je vidět, že při ochlazení odlitků ve formě se dosáhne ochlazení kálu na teploty 723°C za 44 min po odlití, ale při rychlejší chlazení odlitků na vzduchu po vyjmutí skořepiny z formy /za 6 min. po odlití/ se dochází ke stejným poměrům již za 10 min. po odlití. Podobně se projeví vyjmutí žhavého odlitku z formy po době 10 až 30 minut po odlití, i když s postupně klesajícím vlivem na zvýšení rychlosti ochlazení při vysokých teplotách a tedy i na zmenšení oduhličování. Po delších dobách setrvání odlitků ve formě je už význam rychlejšího chlazení na vzduchu poměrně menší, zejména u malých průřezů, jak potvrzují též výsledky vlastních zkoušek /obr. 5.32/.

Ve smyslu těchto důležitých závěrů a podle výsledků měření i výpočtů lze určit hodnoty středních rychlostí ochlazení v několika teplotních intervalech pro odlitky ochladnoucí ve formě a pro odlitky ochladnoucí od 6 minut po odlití na volném vzduchu.

Pro ochlazení jednotlivých částí odstupňovaného odlitku ve formě byly určeny rychlosti ochlazení v intervalech 1390 - 1000°C a 1000 až 861°C

z vypočtených hodnot dle tab. 5.3 - experimentálně ověřenou hodnotou jsou však pouze rychlosti chladnutí vtokového kólu A - viz tab. 5.4. V této tabulce jsou pro každý teplotní interval vyznačeny jak hodnoty vypočtené, tak i hodnoty naměřené nebo hodnoty určené z diagramu na obr. 5.44.

V případě odlitků ochlazovaných ve formě až k normální teplotě můžeme ve smyslu obr. 5.44 rozdělit celé teplotní pásmo chladnutí na 4 intervaly:

- a/ V intervalu 1390 až 1000°C je možno oprávněně předpokládat "skutečné" rychlosti chladnutí téměř stejné jako jsou hodnoty vypočtené, protože v tak krátkém časovém intervalu se nemůže ještě výrazně projevit vliv kólu.
- b/ V intervalu 1000 až 861°C dochází k překrývání tepelného pole odlitků tepelným polem vtoku a proto hodnoty rychlosti chladnutí vypočtené bez úvahy působení vtoku nebudou u menších průřezů /1 až 5/ tak vysoké jak bylo vypočteno a současně větší průřezy /7,8/ budou chladnout pravděpodobně kratší dobu vlivem rychlejšího ochlazování skořepin vnějším vzduchem ve formě, podobně jako kólu/A/.
- c/ V intervalu 860 až 600°C, kdy forma chladne téměř jako homogenní těleso, budou odlitky bez rozdílu průřezu ochlazovány téměř stejnou rychlostí cca 6 °C/min, což je rychlost poměrně malá.
- d/ V intervalu 600 - 450°C budou nadále poměry obdobné jako u předchozího intervalu, avšak s tím rozdílem, že rychlost ochlazení dále poklesne až na hodnotu 4,0°C/min.

Značně rozdílné poměry budou nastávat u odlitků, které budou po vyjmutí z výplňové směsi ochlazovány spolu se skořepinou na volném vzduchu. V tab. 5.4 je uveden příklad, kdy odliček byl vyjmut z výplňové směsi po 6 min. po odlití /viz.též.obr. 5.44/ /křivka A₆/. Pro zábramu oduhličení je velmi vysoká rychlost ochlazení při vysokých teplotách /1312 - 840°C/, která bude u tenších průřezů ještě vyšší než rychlost chlazení vtoku /230°C/min/. Obdobné poměry nastanou i při nižších teplotách /840 - 600°C - rychlost chlazení vtoku 34°C/min a 600 - 400°C - rychlost 12,5°C/min/. Určení rychlosti chladnutí jednotlivých průřezů 1 - 8 zkušebního odlitku nelze ani přibližně provést jednoduchým výpočtem, protože skořepina na odlitku tvoří vlastně izolující vrstvu, která je stejně tlustá na všech částech odlitku a tedy rychlost chladnutí jednotlivých průřezů 1 až 8 už nebude úměrná pouze poměrné tloušťce odlitku, ale hlavně podmínkám přestupu tepla keramickou skořepinou do ovzduší.

Střední rychlosti chlazení ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jednotlivých průřezů zkušebních odlišků.

Způsob chlazení	Interval teplot ($^{\circ}\text{C}$)	Označení průřezu $R \cdot 10^3$ (m)	1	2	3	4	5	6	7	8	A
Ochlazování odlišků ve formě	1090 - 1000	výpočet skutečn.	510	330	240	180	158	98	78	53,2	10,5
	1000 - 861	výpočet skutečn.	45	25,2	21	16,3	13,7	8,6	6,7	5,4	2,5
	861 - 600	výpočet skutečn.			$\sim 8 \div 9$			$\sim 8,8$	$\sim 10,0$	$\sim 10,8$	12,5
	600 - 400	výpočet skutečn.				$\sim 6,2$					6,2
		výpočet skutečn.				$\sim 4,0$					4,0
		výpočet skutečn.									
Po 6 min. po odlišť echlazené volně vzduchem	1312 - 840	výpočet skutečn.						$R = 2,5 \text{ mm}$			230
	840 - 600	výpočet skutečn.				(ocelový polotovár bez skořepiny) [B2]		218			54
	600 - 400	výpočet skutečn.				(ocelový polotovár bez skořepiny) [B2]		174			14
		výpočet skutečn.									27
		výpočet skutečn.									12,5

Pozn.: Experimentálně získané "skutečné" hodnoty jsou vyznačeny orámováním (průřez A).

Značný vliv skořepiny na rychlost chlazení je patrný ze srovnání hodnot rychlostí chlazení změřených na vtoku se skořepinou /viz. tab. 5.4 - hodnoty 34 a 12,5°C/min/ s hodnotami rychlosti chlazení ocelových tyčí /bez skořepiny/ téhož válcového průřezu z teplot 850°C na klidném vzduchu /hodnoty 54 a 27°C/min/. Současně jsou v tabulce též vyznačeny rychlosti chlazení pro ocelový válec bez skořepiny o $\varnothing$ 10 mm /R = 0,0025 m/ [82] a podle těchto reálných hodnot ochlazování ocelových polotovárů známých z tepelného zpracování ocelí [82] a podle vlastních naměřených rychlostí chlazení je možno řádově odhadnout rychlosti chlazení pro případ vyjímání odlitků z formy po 6 min. po odlití takto:

interval teplot	R	rychlost chlazení
840 - 600°C	0,0006 - 0,0105 m	500 /400/ až 34°C/min
600 - 400°C		300 /200/ až 12,5°C/min

Tyto rychlosti chlazení jsou podstatně větší než rychlosti chlazení odlitků, které ochladnou ve formě až na normální teplotu a projeví se též výrazně při překrystalizacích austenitu u některých ocelí se zvýšenými obsahy Mn a Cr /viz. kap. 5.3.1 a 5.4.2/.

Jedním z nejzávažnějších výsledků rozboru tepelných poměrů forem při přesném liti metodou vytavitelného modelu je též kvantitativní vyjádření nepříznivého vlivu mohutného vtokového kúlu na tepelné pole formy a způsob chlazení odlitků ve stejném smyslu, jak bylo ukázáno již v kapitole 5.3.7. V našem případě by se např. celkové tepelné poměry ve formě značně zlepšily, kdyby se doba tuhnutí vtoku skrátila přibližně na polovinu, t.j. na 150 vteřin volbou průměru vtokového kúlu $\varnothing$ 30 mm /přesně $\varnothing$ 29,6 mm, R = 0,0075 m/. Tímto opatřením by nedošlo k podstatnému zpomalení plnění formy a vtok by dále mohl plnit funkci nálitku; bylo by však možno vyjímát odlitky z forem již po 4 min. po odlití a v poslední řadě by došlo i k lepšímu využití kovu /objem vtokového kúlu by se zmenšil na polovinu/.

Provozní realizaci urychleného chlazení odlitků jejich vyjímáním z výplňové směsi za poměrně krátkou dobu několika minut po odlití je nutno řešit v každém případě vhodnou mechanizací tak, aby nedošlo k mechanickému poškození žhavých odlitků při vyklepávání z rámců. Bude pravděpodobně výhodné vyklíčit odlévání skořepin do výplňové směsi, kterou bude možno načerpat při vkládání a vyjímání skořepiny jako fluidní vrstvu. Tímto způsobem dojde k minimálním možným deformacím a mechanickému poškození odlitků ve žhavém stavu

a přitom nebude problém zajistit poměrně velmi přesně dobu setrvání odlitků ve formě a tuto dobu též libovolně měnit.

Při "odlévání skořepin ve fluidní vrstvě" nebude možno zajistit hrubou výplňovou směs /srovnaj kap. 5.3.2/, protože vlastní podstata fluidní vrstvy vyžaduje menší velikost zrn. Přestože tedy skořepiny budou tuhnout a chladnout ve výplňové směsi s menší přirozenou ventilací výplňové směsi, bude mít tento postup nesporné výhody při ukládání a vyjímání skořepin. Rychlejší ochlazování odlitých skořepin by však bylo proveditelné též procházením vzduchu výplňovou směsí, ovšem při nižším tlaku než je třeba k jejímu načeření. Pak by se velmi výhodně uplatnily právě nepropustné ochranné vrstvy /kap.5.3.6/.

5.4.2 Výsledná struktura zkušebních odlitků ve stavu po odlití.

Vzhledem k tomu, že hlavním cílem práce bylo studium podmínek oduhličování povrchu přesných ocelových odlitků, byla sledována převážně struktura povrchové vrstvy odlitků a její hloubka. Jak bylo již uvedeno v kap. 5.2, byla vyhodnocována hloubka úplného oduhličení a hloubka celkového oduhličení metalograficky.

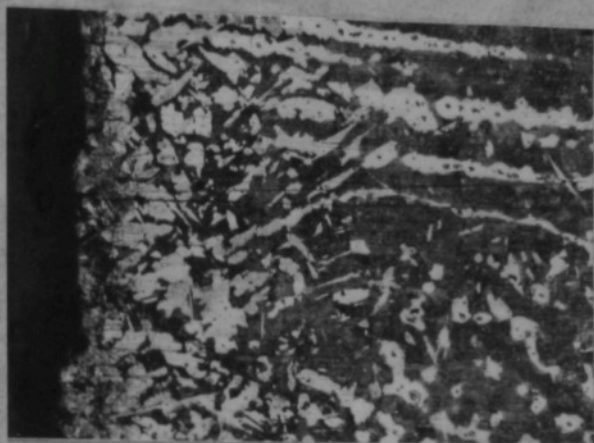
Charakter struktury povrchové vrstvy ocelových odlitků z uhlíkové oceli /0,6 % C/ byl při většině zkoušených parametrů prakticky stejný a odpovídal obr. 5.12; rozdílná byla vždy pouze hloubka oduhličené vrstvy a ve většině případů se úplné oduhličení vůbec nevyskytlo. Podstatné změny charakteru struktury se projeví pouze v případě změny složení oceli přísadkou Mn, Si nebo Cr a dále v případě ^{zvýšení} rychlosti chlazení v teplotním intervalu překrytí ocelí pod teplotou A_3 - zejména u ocelí nízkolegovaných.

Charakter struktury středních částí ocelových odlitků byl ovlivněn v menším počtu případů, hlavně při zvýšeném obsahu legujících prvků.

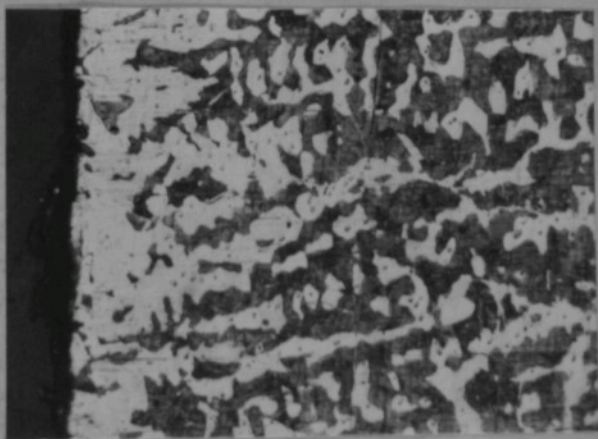
5.4.2.1 Charakter struktury zkušebních odlitků při jejich pomalém ochlazování ve formách až na normální teplotu.

U zkušebních vzorků se zvýšeným obsahem křemíku feritové útvary v oduhličené vrstvě vykazují dendritickou strukturu kovu a podle svého rozložení bezpochyby značně souvisejí s primární krystalizací kovu. Tento charakter si zachovává i struktura středních částí odlitků /obr. 5.45/.

Naproti tomu struktura u vzorků se zvýšenými obsahy manganu nebo chýmu je méně orientována, avšak při vyšších obsahích /u Mn vzorek s 3,1 % - bezpochyby již od 2 až 2,5 % a u Cr vzorky s 3,75; 7,5 a 11,75 % Cr/ se začíná



a/ 0,72 % Si

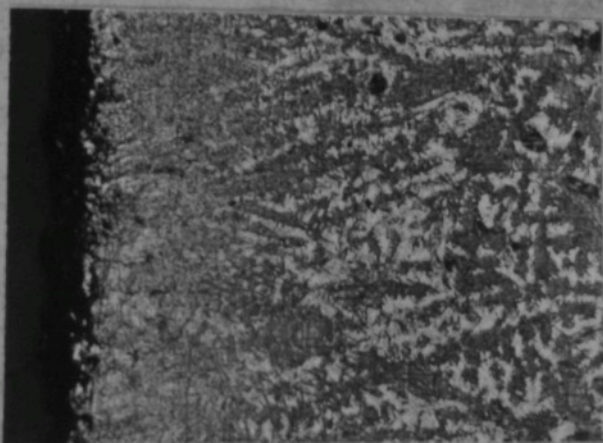


b/ 2,05 % Si

Obr. 5.45 Charakter struktury oduhličené vrstvy v závislosti
na obsahu křemíku.
/ zvětšení 100x , nital /



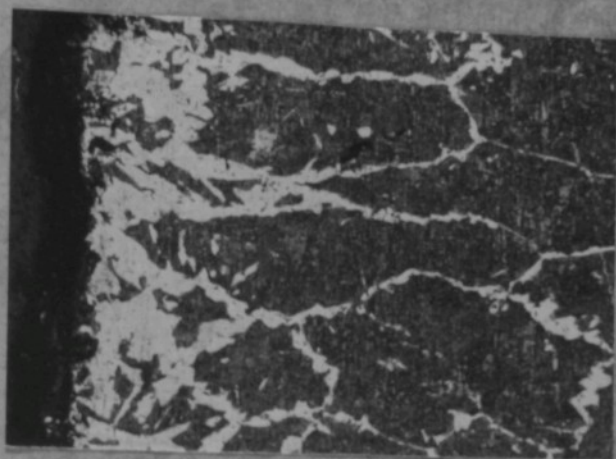
a/ 1,16 % Mn



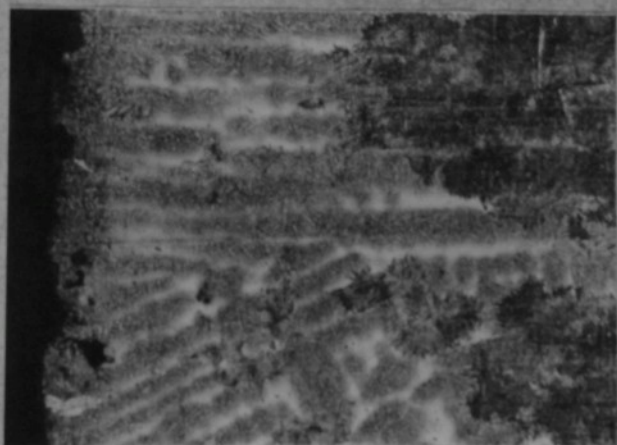
b/ 3,10 % Mn

Obr. 5.46 Charakter struktury oduhličené vrstvy v závislosti na obsahu manganu.

/ zvětšení 100x , nital /



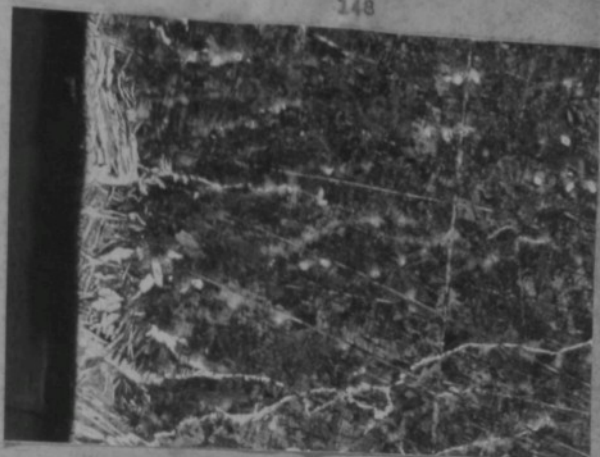
a/ 1,05 % Cr



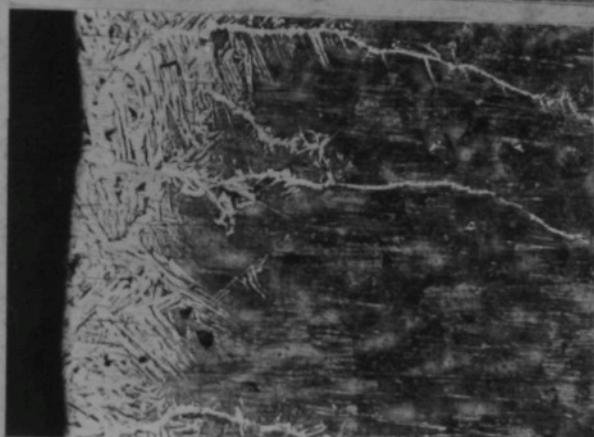
b/ 3,75 % Cr

Obr. 5.47 Charakter struktury oduhlišené vrstvy v závislosti na obsahu chromu.

/ zvětšení 100x , nital /



a/ samozesná
sklořepina



b/ doba setrvání
ve formě 30 min



c/ doba setrvání
ve formě 2 hod

Obr. 5.48 Charakter struktury oduhličené vrstvy uhlíkové oceli
/ 0,53 % C / v závislosti na rychlosti chlazení.
/ zvětšení 100x , nital /



a/ rychlé chlazení odlitků se skřepinou vzduchem
/doba setrvání ve formě 6 min po odlití/



b/ pomalé chlazení odlitků ve formě / 15 hod /

Obr. 5.49 Charakter struktury oduhlišené vrstvy Cr-Mn oceli
/ 1 % Cr ; 1,2 % Mn / v závislosti na rychlosti chlazení.
/ zvětšení 100x , nital /

nejprve objevovat pouze v povrchové vrstvě a postupně až v celém průřezu odlišná struktura rozpadových struktur austenitu - bainitu, případně i martensitu /obr. 5.46 a 5.47/.

V případech vyššího obsahu Mn a Cr ^{ne} stačila malá rychlost chlazení odlitků ve formě - /cca 6 °C/min - viz.kap. 5.4.1/ k překrystalisaci austenitu na perlit nebo jemný perlit, protože změnou složení došlo ke značnějšímu posuvu S - křivek k větším časům [82] .

5.4.2.2 Charakter struktury zkušebních odlitků při zvýšené rychlosti chlazení.

Při zvýšené rychlosti chlazení - vyjímáním ztuhlých odlitků z forem krátce po odlití a jejich ochlazování včetně skořepin na klidném vzduchu - se projeví tyto hlavní změny struktury:

- a/ U odlitků z uhlíkových ocelí /0,5 až 0,6 % C/ vznikala v celé oduhličené vrstvě Widmanstättenova struktura ještě při době setrvání odlitku ve formě 30 min. Při delších časech setrvání ve formě pouze místně. Obdobně vznikala Widmanstättenova struktura i v oduhličené vrstvě odlitku ze samonosné skořepiny /obr. 5.48/.
- b/ U odlitku z legované oceli /0,6 % C, 1,2 % Mn, 1 % Cr a 0,7 % Si - viz. kap. 5.3.1, obr. 5.18/ došlo při rychlejším chlazení odlitků /doba setrvání ve formě 6 a 15 min/ ke vzniku bainiticko-martensitické struktury téměř v celém zkušebním odlitku. Při pomalém chladnutí ve formě se však zabránilo nejen oduhličení, ale byla získána i feriticko-perlitická struktura ve všech průřezích /obr. 5.49/.

5.4.3 Výsledná tvrdost zkušebních odlitků.

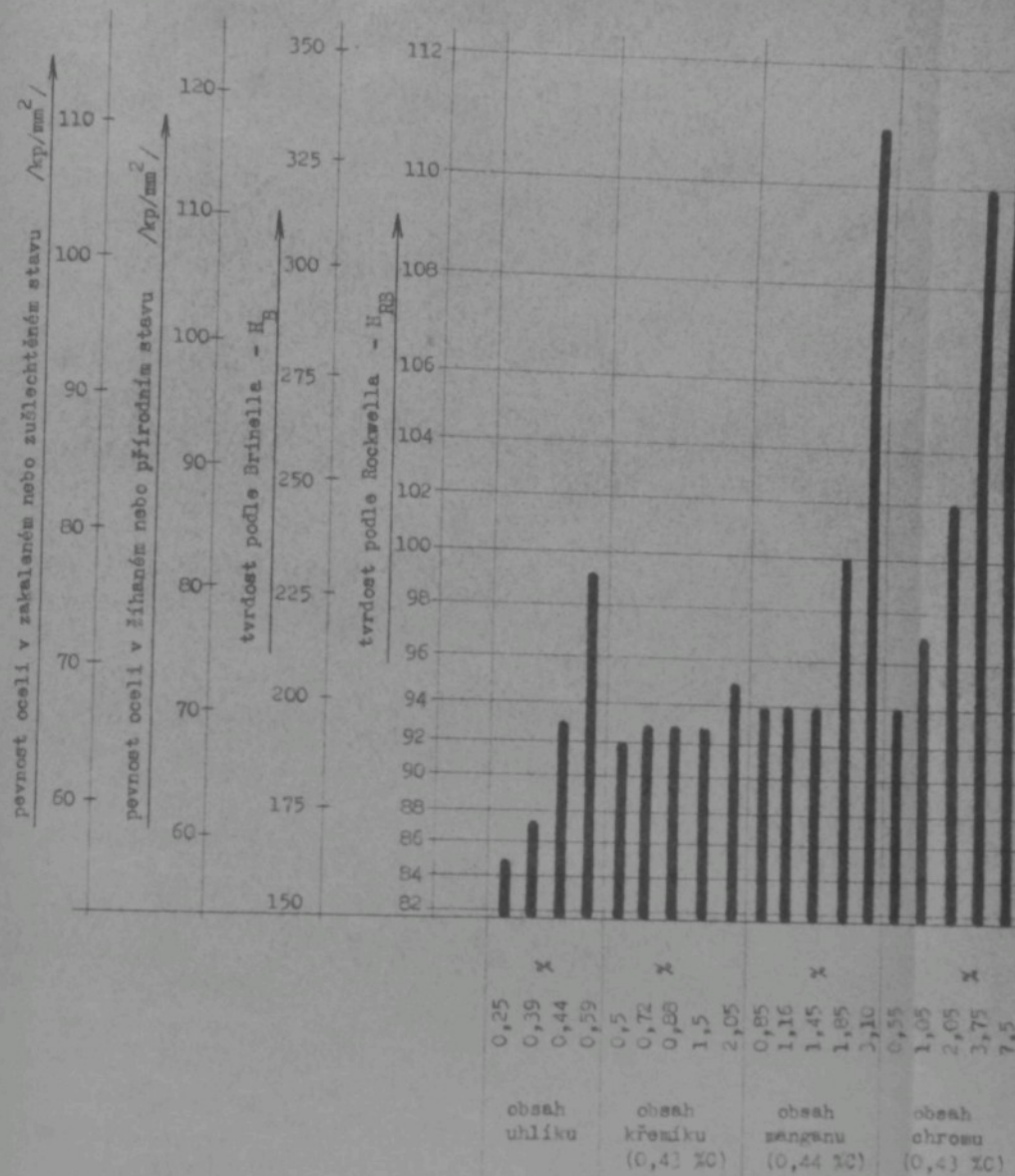
Tvrdost zkušebních odlitků byla sledována u všech odlitků vždy v jednom místě 1 mm pod povrchem odlitku, a to na plošce rovnoběžné s plochou metalografického výbrusu na průřezu $\perp$ /viz.obr. 5.8/, protože tento průřez /ve smyslu kap. 5.4.1/ bude méně náchylný k výraznému ovlivnění struktury vlivem teplotního pole vtokového kólu než průřezy tenké. Tvrdost v tomto průřezu bude tedy ovlivněna vlivem různých parametrů na výslednou strukturu a vlastnosti, zejména ve vztahu ke své hodnotě R_c , a to jak při chladnutí odlitků ve formě, tak i na vzduchu.

Všecké hodnoty tvrdosti byly měřeny metodou Rockwellovou /kuličkou/ HR_{15} , protože tato metoda se ukázala v našich podmínkách jako výhodnější nejen pro svoji rychlost, ale také pro menší náročnost na kvalitu povrchu měřené plochy ve srovnání s metodou Brinellovou / ϕ kuličky 1 mm/. Tvrdost byla měřena

na obroušené plošce 13 x 12 mm ve třech místech. Střední hodnoty naměřených tvrdostí jsou graficky vyznačeny pro různé podmínky odlévání a složení materiálu na obr. 5.50. Na svislé ose tohoto diagramu je HR_E vynesena v nerovnoměrné stupnici tak, aby z ní přepočtená hodnota tvrdosti HB měla rovnoměrně stoupající tendenci. Teprve toto uspořádání ukazuje skutečné relace v tvrdosti vzorků a event. relace pevnosti v tahu σ_{Pt} .

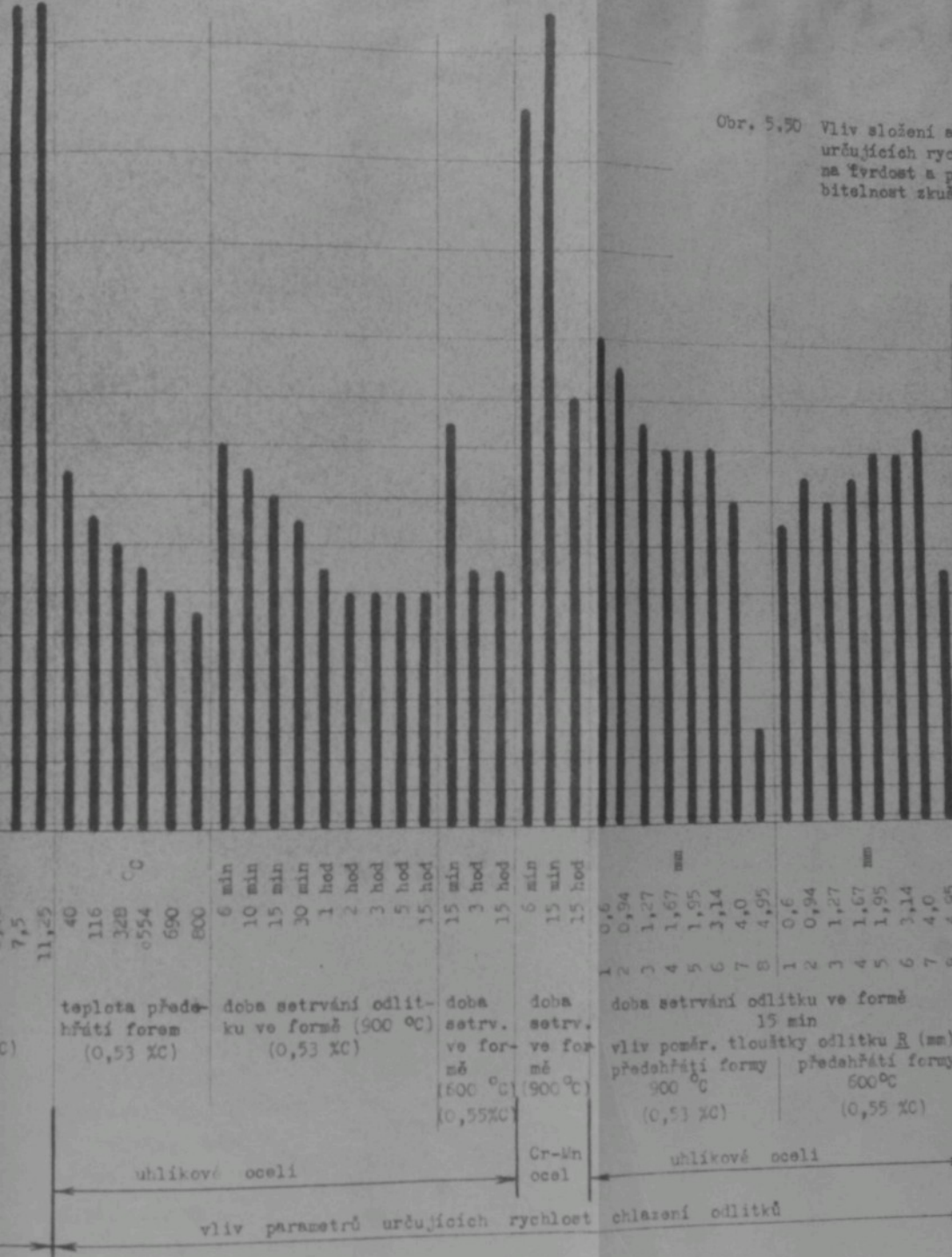
Hodnoty tvrdosti naměřené na průřezu 7 u odlitků ochlazovaných ve formách ať na normální teplotu opravňují k těmto závěrům:

- a/ Vliv jednotlivých prvků v oceli, t.j. uhlíku, křemíku, manganu i chromu se projevil v obvyklých mezích, t.j. v rozsahu nejčastěji užívaných obsahů v konstrukčních ocelích /Si do 0,5 až 1,0 %, Mn a Cr do 2 %/ se zvýšila tvrdost úměrně jejich množství v oceli. Uhlík vykazuje při nižších obsazích legujících prvků největší vliv na výslednou tvrdost odlitků. Při vyšších obsazích Mn a Cr došlo z části k přeměně austenitu na martensit a bainit, což se projevilo zvýšením tvrdosti /srovnej s kap. 5.4.2.1/.
- b/ Vlivem klesající teploty předehřátí forem stoupá rychlost chlazení odlitků a mírně vzrůstá i tvrdost-u uhlíkové oceli však nedochází k přeměně na bainit nebo martensit.
- c/ Vlivem rychlejšího chlazení odlitků se skořepinami vzduchem po jejich vyjmutí z forem za dobu 2 hod. až 6 min. /po odlití/, zvyšuje se tvrdost úměrně zvýšené rychlosti chlazení. Při chlazení odlitků ve formách po dobu 2 hod. a delší /s následujícím chlazením vzduchem/ se tvrdost již nemění, protože přeměna austenitu je již ukončena před vyjímáním odlitků z forem /srovnej s obr. 5.44/. U odlitků z forem předehřátých před odléváním na nižší teploty než 900°C, se projeví zvýšení rychlosti chlazení odlitků poněkud výraznějším vzestupem tvrdosti. U odlitků z Mn-Cr ocelí, ochlazovaných na vzduchu po době setrvání ve formě 6 a 15 min., vykazuje v souvislosti se vznikem bainiticko-martensitické struktury i tvrdost vysoké hodnoty. Tyto poměry odpovídají téměř poměrům při tepelném zpracování oceli ČSN 15261, která má přibližně stejné složení [82].
- d/ Vliv různé rychlosti chlazení jednotlivých průřezů odlitků, charakterizovaných poměrem tloušťkou odlitku R, ukazuje více méně pravidelný vzrůst tvrdosti s klesajícím R při ochlazování odlitků na vzduchu po 15 min. po odlití do forem předehřátých původně na 900°C. Jestliže však výchozí teplota forem před odléváním byla pouze 600°C, jsou poměry zdanlivě neuspořádané, protože průřez 7, který je téměř největší, vykazuje nejvyšší tvrdost.

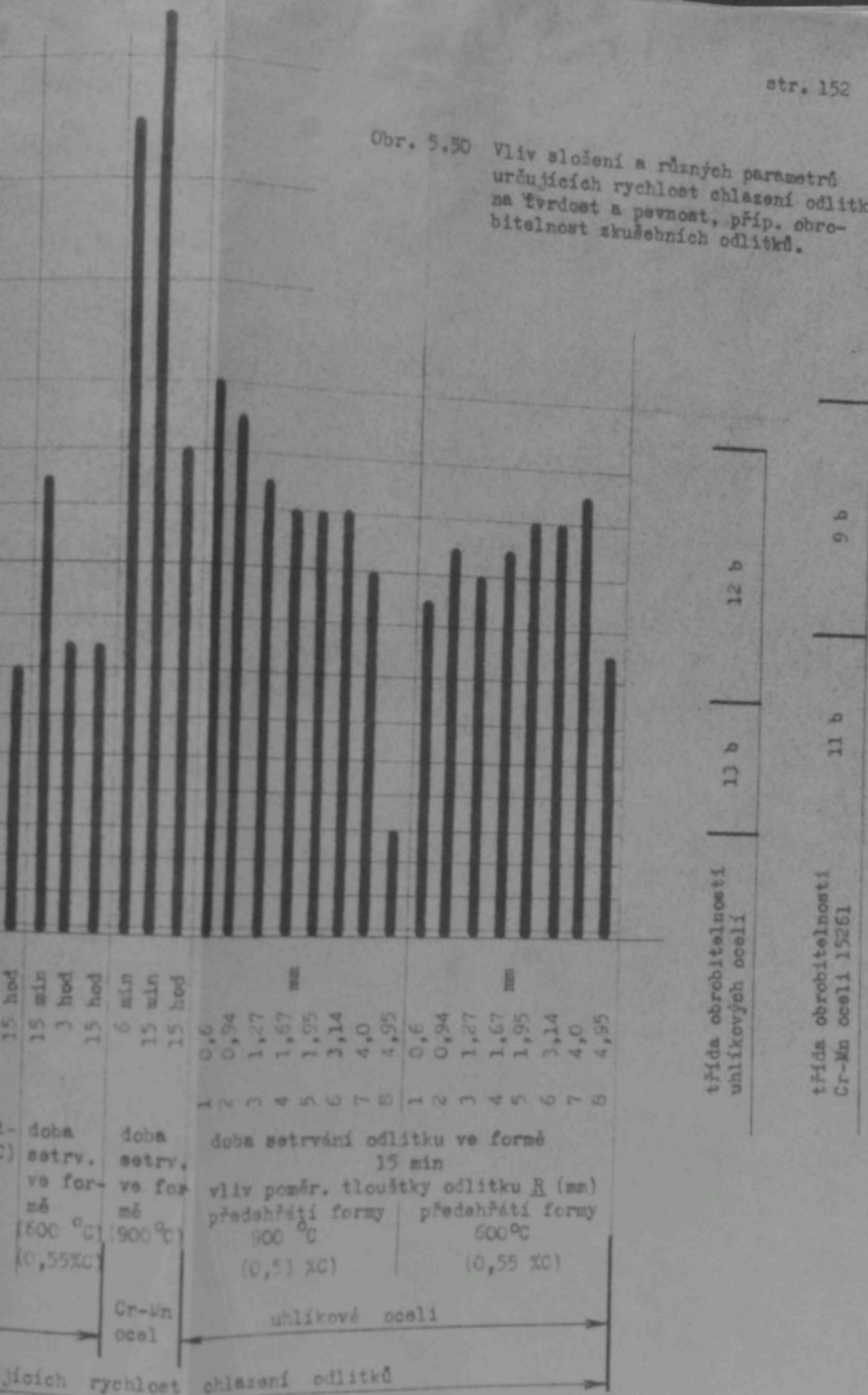


vliv složení oceli

Obr. 5.50 Vliv složení a
určujících ryc
na tvrdost a p
bitelnost zkus



Obr. 5.50 Vliv složení a různých parametrů
určujících rychlost chlazení odlitků
na tvrdost a pevnost, příp. obro-
bitelnost zkušebních odlitků.



třída obrobiteľnosti uhlíkových ocelí	13 b	12 b
třída obrobiteľnosti Cr-Mn ocelí 15Mn	11 b	9 b

Vysvětlíme nejprve poměry v případě forem předehřátých na 900°C . Podle obr. 5.44 mají průřezy 1, 2, 3, 4 a 5 po době 15 minut po odlití téměř stejnou teplotu cca 830 až 860°C , což je teplota vhodná právě ke kalení této oceli. Jestliže odlitek při těchto teplotách začne^{me} spolu se skořepinou chladit vzduchem, bude rychlost chlazení nejtenšího průřezu největší. Navíc v prvních okamžicích po vyjmutí odlitků z forem, klesá velmi rychle teplota vlivem neuspořádaného tepelného stavu a projeví se tedy největším vzrůstem tvrdosti u tenkého průřezu. Naopak průřez 8 bude chladnout z teplot vyšších a přes teploty přeměny bude už procházet bezpochyby ve stavu regulární fáze poměrně pomalu.

U forem předehřátých původně na teploty 600°C dojde analogicky obr. 5.44 k rychlému chlazení odlitku po ztuhnutí, avšak teploty v jednotlivých průřezích se budou v tomto případě blížit teplotě 600°C , které už leží pod teplotami přeměny oceli. Podle výsledků naměřené tvrdosti se dá tedy předpokládat, že za tohoto stavu po 15 min. po odlití měly průřezy 1, 2, 3, a 4 teplotu buď v intervalu teplot přeměny nebo nižší - proto se zvýšení rychlosti chlazení vzduchem neprojevilo - a průřezy 5, 6 a 7 teplotu právě těsně nad A_1 , čili prudké zvýšení rychlosti chlazení vyvolalo zvýšení tvrdosti. Také průřez 8 jeví známky poněkud rychlejšího přechodu přes teploty přeměny.

Výsledky tvrdosti zkušebních vzorků posloužily jednak pro kontrolu závěrů o rychlosti chlazení zkušebních vzorků /kap. 5.4.1/, jednak pro posouzení provozní použitelnosti v tom smyslu, že je možno volit pouze takovou rychlost chlazení, aby výsledný odlitek byl ve stavu po odlití - bez žhání - schopn případného třískového obrábění. Tyto podmínky splňují téměř všechny vzorky z uhlíkové oceli s $0,5 - 0,6\%$ C, protože i při nejvyšších rychlostech chlazení změní se jejich obrobiteľnosť pouze o 1 třídu /z třídy 13 b na 12 b/ do pevnosti cca 90 kp/mm^2 /269 HB/. V případě použití oceli Cr-Mn dojde však k výraznějšímu poklesu obrobiteľnosti - až na třídu 11b,^{ak} při zvýšené pevnosti 110 kp/mm^2 /331 HB/ až na třídu 9 b, což je již pro obvyklé způsoby obrábění zcela neúnosné.

Pro Cr-Mn oceli z toho vyplývá důležitý závěr, že jejich aplikace by nevyžadovala prakticky žádnou úpravu stávajícího technologického postupu ve slévárnách, protože oduhličování lze zabránit již za obvyklých podmínek odlévání a chlazení forem a odlitků, dokonce bez ochranných vrstev na skořepině. Tato skutečnost dává dobré předpoklady pro další slibný vývoj těchto materiálů nejen z hlediska zábrany oduhličování, ale též z hlediska zlepšení pevnostních vlastností odlitků.

6. DISKUSE VÝSLEDKŮ VLASTNÍCH ZKOUŠEK A MOŽNOSTÍ JEJICH PRAKTICKÉHO VYUŽITÍ.

Výsledky teoretického rozboru podstaty oduhličovacích reakcí a výsledky vlastních experimentů provedených převážně k jejich ověření opravňují ve srovnání s dosavadními literárními údaji a zkouškami jiných autorů k několika dílčím závěrům, které můžeme ve smyslu kapitol 3, 4 a 5 rozdělit na dvě základní skupiny:

- a/ základní principy reakcí a tendence vlivu jednotlivých faktorů
- b/ metody boje proti oduhličování přesných ocelových odlitků

6.1. Základní principy reakcí a tendence vlivu jednotlivých faktorů.

Vlastními zkouškami byl plně potvrzen názor řady literárních pramenů na podstatu oduhličování přesných ocelových odlitků jakožto jednoho druhu reakcí formy s kovem. Jedná se převážně o okysličování a oduhličování vzdušným kyslíkem nebo atmosférami s nízkým uhlíkovým potenciálem. Případné reakce uhlíkových nebo nízkolegovaných konstrukčních ocelí s obvyklým keramickým materiálem skořepin $/\text{SiO}_2/$ nepřicházejí při běžných parametrech odlévání za normálního tlaku v úvalu /kap. 4.3.5/ a nelze tedy kyslík jakožto produkt takových reakcí považovat za hlavní zdroj kyslíku pro okysličování a oduhličování.

O obou těchto zcela zásadních skutečnostech převažuje zejména výsledek zkoušky s tavidlem VUS 152 ve skořepině /kap. 5.3+2 - obr. 5.26/, kdy bylo pouze mechanickou zábranou přístupu okysličující atmosféry zcela zabráněno oduhličování právě u nejtlustších průřezů, které tuhnou a ochladnou nejpomaleji a tedy delší dobu setrvávají při vyšších teplotách. Současně bylo ovšem prokázáno, že vyjimečně mohou nastávat přímo i reakce ocelí /vázaného uhlíku/ s křemennou skořepinou za předpokladu vysokých lících teplot a delší doby setrvání oceli v tekutém stavu /větší průřezy/, pokud bude ocel obsahovat malé nebo velmi malé obsahy křemíku a pokud skořepina bude na povrchu tvořena větším množstvím reaktivního SiO_2 /z gelu/.

Na výslednou hloubku oduhličení má vliv složení oceli, a to jak obsah uhlíku, tak i doprovodných i legujících prvků. Na rozdíl od literárních pramenů [5 - 9] se vlastními zkouškami i teoretickým rozбором /kap. 4.3.1 - obr. 4.2/ prokázalo, že u ocelových odlitků hloubka oduhličování vlivem obsahu uhlíku nejprve stoupá až do obsahu cca 0,5 % C; při dalším zvyšování obsahu uhlíku však oduhličování opět klesá.

Rozdílné názory literatury lze vysvětlit poměrně jednoduše tím, že autoři [6 - 9] vyslovili názor na zvětšování hloubky oduhličování se stoupajícím

obsahem uhlíku zcela oprávněně a nikoliv v rozporu se skutečností, protože jejich výzkumy se týkaly ohřevu tvářených ocelí. Pro tyto podmínky je možno uvedený literární názor [6 - 9] potvrdit i podle diagramu na obr. 4.1. tím, že pro ohřev libovolné uhlíkové oceli až do obsahu uhlíku 1,4 % C na ktereu-koliv teplotu až do 1300°C platí závěry autorů [6 - 9]. Do těchto širokých hranic je tedy možno zařadit téměř všechny případy ohřevu obvyklých ocelí jak pro tepelné zpracování tak i pro tváření za tepla.

V případě odlitků, které tuhnou a chladnou z vyšších teplot, začne se však projevovat nejen vliv obsahu uhlíku - a to zcela stejně jako u ocelí tvářených, ale i další vliv snižující se teploty tuhnutí s rostoucím obsahem uhlíku, čímž se zmenšuje teplotní interval chladnutí odlitků - zkrátí se především doba chladnutí za velmi vysokých teplot, kdy rovnovážné uhlíkové potenciály dosahují hodnot blízkých 1000 /viz. obr. 4.1/. Pravděpodobným opomenutím vlivu snižování teplot tuhnutí nebo méně kritickým převzatím literárních údajů z oboru ohřevu ocelí lze vysvětlit i tvrzení KRIEGERA [5], který je vyslovil v souvislosti s oduhličováním odlitků.

Vliv obsahu dalších prvků v oceli - Si, Mn, Cr, Ni a pod. - se řídí jejich vlivem na aktivitu uhlíku v oceli a současně i na difusní rychlost uhlíku, zejména v austenitu. Obecně lze konstatovat, že Mn, Cr a další karbidotvorné prvky svou přítomností v oceli výrazně snižují hloubku oduhličování, zatímco Si, Ni a další nekarbidotvorné prvky buď na hloubku oduhličování nepůsobí nebo se dá předpokládat spíše zvětšení hloubky oduhličování. I v případě vlivu různých doprovodných a legujících prvků je nutno zdůraznit literárně dosud nepopsané komplexní stanovisko při posuzování celého děje oduhličování - jednak z hlediska průběhu a podmínek pro chemickou reakci rozkladu Fe_3C , t.j. vlivu prvků na aktivitu uhlíku, a jednak i z hlediska podmínek pro difuzi uhlíku do místa reakce, t.j. vlivu prvků na difusní koeficient uhlíku v oceli /kap. 5.3.1/.

Z hlediska materiálu formy se projevují vlivy všech součástí formy, t.j. keramické skořepiny, výplňové směsi i kovového rámu.

Vlastními zkouškami nebyl potvrzen KRIEGEREM [5] přeceněný význam prodyšnosti keramické skořepiny, vyrobené obvyklými postupy. Příznivě se projevil pouze extrémní případ, kdy byla během tuhnutí a chladnutí vytvořena skořepina zcela neprodyšná /2 obaly s tavidla VUS 152/ nebo téměř neprodyšná přísadnou skelného prachu nebo kyseliny borité do obalové směsi posledního obalu. ŠAGEJEVEM [25] doporučený přírůstek kyseliny borité do obalové směsi se neukázal dosti účinný a naopak při zkouškách se skořepinou s přírůstkem OB-tmelu se hloubka oduhličování zvětšila.

Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo přídavkem nauhlčujících látek přímo do prvních obalů skořepiny, přestože vyzkoušený způsob přídavku pryskyřice OB-tmel bude pro provozní použití vyžadovat propracování vhodného způsobu nasycování skořepiny vhodnou organickou přísadou. Z tohoto hlediska lze dle vlastních zkoušek příznivě hodnotit i jiné a v podstatě shodné postupy - např. přísadu uhlíku nebo sycení skořepin tvrdými vosky podle ŠACEJEVA [25] a KONSOVA [11].

Vlastními zkouškami byly získány konkrétnější a kvantitativně srovnatelné údaje o nepříznivém působení okujů a zokujených ocelových sbrtků ve výplňové směsi a o působení kovových rámečů z uhlíkových ocelí, čímž lze dosavadní literární názory doplnit, zejména zdůrazněním významu soustavného sledování čistoty a úpravy výplňové směsi; to se týká i jejího zrnění - zrna má být co největší.

Velmi výhodným způsobem pro snižování, případně i odstraňování oduhlčení se jeví přídavek nauhlčujících látek do výplňové směsi. Největší vliv má tento přídavek hlavně u čisté výplňové směsi, kdy lze za obvyklých podmínek oduhlčení zcela zabránit, avšak přídavek do staré a okujemi znečištěné výplňové směsi je méně účinný.

Vliv přípravy taveniny, t.j. způsobu desoxydace a výše lící teploty se ve shodě s literárními prameny ukázal méně výrazný, pokud se příprava taveniny provádí obvyklými postupy a odlévá se materiál s obvyklým menším přehřátím. Na rozdíl od literárních pramenů byl zjištěn pokles relativní hloubky oduhlčení při velmi vysokých lících teplotách; tento jev je možno vysvětlit neúměrným prodloužením doby tuhnutí a ochladnutí odlitků a tím i intenzivnějším okysličováním odlitků v oblasti vysokých teplot.

Ve srovnání s dosavadními názory byl vlastními zkouškami zpřesněn význam vlivu snížené předehřívací teploty forem /pod 900°C / u keramických skořepin na bázi SiO_2 . Bylo zjištěno, že tento faktor působí významně pouze do teplot 550°C - 500°C , přičemž praktický význam lze přisoudit snížení teploty pouze do 600°C s ohledem na objemové změny SiO_2 - skořepiny při nižších teplotách.

Odlévání forem v ochranných atmosférách lze považovat u nás zatím za sotva reálné a technicky obtížné realizovatelné. Také jiné způsoby vytváření redukční atmosféry ve skořepině použitím organických sloučenin /trichlorethylen, CCl_4 a pod./ se nejeví technicky výhodné a též méně vhodné z hlediska hygieny a bezpečnosti práce.

Metoda ochlazení odlitků po odlití v ochranných atmosférách, jak doporučují některé literární prameny je sice vhodná, avšak bezpochyby dosti

nákladná a technicky náročná. Podle výsledků vlastních zkoušek je velmi účinné brzké vyjímání odlitků /spolu se skořepinou/ z výplňové směsi krátce po odlití, nejpozději do 10 až 15 minut, případně 30 minut. Tímto způsobem lze dosáhnout ochlazení odlitků na vhodné teploty během několika desítek minut, zatímco ve formách by chlazení na tyto teploty trvalo řádově hodiny /kap.5.4.1/. Za předpokladu individuálního chlazení nebo rovnoměrného intenzivního chlazení skupiny forem lze v tomto směru doporučit i odlévání samo-nosných skořepin.

Podle teoretických úvah a smyslu některých literárních pramenů nelze zodpovědně doporučit ofukování skořepin vlhkým vzduchem nebo vzduchem s parou, protože může nastávat oduhličování vodíkem či přímo vodní parou. Zrychlené chlazení odlitků ofukováním suchým vzduchem může být za předpokladu intenzivního chlazení velmi účinné.

Za postatný přínos vlastního teoretického rozboru je nutno považovat stanovení hodnot rovnovážných uhlíkových a kyslíkových potenciálů atmosfér při reakcích oduhličování a okysličování ocelí s různým obsahem uhlíku i ostatních prvků, a to až k teplotám tuhnutí i pro taveniny. Způsob jednoduchého grafického řešení umožňuje rychlé a přehledné stanovení rovnovážných podmínek /viz.obr. 4.1/. Význam kvantitativního stanovení rovnovážných potenciálů v závislosti na teplotě vyniká zejména v souvislosti se stanovením rychlostí chlazení jednotlivých částí odlitků v různých teplotních intervalech od teploty tuhnutí až k teplotám přeměny.

Z termodynamického řešení podmínek pro oduhličování a okysličování odlitků vyplývá i další literárně dosud nepopsaný, avšak technicky velmi významný vliv tlaku atmosféry, resp. součtu parciálních tlaků $\text{CO} + \text{CO}_2$ na rovnovážné podmínky při oduhličování. Použitím sníženého tlaku vakua či inertní atmosféry se "rozřeďuje" atmosféra $\text{CO} + \text{CO}_2$ potřebná k zábráně oduhličování a proto by bylo naopak výhodné spíše zvýšení celkového tlaku atmosféry nebo alespoň parciálního tlaku CO . Zvýšení celkového tlaku může být přínavé i pro zábranu reakcí vázaného uhlíku v oceli s keramičným materiálem formy tím, že posune rovnovážné parametry k vyšším teplotám, zatím co při snižování tlaku bude již při obvyklých teplotách při odlévání oceli větší pravděpodobnost projevu uhlíkové reakce.

Okysličovací reakce je možno naopak beze změny ^{vhodný} atmosféry $\text{CO} + \text{CO}_2$ brzdít až zcela zastavit snižováním tlaku nebo použitím inertních plynů a získat tak odlitky s kovově lesklým povrchem.

Protože k zábraně oduhličování u obvyklých uhlíkových a nízkolegovaných ocelí je třeba dosáhnout vysokých hodnot uhlíkového potenciálu atmosféry, nejeví se dosti dobře možné realizovat tyto hodnoty v celém objemu formy, ale výhodněji pouze v objemu skořepiny nebo přímo v místě reakce, t.j. bezprostředně na rozhraní skořepina-odlitek. Tímto opatřením se také do značné míry budou kompenzovat již zmíněné vlivy znečištěné výplňové směsi a kovových rámm, hlavně pak v případech, bude-li atmosféra skořepiny oddělena od skořepiny formy nepropustnou ochrannou vrstvou /kap. 5.3.6/.

Z hlediska zábrany oduhličování je nutno řešit velmi odpovědně i konstrukci celé formy a uspořádání vtokové soustavy nejen z hledisek plnění forem kovem, ale také z hledisek tepelných, hlavně významného vlivu tepelného pole vtokového kálu a jednotlivých odlitků, včetně způsobu umístění odlitků na vtokové soustavě. Na základě vlastních měření a výpočtů nelze považovat za správnou dosavadní praxi, kdy se ve většině případů vytváří vtoková soustava tak, že tepelné pole vtokového kálu z části nebo zcela překrývá tepelné pole jednotlivých odlitků /kap. 5.4.1/.

6.2. Metody boje proti oduhličování přesných ocelových odlitků.

Metody pasivního charakteru, t.j. metody, které vzniklé oduhličení docílatečně napravují, nelze ani z technických, ani z ekonomických důvodů odpovědně doporučit, zvláště při dnešním ne právě příznivém vybavení tuzemských sléváren přesného litií zařízeními pro tepelné zpracování.

Z aktivních metod je možno podle výsledků vlastních zkoušek, zkušeností našich sléváren a dosavadních literárních údajů navrhnout několik druhů postupů, které by byly pro obvyklý provoz sléváren přesného litií s ohledem na jejich kapacitu a sortiment technicky i ekonomicky výhodné.

Jedná se o zdůraznění několika materiálových a technologických tendencí, realizovatelných úpravami stávající technologie, avšak pouze pro ty případy, kdy bude technicky nutné vyrábět odlitky s malou hloubkou oduhličení nebo bez oduhličené vrstvy:

- 1/ odlévat místo uhlíkových konstrukčních ocelí se středním nebo vysokým obsahem uhlíku oceli nízkolegované, hlavně Mn-Cr oceli
- 2/ používat nahližujících prostředků pouze do čisté výplňové směsi, prostě okují a kovových zbytků
- 3/ vytvářet ochranné nepropustné vrstvy v poslední obalu skořepiny k zabránění přístupu ovzduší a atmosféry formy do skořepiny

- 4/ přidávat do stěny skořepiny nahližující látky nebo látky, které svým rozkladem vytvoří atmosféru o vysokém uhlíkovém potenciálu
- 5/ zvýšit rychlost chlazení odlitků ve všech průřezech v teplotním rozmezí od teploty tuhnutí až k teplotám přeměny $\gamma \rightarrow \alpha$.

Všechny tyto zásadní tendence jsou vyjádřením vlivu těch teoreticky i experimentálně ověřených parametrů, které nejintenzivněji působí na kinetiku oduhličování a proto právě jejich cílevědomé řízení - nejlépe při současném uplatnění několika uvedených zásad - může přinést žádaný úspěch. Materiál odlitku, zejména obsah slitinových prvků v ocelích, hraje významnou úlohu v úspěšném boji proti oduhličování. Vzhledem ke specifickým poměrům při výrobě přesných ocelových odlitků je nutno podle našich zkoušek volit materiál přesného odlitku mimo jiné i s ohledem na možné oduhličování odlitku a možnosti jeho omezení. Toto nové významné hledisko při volbě materiálu odlitku by mělo být respektováno i v připravované normě materiálů pro výrobu přesných odlitků z konstrukčních a níželegovaných nástrojových ocelí. Pro výrobu odlitků s minimální hloubkou oduhličení lze přednostně doporučit použití nízkolegovaných Mn-Cr-ocelí místo ocelí uhlíkových.

Vlastními zkouškami bylo v laboratorním měřítku ověřeno nebo vypracováno několik dále uvedených technologických opatření, kterými by bylo možno realizovat některé zásady provozně.

U všech dále uvedených výrobních postupů je nutno však respektovat několik obecných zásad a technologických předpokladů pro úspěšné řešení problému oduhličování, které vyplynuly z výsledků provedených zkoušek:

- a/ Při konstrukci vtokových soustav postupovat tak, aby hlavně vtokový kůl měl rozměry úměrné velikosti a počtu odlitků. Také velikost rámu formy a množství výplňové směsi by mělo být pro dosažení co největšího ochlazovacího efektu úměrné množství odlitého kovu.
- b/ Keramické skořepiny na bázi SiO_2 by měly být vyráběny tak, aby zejména první obal obsahoval na lici skořepiny pouze nejmenší množství reaktivního SiO_2 /z gelu/; účelem obalové směsi je plnit funkci pojiva hrubšího zárnypového písku, v prvním obalu přesně reprodukovat nejjemnější relief modelu a vytvářet velmi hladký povrch odlitku.
- c/ Při práci se zasypanou skořepinou by měly být používány kovové rámy z vysoce legovaných ocelí nebo dle zkušeností zahraničních slitované rámy z uhlíkových ocelí.
- d/ Výplňová směs by měla být alespoň občas kontrolována na zrnitost, obsah FeO a kovových zbytků; po několikerém použití by měla být zbavena zbytků

keramiky /kusové či rozdrčené/, přesáta a zbavena okují a kovových zbytků.

- e/ Formy /skořepina, výplňová směs, rám/ musí být dokonale vypalovány, aby před litím neobsahovaly nespálené nebo nezuhoelnatělé organické zbytky vosků a aby byla odstraněna převážná většina vodíku a vodní páry ze skořepiny i celého prostoru kovového rámu.
- f/ Pokud to provozní podmínky dovolí, měly by být formy předehřívány /připraveny k lití/ na nižší teploty, křemenné skořepiny na minimální teplotu 600°C . Volba minimální předehřívací teploty se určí podle technologicky nutných parametrů pro získání zdravých, dobře zaběhnutých odlitků a požadované produktivity žhacích zařízení.
- g/ K odlévání by měla být zásadně používána ocel dobře metalurgicky připravená, zejména dokonale zdesoxydovaná a přehřátá pouze na technologicky nutnou lící teplotu.
- h/ Odlité formy by měly být ochlazovány co nejrychleji, avšak pouze vzduchem s obvyklým obsahem vlhkosti.

Při provozní realizaci naznačených zásad technologického charakteru ve slévárnách přesného lití přicházejí v úvahu - hlavně v tuzemských podmínkách - tato doporučená technologická opatření k zábraně nebo omezení oduhličování přesných ocelových odlitků:

- a/ Přísada cca 2 % cementačního prášku do nové event. čisté hrubozrnné výplňové směsi. Tato metoda je sice v rozsahu zkoušených podmínek spolehlivá, avšak zejména z hlediska kontroly složení a úpravy výplňové směsi je nevhodná ve slévárenské velkovýrobě a použitelná hlavně pro detaily se zvláštními nároky na nejméně oduhličení.
- b/ Zvýšení rychlosti chlazení odlitků krátce po stuhnutí má za následek zmenšení hloubky oduhličení jak u uhlíkových, tak hlavně u nízkoalloyovaných ocelí. Rychlost chlazení snížíme buď odléváním samonosných skořepin nebo vyjímáním odlitků z výplňové směsi krátce po stuhnutí odlitků za 6 až 15 minut, maximálně 30 minut po odlití s následujícím ochlazováním na vzduchu.
- c/ Vytvořením nepropustné ochranné vrstvy v posledním obalu skořepiny přídatkem lehceatajících látek - např. mletého skla, nebo kyseliny borité - se dosáhne významného snížení hloubky oduhličené vrstvy i v normálních SiO_2 -skořepinách. Analogicky ostatním postupům lze dosáhnout dalšího zlepšení zvýšením rychlosti chlazení odlitků krátce po stuhnutí.

- a/ Přísada nauhlišující látky přímo do prvních obalů skořepiny - např. grafit, tvrdé vosky, pryskyřice /OB-tmel/ a pod. - bude bezpochyby spolehlivým opatřením; dalšího zlepšení se dosáhne ještě vytvořením nepropustné ochranné vrstvy v posledním obalu přidávkou lehcetajících látek - např. mletého skla. Po odlití je nutno odlitky se skořepinami poměrně rychle ochladit na nižší teploty, např. jejich vyjmutím z výplňové směsi za 10 až 15 minut, maximálně za 30 minut po odlití a ochlazením na vzduchu.
- e/ Přísada karbidů - nejlépe SiC-do 1. nebo 1. a 2. obalu skořepiny /do obalové směsi i zásepu/-a současněho vytvoření ochranné nepropustné vrstvy v posledním obalu a při zvýšené rychlosti chlazení odlitků - ukázala též spolehlivé výsledky ve smyslu zábrany oduhličování.

Z těchto pěti různých technologických opatření pouze opatření ad a/, d/ a e/ jsou schopna oduhličení zabránit, opatření ad b/ a c/ hloubku oduhličení pouze snižují. Právě opatření ad d/ a e/ jsou v navrhované a laboratorně ověřené podobě příkladem současněho využití a usměrnění několika výrazně působících vlivů. Ve všech případech lze kombinovat jednotlivá opatření s vhodněji voleným materiálem nízkolegovaným, je však nutno upravit podmínky chlazení v teplotním oboru přeměny $\gamma \rightarrow \alpha$ tak, aby nevznikaly nevhodné produkty rozpadu austenitu - martensit nebo bainit.

Realizace uvedených technologických opatření /ad b/ až e/ přináší u některých opatření prakticky zanedbatelné zvýšení stávajících nákladů a to pouze v těchto položkách:

- opatření ad b/ Při mechanizovaném vyjímání odlitků z forem budou představovat odpisy na zařízení a jeho údržbu /asi 30 % pořizovací ceny/ odhadem 6000,- až 10000,- Kčs/rok.
Ve slévárně s kapacitou 200 t/rok tato položka představuje zvýšení ceny odlitků o cca 30 až 50,- Kčs/t
- opatření ad c/ Při použití přísady 5 % kyseliny borité /na váhu obalové směsi/ v posledním obalu bude spotřeba kyseliny borité na 1 t odlitků cca 3,5 kg, t.j. zvýšení ceny odlitků o 52,- Kčs/t.
- opatření ad d/ Zahrnuje náklady ad b/, c/ a náklady na nauhlišovací prostředky - např. při přidávce 0,7 % grafitu do hmoty skořepiny, bude jeho spotřeba na 1 t odlitků 6 kg, t.j. 54,- Kčs/t.
Celkové zvýšení nákladů včetně b/ a c/ tedy představuje 136,- až 156,- Kčs/t.
- opatření ad e/ Zahrnuje náklady ad b/, c/ a náklady na SiC. Náklady na SiC budou různé podle použité technologie +

Pro vytvoření jednoho obalu je potřeba podle původního postupu při zkouškách

do obalové směsi	16 kg/t SiC prachu, t.j.	80,- Kčs/t
na zásyp	80 kg/t SiC písku, t.j.	400,- Kčs/t
Celkem na 1 obal :	96 kg/t SiC t.j.	480,- Kčs/t

V nejnepříznivějším případě použití 2 obalů představuje celkové zvýšení /včetně položek b/ a c/ 1042,- až 1062,- Kčs/t. Vzhledem k tomu, že největší vliv na zábranu oduhličením má přítomnost SiC v obalové směsi /obr. 5.38/, bude vhodné zvýšit obsah SiC v tuhé fázi obalové směsi z vyzkoušených 20 % na 50 % /zbytek křemenná moučka/ a zásyp provádět pouze křemenným pískem. Tím by celková spotřeba SiC na 1 t odlitků byla pouze 40 kg/t /při dvou obalech 80 kg/t/, t.j. zvýšily by se náklady o 200 až 400,- Kčs/t a celkové náklady /včetně ad b/ a c/ by vrostly o 300,- až 500,- Kčs/t.

Ve srovnání s těmito náklady jsou náklady na nápravné nauhličování většinou několikanásobně větší. Pro ilustraci uvedme stručně průměrné náklady na cementaci v plynu v tuzemském zařízení Monocarb HCA 20/15 při zpracování obráběných dílců o váze od 0,3 do 20 kg.

<u>Monocarb HCA 20/15</u> /pořizovací cena včetně montáže	228.000,- Kčs/
roční odpisy /18 %/	41.000,- Kčs
roční odpisy GO /11 %/	25.200,- Kčs
roční náklady na údržbu	35.000,- Kčs
elektr. energie /prům. spotř. 70 kWh/hod při 8 hod. cement. cyklu/	ročně 10.840,- Kčs
chladicí voda /spotřeba 0,72 m ³ /hod/	ročně 9.700,- Kčs
cementační kapalina /50 % petrolej + 50 % ethylalkohol/	spotřeba 0,35 l/hod/ ročně 4.580,- Kčs
Provoz cementace celkem	ročně 122.320,- Kčs

<u>Chladicí komora</u> /pořizovací cena včetně montáže	120.000,- Kčs/
roční odpisy, odpisy na GO a údržba	ročně 40.000,- Kčs

<u>Mzdy</u> - uvažuje se, že 1 pracovník obsluhuje 2 pece Monocarb a 1 chladicí komoru	- mzdy ročně /za 3040 hod./ 24.320,- Kčs
---	--

Celkové náklady na cementaci
v 1 peci Monocarb při třísměnném
provozu 186.640,- Kčs

Tyto náklady se projeví v nákladech na vahovou jednotku výrobků podle skutečné délky cementačního cyklu a vahového objemu vsázky. Čím budou součásti menší nebo tvarově složitější, tím se bude váha vsázky snižovat, bude se snižovat využití pece a náklady na vahovou jednotku výrobků porostou. Tabulka 6.1 ukazuje tyto poměry ^(po) příkladu 8 hodinového cementačního cyklu.

Tabulka 6.1

Celkové náklady na cementaci - ročně - Kčs	186.640 Kčs		
Cementační cyklus <u>8 hod</u> počet cyklů ročně při průměrném provozu	760		
Průměrné náklady v Kčs na 1 cyklus	246		
Váha vsázky (kg)	150	200	250
Průměrný výkon cementace (kg/hod)	18,7	25	31,3
Roční kapacita cementace v jednom zařízení Monocarb (t)	113	152	190
Náklady na cementaci 1 t výrobků (Kčs/t)	1640	1230	985

Podle stávajících zkušeností je možno připravit např. z 0,9 kg těžkých součástí /pístních čepů/ vsázku o max. váze 228 kg výrobků. Analogicky tomu- to případu je však možno prohlásit, že u většiny přesných ocelových odlitků bude vzhledem ke tvaru a váze odlitků váha vsázky podstatně nižší a bude se pohybovat nejčastěji kolem 150 kg max. 200 kg - viz. tab. 6.1.

Z tohoto příkladu je vidět, že náklady na nápravné nauhlišování odlitků v plynu se budou pohybovat pravděpodobně v mezích 1200 až 1700 Kčs/t. Srovnání těchto nákladů s předpokládanými náklady na navržená technologická opatření uvádí tab. 6.2.

Tabulka 6.2

Nápravné nauhličování			
cca 1200 - 1700 Kčs/t			
Technologická opatření		Náklady Kčs/t	% z nákladů pro nápravné nauhličování
b/ zrychlené chlazení odlitků		30 až 50	2,5 až 4,2
c/ vytvoření ochranných nepropustných vrstev		52	3,0 až 4,3
d/ nauhličující prostředky do skořepiny, včetně b/ a c/		136 až 156	8,6 až 12
e/ přídavek SiC do skořepiny včetně b/ a c/	vyzkoušený způsob /2obaly SiC/	1042 až 1062	63 až 89
	upravený způsob	300 až 500	18 až 40

Toto srovnání nákladů na nápravné nauhličování a náklady na navržená technologická opatření není však úplné, protože vyloučení nápravného nauhličování přinese dále:

- a/ uvolnění, resp. zmenšení výrobní plochy
- b/ uvolnění, resp. zmenšení mezikladů
- c/ zmenšení nároků na vnitropodnikovou dopravu
- d/ snížení rozpracovanosti a zkrácení výrobního cyklu
- e/ uvolnění případných stávajících kapacit pro cementaci

Výsledky tohoto pouze informativního ekonomického hodnocení ukazují na značný technicko-ekonomický význam navrhovaných opatření, který nebyvá ještě dostatečně doceněn, protože náklady na případné nápravné nauhličování bývají skryty v režijních položkách společně se skutečnými režijními náklady; závěry se též zcela shodují se zkušenostmi americké firmy Hitchiner Co [34], která považuje nauhličování přesných ocelových odlitků za postup dokonce značně dražší než je obvyklá cementace součástí s obrobeným povrchem, a to i v tom případě, že se nápravné nauhličování provádí v moderních, automaticky řízených, průběžných cementačních pecích.

7. ZÁVĚRY

Předložená práce se zabývá studiem mechanismu a z části též kinetikou oxydaci a především oduhličování povrchu přeaných ocelových odlitků vyráběných metodou vytavitelného modelu ve žhavých keramických formách.

Tento problém byl řešen obecně teoreticky na základě fyzikálně-chemických zákonitostí a vyústil ve vlastní způsob grafického řešení, které dovozuje zahrnout do výpočtu vliv obsahu uhlíku a doprovodných prvků, přítomnosti okuj, některých karbidů a silikátů, složení a tlaku atmosféry na rovnovážné poměry oduhličovacích reakcí u slitin Fe-Fe₃C, a to v závislosti na teplotě. Nepřímě dovozuje tento způsob řešení určovat i pravděpodobný vliv některých technologických činitelů na průběh oduhličovacích reakcí.

Experimentálně byly ověřovány výsledky a tendence teoretického řešení studiem celé řady různých parametrů na výslednou hloubku oduhličování odlitků z uhlíkových a nízkolegovaných ocelí s obsahem uhlíku 0,5 až 0,6 % C, u kterých probíhá oduhličování nejintenzivněji. Byly sledovány hlavně vlivy materiálu formy, materiálu odlitku, přípravy forem pro lití, způsobu a rychlosti ochlazování, atmosféry formy i skořepiny a konstrukce odlitku i celé formy.

Teoretickým rozbořem i experimentálními pracemi byly jednak potvrzeny a rozšířeny některé dřívější literární poznatky, jednak byly získány poznatky a údaje zcela nové; použitím jednotné metodiky, vhodného zkušebního vzorku a t.j., "standartních podmínek odlévání" bylo možno hodnotit a srovnávat kvantitativně působení různých studovaných vlivů a parametrů na hloubku oduhličování u ocelí se středním obsahem uhlíku a stanovit tak rozhodující a racionální směry v boji proti této vadě.

Podle výsledků práce lze vyslovit několik obecnějších závěrů výzkumného i praktického charakteru:

- a/ při běžných podmínkách odlévání za normálního tlaku nepřicházejí v úvahu reakce uhlíkových a nízkolegovaných ocelí s materiálem keramických forem na bázi SiO₂
- b/ hlavním zdrojem kyslíku pro reakce oxydaci a oduhličování povrchu ocelových odlitků je vzdušný kyslík nebo atmosféry s nízkými uhlíkovými potenciály
- c/ pro snížení nebo zabránění vzniku oduhličované vrstvy je třeba, jednak snížit rovnovážný uhlíkový potenciál legování ocelí malými obsahy karbidotvorných prvků, jednak zajistit vysoký uhlíkový potenciál atmosféry v místě

reakce snížením prodyšnosti keramické skořepiny, případně vytvořením nepropustných ochranných vrstev na skořepině a přidávkem nahliučujících látek do stěny skořepiny

- d/ vhodným doplňkem opatření ad c/ je zvýšení rychlosti chlazení odlitků snížením předeřhřivací teploty forem a lící teploty taveniny, vyjímáním odlitků z forem krátce po stuhnutí a vhodnou konstrukcí celé formy, vtokové soustavy i rozmístění odlitků ve formě.
- e/ částečného zmenšení hloubky oduhličené vrstvy lze dosáhnout již pouhým omezením vlivu těch faktorů, které nejvýrazněji snižují uhlíkový potenciál atmosféry skořepiny a rychlost chlazení odlitků v oblasti vysokých teplot - neúčelně mohutné vtokové soustavy, neúměrně velké formovací rámy, okujení znečištěná a jemnozrnná výplňová směs, dokonale nevypálené formy, ochlazování forem ve vlhkém prostředí, v inertních atmosférách nebo za sníženého tlaku, tavenina metalurgicky nedokonale připravená.

Zkouškami bylo laboratorně ověřeno několik technologických opatření k omezení nebo zabránění vzniku oduhličené vrstvy, a to jednak úpravou složení odlévaného materiálu, jednak úpravou atmosféry formy i skořepiny za současného zvýšení rychlosti chlazení. Nejintenzivněji a spolehlivě působícím opatřením je vytváření vhodné atmosféry v místě reakce, t.j. maximálně v objemu skořepiny, při současném mechanickém oddělení atmosféry skořepiny od atmosféry formy nebo ovzduší. Opatření, které k vytvoření atmosféry s vysokým uhlíkovým potenciálem využívá rozkladu karbidů přidávaných do skořepiny, je předmětem patentní přihlášky autora. Provozní realizace navržených opatření bude vyžadovat podle konkrétních podmínek provozu drobné úpravy v technologickém postupu podle výsledků poloprovozních zkoušek.

Přestože z hlediska dosažených výsledků a návrhů na realizaci některých technologických opatření je podán poměrně široký komplexní pohled na mechanismus oduhličování přesných odlitků z ocelí se středním obsahem uhlíku, vyplynuly ze řešení některé další závažné problémy, které nebylo možno v rozsahu této práce rozpracovat do příslušné šíře a hloubky. Do první skupiny patří zejména studium tepelného pole formy, mechanismu a rychlosti chlazení odlitků ve skořepině, a to jak ve formě tak i mimo výplňovou směs, případně chlazení samonosné skořepiny. Druhou skupinu otázek tvoří vliv podmínek chlazení odlitků ve skořepině na výslednou strukturu a vlastnosti odlitku po odlití při odlévání ocelí s různým chemickým složením.

Každá skupina otázek tvoří samostatný výzkumný problém a proto jsou v této práci informativně zpracovány oba problémy pouze v konkrétních podmínkách zkoušek tak, aby bylo možno vysvětlit děje související s oduhličováním odlitků.

Z uvedeného srovnání nákladů na cementaci obráběných součástí, které slouží jako reálný podklad pro posouzení provozních nákladů na nápravné na-uhličování, s náklady na případnou realizaci některého z navržených technologických opatření ^{se} přesvědčivě ukazují technicko-ekonomické přednosti a společenský význam výroby odlitků s povrchem naoduhličeným již ve stavu po odlití.

Jan Štěrba

V Liberci 30.6.1966

Použitá literatura:

1. GULJAJEV B.B. : Problema vzaimodějstvija litějnoj formy i otlivki.
= In: Vzaimodějstvije litějnoj formy i otlivki.
Sborník red. Guljajev B.B. Moskva, Izdatělstvo AN SSSR
1962, str. 7 - 11.
2. PHELPS E.H. : Effect of oxidation after solidification on Casting
Surface. = "Modern Castings" 44, 1963, č. 5, s. 574 -
579.
3. PATTERSON W., SCHNEIDER P. : Untersuchungen über die Oberflächenfeinge-
stalt von Gusstücken. - Forschungsberichte des Landes
Nordrhein-Westfalen, Nr. 962, Köln - Opladen 1961.
4. ODSTRČIL B., EXNER J. : Reakce taveniny a odlitku s keramickou formou -
závěrečná zpráva úkolu F-6-2c-4/2, etapa 3. Liberec,
VŠST 1965.
5. KEIPER F. : Randentkohlung bei Feinguss. = "Giesserei" 49, 1962,
č. 9, s. 247 - 253.
6. PAŇKOV J.A. : Zaščita ot okyslenija i obezugleroživanija pri nagrevě
stalej. - Disert.kandidátská práce. Charkovskij gosu-
darstvėnnyj universitet im. Gorkogo, Charkov 1960.
7. GOLOVNEŠEV I.P. : Naznačėnije režimov nagreva dlja stali s učetom tolščiny
okaliny, glubiny obezugleroživanija i razměrov zerna.
"Metallověděnije i těrmičeskaja obrabotka metallov"
1958, č. 1., s. 49 - 55.
8. MOSKVIČEV G.S. a j. : Okislenije i obezugleroživanije vysokouglerodistych
stalej. = In: Korrozija i zaščita stalej. Sborník red.
Tomašov N.D., Moskva, Mašgiz 1959, s. 71 - 88.
9. ŽUK N.P., JEREMENKO L.P. : Vlijanije sođėržanija ugleroda na gazovuju
korroziju uglerodistych stalej v vozduchu. = In: Korrozi-
ja i zaščita konstrukcionnyh materialov. Sborník statí,
red. Tomašov N.D., Moskva, Mašgiz 1961, s. 40 - 52.
10. VLASOV V.I. : Stalnoje litje v metalličeskije formy. Moskva, Mašgiz
1951.

11. KONOSOV V.M., SIPICYN V.P. : Povyšeniye kačestva pověrečnosti otlivok iz teplostojkikh stalej v točnom litje po vyplavljaajemym modeljam. = In: Litje po vyplavljaajemym modeljam. Sborník CINTIAM, Moskva 1964, str. 5 - 9.
12. Process developed to improve surface in certain alloys prone to defects. = "Metal Industry" 101, 1962, December 27, č. 26, s. 523 - 525.
13. JAREŠ V. : Metalografie oceli. Praha, ČSAV, 1960.
14. KAZENNOV S.A. : Issledovaniye i razrabotka metodov uluščeniya struktury i mehaničeskikh svojstv v otlivkach, izgotovljajemych po vyplavljaajemym modeljam. = Disertačnī kandidátská práce. Moskovskoje vyššeje techničeskoje učilišče im. Baumana, Moskva, 1958.
15. HOUDREMONT E. : Handbuch der Sonderstahlkunde. I. díl. Düsseldorf 1956.
16. ENDMANN - JESNITZER F. a j. : Diffusionskor nbildung in Eisenlegierungen. - "Archiv für Eisenhüttenwesen", 24, 1953, č. 5/6, s. 215 - 228.
17. SOKOL I.B. : Obžig i zalivka oboločkovych form izgotovljajemych po vyplavljaajemym modeljam. = In: Vzaímodějstviye litějnoj formy i otlivki. Sborník red. Guljaev B.B. Moskva, Izdatělstvo AN SSSR 1962, s. 326 - 331.
18. TRACHENKO K.M. a j. : Formovočnyje materialy dlja litja po vyplavljaajemym modeljam. = "Litějnoje proizvodstvo" 1963, č. 10, s. 1 - 3.
19. LJAŇ-CZIŇ-CZJAN : Vozdějstviye teplofizičeskikh svojstv oboločkovych form na mehaničeskije kačestva otlivok pri litju po vyplavljaajemym modeljam. Disertačnī kandidátská práce. Moskovskij institut stali i splavov, Moskva 1963.
20. GORJUNOV I.I. : Defekty otlivok izgotovljajemych po vyplavljaajemym modeljam. = In: Uluščeniye kačestva stalnych otlivok. Sborník, Moskva, Mašgiz 1958, s. 165 - 177.

21. ŠKLENNIK I.J. a j. : Litje po vyplavljajemym modeljam. Moskva, Mašgiz 1962.
22. EXNER J. : Zpráva o studijní cestě do SSSR. - VŠST Liberec 1965.
23. ŠAPOROV E.P. : Kompenzacija obezugleroživanija. = "Litějnoje proizvodstvo", 1962, č. 6, s. 38.
24. IVANOV V.N. a j. : Okalinoobrazovanije i obezugleroživanije otlivok, izgotovljajemych litjom po vyplyvljajemym modeljam. = "Litějnoje proizvodstvo", 1961, č. 3, s. 19 - 21.
25. ŠAGEJEV Z.A., SIPIČYN V.P. : Skorostnoje obrazovanije termostojkich treščzonných oboločok ... = In: Litje po vyplavlja-jemym modeljam. Sborník GINTIAM Moskva 1964, s. 9 - 22.
26. MARSCH H. : Verfahren zum Verhindern der Randentkohlung von Gusstücken aus kohlenstoffhaltigen Legierungen. NSR - DAS Nr. 1 117 263 - 18.12.1953 /firma Sulzer AG/.
27. STUPIŠINA O.V. : Obezuglerožennyj sloj v otlivkach. = "Litějnoje proizvodstvo" 1959, č. 5, s. 36 - 38.
28. ODSTRČIL B. : Závěrečná zpráva úkolu F-6-2c-4/2, etapa I. Zkoušky vlastností keramických skořepin - VŠST Liberec 1965.
29. FELIER S. : Randentkohlung ein Beispiel aus der Praxis. * "Giesserei", 49, 1962, č. 15, s. 421 - 422.
30. DOŠKÁŘ J. a j. : Přesné lití do keramických forem. Praha, SNTL, 1961.
31. TIHELKA B. : Nápravné nahliďování přesných odlitků. = "Přesné lití" informační spravodaj vývojového střediska přesného lití Gottwaldov, 1962, č. 2, s. 50 - 54.
32. BROAD E.M. : Carbon restoration in investment castings. = "Precision Metal Molding" 1961, October, s. 86 - 87.
33. : Trio of furnaces adds carbon to investment castings. = "Iron Age" 192, 1962, October 25, s. 1e6 - 1e7.
34. BROAD E.M. : Annealing of carbon and low-alloy steel castings with closer surface control. = "Modern Castings", 44, 1963, č. 5, November, s. 588 - 594.

35. Ústní sdělení - praxe v n.p. Kdynské strojírný Kdyně /1965/.
36. EXNER J. : Cestovní zpráva o studijní cestě do Polské lidové republiky - VŠST Liberec 1962.
37. STRAŇÁK J. : Ústní sdělení ze zkušeností závodu Přesné strojírenství Uherský Brod - Uherský Brod 1965.
38. LJASS A.M. : Bystrotverděžuščije formovočnyje směsi. Moskva, Mašinostrojenije 1965.
39. GULJAJEV B.B. a j. : Litje iz tugoplavkich metallov. Moskva - Leningrad, Mašinostrojenije 1964.
40. MINOWA S., KATO M. a j. : The reaction between molten steel and refractories - Part V.: The starting temperature between graphite and SiO_2 and Al_2O_3 . = "Rep.Gov., Ind. Research Institute", 12, 1961, March, s. 152 - 159.
41. ČSN 42 0496 - Mikroskopické stanovení hloubky odúhličení ocelových polotovár a součástí. ČSSR, ÚNM Praha květen 1953.
42. EXNER J. : Metody přesného odlévání ve vakuu. VŠST Liberec 1963.
43. VASIN J.P., ČERNOGOROV P.V. : Termodynamičeskij analiz chimičeskich reakcij v litějnoj formě. = "Litějnoje proizvodstvo", 1960, č. 4, s. 25 - 29.
44. ČEČULIN V.A., CAREVSKIJ B.V. : Termodynamičeskij analiz gazovyh reakcij v litějnoj formě. = In: Vzaïmodějstvie litějnoj formy i otlivki. Sborník red. Guljajev B.B., Moskva, Izdatělstvo AN SSSR 1962, s. 183 - 189.
45. ČEČULIN V.A. : Chimičeskoje vzaïmodějstvie gazov formy so stalju i čugunom. = In: Gazy v litom metalle. Sborník red. Guljajev B.B. Moskva 1964, s. 218 - 222.
46. BLAGOV B.N. : Iesledovanije gazovoj sredy v litějnoj formě ... - Disertační kandidátská práce. Moskovskij institut stali im. J.V. Stalina, Moskva 1960.
47. ŽUK N.P. : Iesledovanija po termodynamike i kinetike korroziionnyh processov. - Disertační doktorská práce. Moskovskij chimiko-technologičeskij institut im. Mendělejeva, Moskva 1961.

48. CAMERON D.I., BARRATT K.V. : Combined oxygen carbon potentials for steel.
= "Journal of Iron and Steel Institute", 201, 1963,
č. 3, s. 217 - 221.
49. SMITH R.P. : Equilibrium of Iron - Carbon - Silicon and Iron -
Carbon - Manganese alloys ... = "Journal of the
American Ceramic Society", 70, 1948, č. 7, s. 2724 -
2729.
50. SCHBIL E., SCHMIDT T., WUNNING J. : Ermittlung der Gleichgewichte von
CO - CO₂ Gemischen mit dem γ -Mischkristall, mit
Zementit und mit Graphit. = "Archiv für Eisenhütten-
wesen", 32, 1961, č. 4, s. 251 - 260.
51. RICHARDSON F.D. : The thermodynamics of metallurgical carbides and
of carbon in iron. = "Journal of Iron and Steel
Institute", 175, 1953, September, č. 1, s. 33 - 51.
52. RICHARDSON F.D. : The thermodynamics background of iron and steel
making processes. = "Journal of Iron and Steel
Institute", I. část 163, 1949, December č. 4,
s. 397 - 420, II. část 166, 1950, October, č. 2,
s. 137 - 146.
53. RICHARDSON F.D. : The thermodynamics of substances of interest in
iron and steel making - II. Compounds between
oxides. = "Journal of Iron and Steel Institute" -
166, 1950, s. 213 - 234.
54. KUBASCHESKI O., EVANS E.L. : Metallurgical thermochemistry - London
1956 /německý překlad, Berlín 1959/.
55. JESIN O.A., GELD P.V. : Fizičeskaja chimija pirometallurgičeskich processov
Sverdlovsk - Metallurgizdat 1962.
56. SAMARIN A.M. : Staleplavilnoje proizvodstvo - spravočnik - Moskva -
Metallurgizdat 1964.
57. ELLIOTT J.F., GLEISER M. : Thermochemistry for steelmaking, Reading,
London - Addison - Wesley Publishing Corp. 1960.
58. LITTLEWOOD R. : Thermodynamics of the interaction of atmospheres with
alloy steels. = "Journal of Iron and Steel Institute",
202, 1964, February, s. 143 - 146.

59. ŽUKOV A.A. : O termodynamické aktivnosti uhlíku v železo-uhlíkových slitinách. = "Izvestija AN SSSR, OTN, Metallurgija i toplivo", 1961, č. 6, s. 88 - 94.
60. KUČEV V.S. : O metodách výpočtu aktivnosti uhlíku v austenitě. = "Žurnal fyzické chemie", 36, 1962, č. 4, s. 849 - 853.
61. BURILEV B.P. : Vlivání dobavljajemych elementov na rastvorimost uhlíku v železe. = "Izvestija vyšších učeb. zavedenij - Černaja metallurgija", 1964, č. 3, s. 7 - 15.
62. PENNINGTON W.A. : Thermodynamics in the decarburisation of steel with mill scale. = "Transactions of American Society for Metals". 41, 1949, s. 213 - 258.
63. NECHENDZI J.A. : Přednášky z "kurzu teorie slévárství" na Leningradském politéchnickém institutu, Leningrad 1965 /dle poznámek Ing. J. Exnera/.
64. MURPHY A.J. : Non-ferrous Foundry Metallurgy. London, Pergamon Press Ltd, 1954.
65. DAREN L.S., GURRY R.W. : Physical Chemistry of Metals, New York, McGraw-Hill Book Comp. 1953 /ruský překlad Moskva, Metallurgizdat 1960/.
66. HALLA P. : Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Leipzig, Barth, Verlag 1957.
67. PŘIBYL J. : Tuhnutí a nalitkování odlitků. Praha, SNTL 1954.
68. VEJNÍK A.I. : Výpočet odlitků. Moskva, Mašinostrojenije 1964.
69. MIČEJEV M.A. : Základy sdílení tepla. Praha, SNTL 1953.
70. EXNER J. : Reakce kovu s formou při přesném lití - přednáška na 8. zasedání TSSPL - Liberec, prosinec 1962.
71. EXNER J. : Odlévání a chlazení forem. Sborník přednášek ze semináře o přesném lití - VŠST Liberec, červenec 1964.
72. KOPIC J. : Studium oxidace a odhližování přesných odlitků - diplomní práce VŠST Liberec 1961, /vedoucí DP Prof. Ing. Bohumil Odstrčil, konzultant Ing. J. Exner/.

73. FREIMAN F. : Výzkum vlastností skořepin, zejména reakcí kovu s formou - diplomová práce VŠST Liberec 1962 /vedoucí DP Prof.Ing.Bohumil Odstrčil, konzultant Ing. J. Exner/.
74. HEJZLAR S. : Výzkum vlastností skořepin, zejména reakcí kovu s formou - diplomová práce VŠST Liberec 1962 /vedoucí DP Prof.Ing.Bohumil Odstrčil, konzultant Ing. J. Exner/.
75. ŠRÁM J. : Výzkum reakce kovu s formou při odlévání ocelových odlitků metodou vytavitelného modelu - diplomová práce VŠST Liberec 1963 /vedoucí DP Prof.Ing.Bohumil Odstrčil, konzultant Ing.J. Exner/.
76. HOLAS A. : Oduhličování přesných ocelových odlitků - semestrální práce VŠST Liberec 1964-1965 - zimní semestr /vedoucí úkolu Ing. J. Exner/.
77. HOLAS A. : Studium okysličování a oduhličování přesných ocelových odlitků - diplomová práce VŠST Liberec 1965 /vedoucí DP Prof.Ing.Bohumil Odstrčil, konzultant Ing.J.Exner/.
78. WILD M. : Studium okysličování a oduhličování přesných ocelových odlitků - diplomová práce VŠST Liberec 1965 /vedoucí DP Prof.Ing.Bohumil Odstrčil, konzultant Ing.J.Exner/.
79. SVÁROVSKÝ J., WÜNSCHOVÁ M. : Studium oduhličování přesných odlitků z ocelí - semestrální práce VŠST Liberec 1965/66 - zimní semestr /vedoucí úkolu Ing. J. Exner/.
80. WÜNSCHOVÁ M. : Studium oduhličování přesných odlitků z ocelí - semestrální práce VŠST Liberec 1965/66 - letní semestr /vedoucí úkolu Ing. J. Exner/.
81. EXNER J. : Způsob zabránění vzniku oduhličené povrchové vrstvy ocelových odlitků - PV 4062-66 z 17.6.1966.
82. KRAUS V. : Atlas diagramů pro sušlechťování konstrukčních ocelí. Praha, SNTL 1964.

u 265