

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

DISERTAČNÍ PRÁCE

Kvantifikace vlivu aktivity kyslíku
na strukturu a vlastnosti grafitických litin

2002

Ing. Milan Jelínek

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI



FAKULTA STROJNÍ

KATEDRA STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



Disertační práce

Kvantifikace vlivu aktivity kyslíku na strukturu a vlastnosti
grafitických litin

2002

Školitel:

Doc. Ing. Lubomír Konečný, CSc.

Autor:

Ing. Milan Jelinek

11.5.2002

11.5.2002

KSP 110 A

Počet stran textu: 72

Počet stran příloh: 48

Počet obrázků: 44

Počet tabulek: 32

3.4.1	Obecný vztah mezi aktivitou kyslíku a teplotou.....	47
3.4.2	Obecný vztah mezi aktivitou kyslíku a chemickým složením taveniny	47
3.5	Odhad parametrů zvoleného lineárního modelu.....	50
3.5.1	Statistické vyhodnocení zvoleného modelu.....	51
3.5.2	Test hypotéz o parametrech zvoleného lineárního modelu	53
3.6	Analýza souboru naměřených hodnot metodou hlavních komponent.....	55
3.7	Ověření platnosti modelu pro taveninu obsahující KVZ a Ca.....	56
4	Vyhodnocení získaných poznatků.....	58
5	Závěrečné shrnutí práce a její přínos	66
	Použitá literatura	68
	Resumé	71
	Příloha 1	73
	Příloha 2	84
	Příloha 3	88
	Příloha 4	91
	Příloha 5	95
	Příloha 7	104
	Příloha 8	108
	Příloha 9	115

Keywords – Klíčová slova

Cast Iron	Litina
Modification	Modifikace
Oxygen	Kyslík
Oxygen Activity	Aktivita kyslíku
Magnesium	Hořčík
Graphite	Grafit

Přehled nepoužívanějších symbolů a zkratek

a	aktivita	
$\hat{a}_O$	odhad hodnoty aktivity kyslíku spočtený pomocí lineárního modelu	
$\vec{b}$	odhad vektoru parametrů lineárního modelu	
K	rovnovážná konstanta	
b_p	odhad p-tého parametru lineárního modelu	
e_B^E	interakční koeficient vyjadřující vliv prvku E na prvek B v ternární soustavě A - B - E	
EIP	elektrická indukční pec	
EMN	elektromotorické napětí	[V]
f	koeficient aktivity	
ΔG^0	standardní změna volné entalpie	$\left[\frac{J}{mol} \right]$
[%i]	hmotnostní procenta rozpuštěné složky <i>i</i>	[%]
KVZ	kovy vzácných zemin	
LLG	litina s lupinkovým grafitem	
LČG	litina s červikovitým grafitem	
LKG	litina s kuličkovým grafitem	
N_i	molární zlomek	
p_i	parciální tlak plynu	[Pa]
s^2	reziduální rozptyl	
T	termodynamická teplota	[K]
t	teplota	[°C]
$\vec{X}$	matice hodnot vysvětlujících proměnných lineárního modelu	
$\vec{y}$	vektor <i>n</i> pozorování hodnot vysvětlované proměnné	
y_i	<i>i</i> -tá pozorovaná hodnota vysvětlované proměnné	
$\hat{y}$	vektor <i>n</i> odhadů hodnot vysvětlované proměnné spočtených pomocí lineárního modelu	
$\hat{y}_i$	<i>i</i> -tá hodnota odhadu vysvětlované proměnné vypočtená z regresní rovnice	

1 Současný stav problematiky

Úloha kyslíku v litinách je známa již poměrně dlouhou dobu, a to především v souvislosti s výskytem určitých vad. Rovněž dobře známa je úloha kyslíku při tvorbě zárodků pro nukleaci grafitu. Dosud přijaté poznatky o působení kyslíku v litinách souvisely obvykle s jevy, na které má nejvýraznější vliv kyslík vázaný v oxidech, naproti tomu kyslíku rozpuštěnému v tavenině nebyla dosud věnována tak velká pozornost. Důvodem byla především obtížnost stanovení obsahu kyslíku rozpuštěného v tavenině. V posledních dvaceti letech však byly vyvinuty i prostředky umožňující měření velmi nízké aktivity kyslíku v roztavené litině. Stanovení aktivity kyslíku v tavenině litin bude mít zřejmě největší význam u litin s kuličkovým grafitem (LKG). LKG je pro svoje výhodné mechanické i technologické vlastnosti materiálem, který je používán ve stále širším měřítku a velmi často nahrazuje i odlitky z lité oceli. Přestože je LKG materiálem dnes již běžně vyráběným pomocí ověřených technologií, nebyla dosud plně vyřešena kontrola jakosti taveniny připravené k odlévání. Přitom je v současné době kladen stále větší důraz na kontrolu kvality nejen výsledného produktu, ale i výrobku v různém stadiu rozpracování během výrobního procesu. Ve slévárenské výrobě to znamená mimo jiné i kontrolu jakosti taveniny ještě před jejím odlitím do formy s cílem eliminovat škody vzniklé odlitím nedostatečně modifikovaného kovu a následným zpracováním nevyhovujících odlitků. Z možných metod provozní kontroly jakosti tekutého kovu je v současnosti používáno stanovení chemického složení pomocí kvantometru, termické analýzy a zákalkové zkoušky. Pro provozní kontrolu účinnosti modifikace LKG se jeví jako možné stanovení aktivity kyslíku v modifikované tavenině, které může poskytnout představu o účinnosti modifikace během několika sekund.

Pro široké praktické využití stanovení aktivity kyslíku pro kontrolu vlastností tekutého kovu však nestačí pouze znalost vztahu mezi hodnotou aktivity kyslíku a kvalitou modifikace. Pro využití v provozních podmínkách s možnými změnami chemického složení a teploty tekutého kovu, příp. i jiných faktorů, je nutné poznat i vlivy, které působí na aktivitu kyslíku v tavenině a které mohou nějakým způsobem měnit vztah mezi aktivitou kyslíku a účinností modifikace.

Pro popsání konkrétního působení těchto vlivů je nezbytné pochopení fyzikálně-chemických zákonitostí a získání potřebných dat pro vlastní výpočty.

1.1 Přehled základních fyzikálně - chemických zákonitostí

Pro ujasnění některých základních termodynamických pojmů a symboliky jsou zde uvedeny některé základní fyzikálně-chemické zákonitosti, které mají souvislost s dalším textem.

1.1.1 Homogenní chemické rovnováhy

Fyzikálně-chemické reakce u homogenních soustav neprobíhají až do úplné spotřeby do reakce vstupujících látek, ale zastavují se již dříve. Vedle přímé reakce, při které reagují výchozí látky, probíhá současně i opačná reakce, která je výsledkem vzájemného chemického působení mezi produkty reakce. Po určité době nastává ustanovení chemické rovnováhy, kterou vyznačuje stejná rychlost protichůdných reakcí, takže výsledné množství všech na reakci zúčastněných látek se již dále nemění. V tomto smyslu mluvíme o dynamické chemické rovnováze. Podle zákona aktivní hmoty je rychlost chemické reakce v daném okamžiku úměrná aktivní hmotě reagujících látek, přičemž aktivní hmotou se tu rozumí koncentrace reagující látky, vyjádřená počtem molů nebo gramatomů v objemové jednotce.

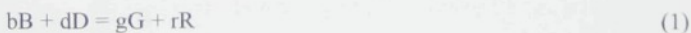
Rovnovážný stav můžeme definovat jako termodynamický stav, jenž se nemění s časem a kdy tato neměnnost není podmíněna nějakým vnějším dějem.

Za stabilní rovnováhy má volná entalpie minimální hodnotu.

Rovnovážná konstanta

Pro ustavení chemické rovnováhy jsou za dané teploty koncentrace zúčastněných látek navzájem vázány hodnotou rovnovážné konstanty, a to zcela nezávisle na jejich výchozích koncentracích.

Pro libovolnou zvratnou reakci v homogenní fázi



kde B, D, G, R jsou reagující látky

b, d, g, r je počet molů reagujících látek

vyjadřujeme rovnovážnou konstantu

$$K_c = \frac{c_G^g \cdot c_R^r}{c_B^b \cdot c_D^d} \quad (2)$$

kde $c_B^b, c_D^d, c_G^g, c_R^r$ jsou koncentrace reagujících látek

V odborné literatuře se často setkáváme s rovnovážnými konstantami, které jsou vyjadřovány součinem rovnovážných koncentrací látek výchozích děleným součinem rovnovážných koncentrací produktů reakce. V tomto případě má rovnovážná konstanta převrácenou hodnotu.

$$K_c^* = \frac{1}{K_c} = \frac{c_B^b \cdot c_D^d}{c_G^g \cdot c_R^r} \quad (3)$$

Předpokládáme-li, že rovnice (1) vyjadřuje homogenní chemickou reakci mezi plyny, můžeme její rovnovážnou konstantu vyjádřit parciálními tlaky jednotlivých plynů.

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_R^r}{p_B^b \cdot p_D^d} \quad (4)$$

kde $p_B^b, p_D^d, p_G^g, p_R^r$ jsou parciální tlaky jednotlivých plynů

Rovnovážné konstanty (2), (3), (4) platí jen pro ideální plyny a ideální roztoky. V obecném případě musíme u reálných soustav nahradit v těchto rovnicích koncentrace jednotlivých složek aktivitami a parciální tlaky jejich fugacitami (prchavosti). Protože metalurgické pochody probíhají za podmínek, kdy jsou zákony ideálních plynů splněny s dostatečnou přesností, používá se v rovnici (4) i v obecném případě místo fugacit parciálních tlaků.

Rovnovážnou konstantu reakce (1) vyjádřenou pomocí aktivit vyjadřuje vztah

$$K_a = \frac{a_G^g \cdot a_R^r}{a_B^b \cdot a_D^d} \quad (5)$$

kde $a_B^b, a_D^d, a_G^g, a_R^r$ jsou aktivity reagujících látek

Rovnovážná konstanta závisí výrazně na teplotě, a proto ji vždy vztahujeme k určité teplotě.

Obecný vztah pro teplotní závislost rovnovážné konstanty má tvar

$$\log K = \frac{A}{T} + B \quad (6)$$

kde A, B jsou konstanty

T je absolutní teplota

Souvislost mezi rovnovážnou konstantou libovolné reakce a její změnou volné entalpie vyjadřuje Van't Hoffova reakční izoterma. Budou-li ve výchozím stavu aktivity,

koncentrace nebo parciální tlaky jednotlivých reagujících látek jednotkové, pak mají rovnice reakční izotermy tvar

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a$$

kde ΔG^0 je standardní změna volné entalpie

Standardní změna volné entalpie je změna volné entalpie dané reakce, při níž výchozí látky na začátku a produkty na konci reakce jsou ve svých standardních stavech. Pro rozpuštěné látky je standardní stav dán aktivitou rovnou jedné. Pro reakce probíhající ve zředěném roztoku se standardní stav volí tak, aby aktivita byla rovna koncentraci. Standardní změna volné entalpie nezávisí na náhodných stavech reagujících látek a je pro danou reakci konstantní.

1.1.2 Heterogenní chemické rovnováhy

Heterogenní chemické rovnováhy vyjadřují, na rozdíl od homogenních, rovnováhu v soustavách s několika různými fázemi.

Termický rozklad sloučenin

Při zahřívání uhličitánů, oxidů, siřičků nebo nitridů nastává jejich termický rozklad, při němž vznikají jednodušší sloučeniny nebo prvky. Termický rozklad uvedených sloučenin můžeme znázornit obecnou rovnicí



jejíž rovnovážnou konstantu určuje vztah

$$K = \frac{a_A \cdot p_B}{a_{AB}} \quad (9)$$

kde a_A , a_{AB} jsou aktivity na reakci zúčastněných látek A, AB

p_B rovnovážný tlak plynu B, uvolňujícího se při termické disociaci

Rovnovážný tlak p_B při termické disociaci uvolňujícího se plynu, jenž je v rovnováze s termicky se rozkládající sloučeninou, se nazývá disociační napětí dané sloučeniny.

V případě, že parciální tlak plynné složky B v okolí atmosféře je větší než disociační napětí p_B uvažované sloučeniny, probíhá reakce (8) směrem doleva. V tomto případě

nemůže nastat termická disociace sloučeniny AB(s), nýbrž naopak – tato sloučenina vzniká.

V případě, že je parciální tlak plynné složky B v okolní atmosféře nižší než disociační napětí p_B uvažované sloučeniny, probíhá reakce (8) doprava, neboť v této oblasti nastává termická disociace sloučeniny AB(s) na jednodušší složky.

Teplotu, při které disociační napětí p_B uvažované sloučeniny dosahuje atmosférického tlaku, nazýváme rozkladnou teplotou.

1.1.3 Roztoky tavenin kovů

Roztoky představují homogenní soustavy, které se skládají nejméně ze dvou čistých složek. Libovolná makroskopická část roztoku nacházející se ve stavu termodynamické rovnováhy má stejné složení jako vlastní roztok.

1.1.3.1 Složení roztoků

Pro praktické účely se nejčastěji složení roztoků udává v hmotnostních procentech nebo ve hmotnostních zlomcích.

$$c_i = \frac{g_i}{g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_j} = \frac{g_i}{\sum g_j} \quad (10)$$

kde c_i je hmotnostní zlomek složky i

g_i hmotnost složky i

$g_1, g_2, g_3, \dots, g_j$ hmotnost jednotlivých složek

Hmotnostní procento příslušné složky i se rovná

$$[\%i] = 100 \cdot c_i \quad (11)$$

V termodynamice je časté vyjadřování složení roztoků molárními (atomovými) zlomky nebo molárními (atomovými) procenty.

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_j} = \frac{n_i}{\sum n_j} \quad (12)$$

kde N_i je molární (atomový) zlomek složky i

n_i počet molů složky i

$n_1, n_2, n_3, \dots, n_j$ počet molů jednotlivých složek

Molární (atomové) procento příslušné složky i pak odpovídá $(100 \cdot N_i)$.

1.1.3.2 Aktivita

Aktivita vyjadřuje aktivní koncentraci, tj. skutečný podíl atomů (molekul), které nejsou jakýmkoliv způsobem v roztoku taveniny vázány a mohou se tedy efektivně podílet na fyzikálně-chemických reakcích. Roztoky a především metalurgické taveniny se vyznačují složitým meziatomovým působením, což způsobuje značné odchylky od jednoduchých zákonitostí, jimiž se řídí ideální soustavy. U většiny reálných roztoků dosahuje vzájemné ovlivňování atomů, molekul nebo iontů složek značného rozsahu, které nelze zanedbávat.

Aktivitu libovolné složky v roztoku vyjadřujeme vztahem

$$a_i = N_i \gamma_i \quad (13)$$

kde a_i je aktivita složky i

N_i je molární (atomový) zlomek složky i

γ_i koeficient aktivity složky i

1.1.3.3 Ideální roztoky, Raoultův zákon

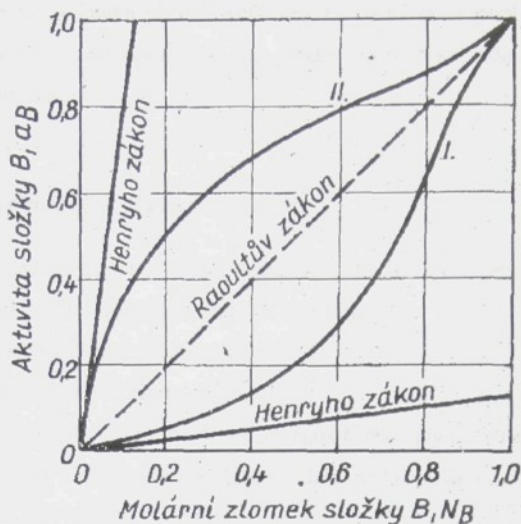
Ideální jsou především roztoky přesně splňující Raoultův zákon. Podle tohoto zákona je ve zředěných roztocích tlak páry rozpouštědla přímo úměrný jeho koncentraci.

U roztoků řídících se Raoultovým zákonem předpokládáme, že představují jednoduché atomární nebo molekulární soustavy, v nichž síly vzájemného působení mezi stejnojmennými atomy (molekulami) jsou rovnocenné silám vzájemného působení mezi různorodými atomy (molekulami). Rovnocennost vzájemného působení mezi stejnojmennými a různorodými atomy (molekulami) vylučuje jakoukoliv reakci, asociaci, disociaci nebo jakékoliv jiné ovlivňování částic v roztoku. Takto u ideálních roztoků se aktivity složek rovnají koncentracím vyjádřeným molárními zlomky.

$$a_i = N_i \quad (14)$$

takže jejich koeficienty aktivit γ_i jsou rovny 1

Grafické vyjádření této závislosti je na obr. 1.



Obr. 1 Aktivita složky B v ideálních, zředěných a reálných roztocích. I - negativní odchylka od Raoultova zákona, II - pozitivní odchylka od Raoultova zákona [1]

Ve skutečnosti se ideální roztoky téměř nevyskytují. V roztaveném železe se vlastnostem ideálních roztoků přibližují mangan, chrom, nikl a kobalt, a proto můžeme jejich aktivitu v roztaveném železe vyjadřovat molárním zlomkem. Většina ostatních prvků v roztaveném železe jeví pozitivní či negativní odchylku od Raoultova zákona.

U roztoků s negativní odchylkou od Raoultova zákona jsou síly vzájemného působení mezi různorodými atomy větší než mezi stejnojmennými atomy, projevuje se snaha tvořit chemické sloučeniny mezi atomy rozpouštědla a rozpuštěné látky. Aktivita prvků jsou v podobných roztocích menší než jejich koncentrace ($a_i < N_i$). Koeficienty aktivit γ_i jsou menší než 1, a protože se vzrůstající teplotou se negativní odchylka zmenšuje, s rostoucí teplotou se γ_i blíží jedné.

Roztoky s pozitivní odchylkou od Raoultova zákona se vyznačují tím, že síly vzájemného působení mezi stejnojmennými atomy jsou větší než mezi atomy různorodými. Aktivita složek u roztoků s pozitivní odchylkou jsou větší než jejich koncentrace, neboť při jejich vzájemném rozpouštění roste „efektivnost“ jejich atomů. Koeficienty aktivity γ_i jsou větší než 1 a blíží se této hodnotě se vzrůstající teplotou.

Aktivita jakékoliv složky v roztoku je obecně funkcí všech složek v roztoku, teploty a tlaku. Je-li koncentrace složky i v roztoku vyjádřena atomovým nebo molárním zlomkem, pak i aktivita složky i v roztoku musí vyjadřovat podíl z aktivity složky i v čistém stavu. Aktivita složky v čistém stavu je rovna 1, a proto aktivita jakékoliv složky

v roztoku nemůže být v daném případě větší než 1. Tento závěr platí za předpokladu, že standardní stav, s nímž srovnáváme aktivitu složky i v roztoku, zde představuje aktivita této složky v čistém stavu.

1.1.3.4 Zředěné roztoky, Henryho zákon

Nekonečně zředěné roztoky se blíží vlastnostem ideálních roztoků.

Vlastnosti nekonečně zředěných roztoků vyjadřujeme:

- u rozpouštědla Raoultovým zákonem,
- u rozpuštěné látky Henryho zákonem.

Podle Henryho zákona je množství rozpuštěného plynu v nekonečně zředěném roztoku za dané teploty úměrné jeho parciálnímu tlaku nad roztokem.

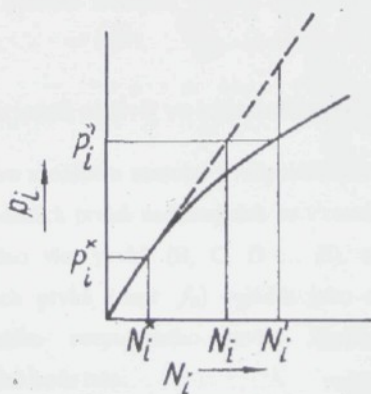
$$N_i = k p_i \quad (15)$$

kde N_i je molární zlomek rozpuštěného plynu

p_i parciální tlak plynu nad roztokem

k koeficient úměrnosti

Henryho zákon je splněn pouze při velkých zředěních, kdy má koeficient k konstantní hodnotu (při koncentracích nižších než N_i^* na obr. 2). Při koncentracích vyšších než N_i^* již tato úměrnost neplatí, takže např. při tlaku p_i je již koncentrace N_i větší než koncentrace N_i odpovídající Henryho zákonu (obr. 2).



Obr. 2. Závislost tlaku páry (p_i) na koncentraci rozpuštěné látky (N_i)

Rovnici (15) můžeme také psát

$$a_i = k' \cdot N_i \quad (16)$$

kde k' je koeficient úměrnosti, který je konstantní jen v těch rozmezích koncentrací rozpuštěné látky, při kterých se splňuje Henryho zákon.

Reálné roztoky se blíží svými vlastnostmi roztokům řídicím se Henryho zákonem v tím větší míře, čím jsou zředěnější. Podle dosavadní praxe vyjadřujeme koncentraci složky v silně zředěných roztocích váhovými procenty a konstantu k' v rovnici (16) nazýváme Henryho koeficientem aktivity.

Představuje-li standardní stav zředěný roztok, vyjadřujeme souvislost mezi aktivitou a koncentrací složky vztahem

$$f_i = \frac{a_i}{[\%i]} \quad (17)$$

kde $[\%i]$ jsou váhová procenta rozpuštěné složky i

V oblasti platnosti Henryho zákona je $f_i = 1$, takže $a_i = [\%i]$. Při větších koncentracích rozpuštěné látky přímá úměrnost mezi aktivitou a koncentrací rozpuštěné látky (17) již neplatí a koeficient aktivity f_i je větší nebo menší než 1. Negativní odchylka od Henryho zákona ($f < 1$) svědčí o zesilování vazebních sil v roztoku při zvětšování koncentrace rozpuštěné látky, u pozitivní odchylky od Henryho zákona je tomu naopak. Negativním odchylkám od Raoultova zákona odpovídají pozitivní odchylky od Henryho zákona a naopak.

Aktivita vyjádřená pomocí Henryho zákona není totožná s aktivitou vyjádřenou pomocí Raoultova zákona.

1.1.3.5 Výpočet koeficientů aktivit ve vícesložkových soustavách

Aktivita složky B ve zředěném roztoku s rozpouštědlem A je funkcí nejen vlastní koncentrace, ale i všech dalších prvků nacházejících se v roztoku. Jestliže v kovu A jako rozpouštědle je rozpuštěno více prvků (B, C, D ... E), můžeme koeficient aktivity kteréhokoli z rozpuštěných prvků (např. f_B) vyjádřit jako součin koeficientů aktivity vyjadřujících vliv každého rozpuštěného prvku. Koeficient aktivity prvku B v polykomponentní tavenině bude tato:

$$f_B = f'_B \cdot f_B^C \cdot f_B^D \cdot \dots \cdot f_B^E \quad (18)$$

kde f'_B je koeficient aktivity vyjadřující vliv koncentrace prvku B na aktivitu prvku B v binární tavenině A - B

$f_B^C, f_B^D, \dots, f_B^E$ vyjadřují vliv rozpuštěných prvků C, D, ... E na aktivitu prvku B v ternárních taveninách A - B - C, A - B - D ... A - B - E

Aktivitu prvku B v polykomponentním zředěném roztoku s rozpouštědlem A můžeme vyjádřit pomocí rovnice

$$a_B = f'_B \cdot f_B^C \cdot f_B^D \cdot \dots \cdot f_B^E [\%B] \quad (19)$$

V ternárních soustavách (např. A - B - E) s rozpouštědlem A lze vyjádřit vliv druhé složky E na první složku B vztahem

$$\log f_B^E = e_B^E [\%E] \quad (20)$$

kde e_B^E je tzv. interakční koeficient vyjadřující vliv prvku E na prvek B v ternární soustavě A - B - E

Dosažením vztahu (20) do rovnice (19) nabývá rovnice tvaru

$$\log a_B = \log f'_B + e_B^C \cdot [\%C] + e_B^D [\%D] + \dots e_B^E [\%E] + \log [\%B] \quad (21)$$

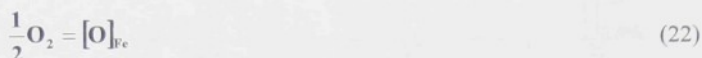
1.2 Kyslík v čistém roztaveném železe

Na formu výskytu kyslíku v roztaveném železe existovalo v minulosti několik názorů a tato otázka nebyla doposud úplně vyřešena. Ve starších pracích zabývajících se soustavou Fe - O byla uvažována atomární podoba kyslíku v roztaveném železe. V práci Myslivce [1] se předpokládá, že kyslík je v roztaveném železe rozpuštěn atomárně a v soustavě existuje těsná vazba mezi jedním atomem kyslíku a jedním atomem železa. Mimoto zde mohou existovat komplexy mezi FeO a sousedními atomy železa typu $\{FeO.nFe\}$, v nichž jsou příslušné atomy pravděpodobně v neustálém pohybu, takže v každý časový okamžik každému atomu železa přísluší jiný atom kyslíku a naopak [1]. Později se začala uvažovat přítomnost kyslíku v železe ve formě iontů O^{2-} . Podle tohoto předpokladu měly ionty O^{2-} tvořit s ionty Fe^{2+} skupiny nebo komplexy zvyšující viskozitu a snižující elektrickou vodivost roztaveného železa [2]. Mimo existence záporných iontů kyslíku se v současnosti uvažuje i o přítomnosti kyslíku v železe ve formě kladných iontů. Důvodem těchto úvah je velký rozměr iontů O^{2-} , které by musely s železem tvořit substituční roztok. Je však prokázáno, že v soustavách Fe - O se v celém metalurgicky zajímavém zkoumaném koncentračním rozmezí pozoruje intersticiální charakter roztoků

kyslíku v železe. Podle práce [3] je pravděpodobnější existence menších, tj. kladných iontů v mřížce železa, např. O^{4+} .

Kyslík je přítomen v plynné fázi nad roztaveným železem a při kontaktu s hladinou roztaveného železa dochází k jeho rozpouštění v železe. Rozpouštění plynného kyslíku v roztaveném železe je celkově exotermická reakce. Při disociaci plynných molekul na atomy kyslíku se sice teplo spotřebovává, avšak vlastní uvolnění rozpouštěcí teplo je vyšší než spotřebované.

Rozpouštění probíhá podle rovnice:



$$\Delta G = -71018 - 28,5 T \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (23) \quad [2]$$

Po dosažení stupně nasycenosti roztoku Fe - O začne přebytečný kyslík tvořit s železem chemickou sloučeninu FeO, která se vylučuje z roztoku.

Rozpustnost kyslíku v železe je závislá na teplotě a lze vyjádřit rovnicí:

$$\log[\%O] = -\frac{6629}{T} + 2,939 \quad (24) \quad [3]$$

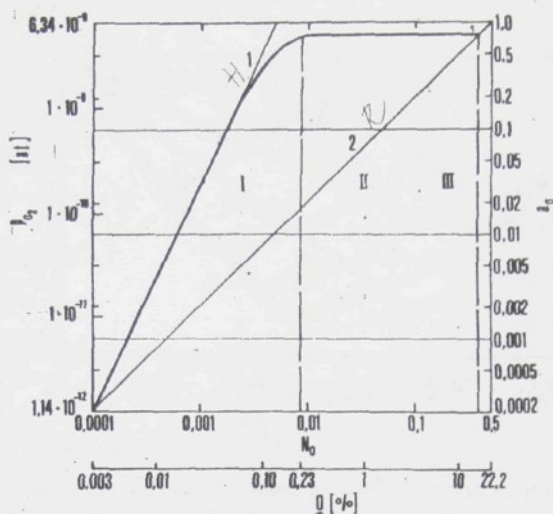
$$\log[\%O] = -\frac{6254}{T} + 2,701 \quad (25) \quad [2]$$

Hodnota rozpustnosti kyslíku v železe se udává v rozmezí 0,22 - 0,25 %.

1.2.1 Aktivita kyslíku v soustavě Fe - O

Kyslík v roztaveném železe tvoří zředěný roztok, který se řídí Henryho zákonem jen při velmi nízkých koncentracích. Při teplotě 1597 °C představuje roztok železa s rozpuštěným kyslíkem zředěný roztok řídící se Henryho zákonem jen tehdy, je-li obsah kyslíku nižší než 0,06 % O [1].

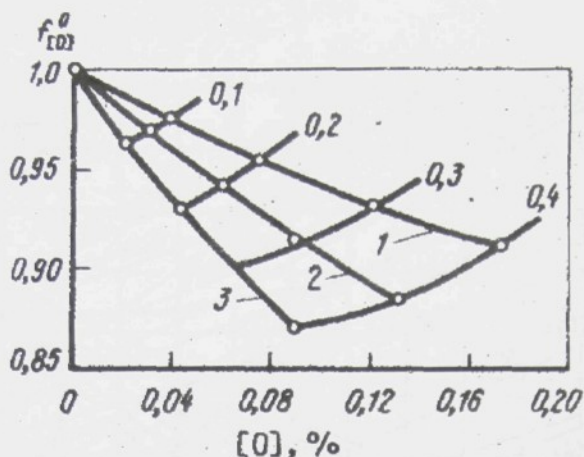
V soustavě Fe-O byla zcela jednoznačně prokázána negativní odchylka od Henryho zákona (obr. 3). Změna aktivity kyslíku rozpuštěného v roztaveném železe je závislá na obsahu kyslíku a na teplotě. Negativní hodnota součinitele aktivity $-\log f_o^*$ ($\log f_o^* = e_o^0[\%O]$) roste se stoupajícím obsahem kyslíku a klesá s rostoucí teplotou [3]. Růst součinitele aktivity s teplotou je spojen se zeslabováním vazebních sil při zvyšování teploty. Snižování součinitele aktivity s rostoucím obsahem kyslíku v roztoku je způsobeno vzrůstem vazebních sil v roztoku [2].



Obr. 3. Grafické znázornění odchylky od Henryho (1) a Raoultova (2) zákona v soustavě Fe-O při 1600 °C [3]

Údajů o hodnotách interakčních koeficientů e_o° a aktivitních koeficientů f_o° je celá řada, jejich hodnoty kolísají v rozmezí od $-0,13$ do $-0,65$. Jako nejhodnověrnější pro teplotu 1600 °C je považována hodnota $e_o^\circ = -0,2$ [3].

Podle [2] je $e_o^\circ = -0,13$ při 1600 °C a $e_o^\circ = -0,32$ při teplotě 1625 °C. Z toho je zřejmá výrazná závislost interakčního koeficientu e_o° na teplotě. Na obr. 4 je uvedena závislost součinitele aktivity f_o° na obsahu kyslíku v roztaveném železe při různých teplotách a různých hodnotách poměru p_{H_2O} / p_{H_2} v plynné fázi nad roztaveným železem.



Obr. 4. závislost součinitele aktivity $f_{\text{O}_2}^0$ na obsahu kyslíku v roztaveném železe při různých hodnotách poměru $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ v plynné fázi nad roztaveným železem (čísla na křivkách) při teplotách 1645 °C (1), 1600 °C (2), 1550 °C (3) [2]

1.3 Kyslík v binárních taveninách železa s legujícími prvky

Přísada dezoxidujících prvků k roztavenému železu s rozpuštěným kyslíkem je vždy doprovázena:

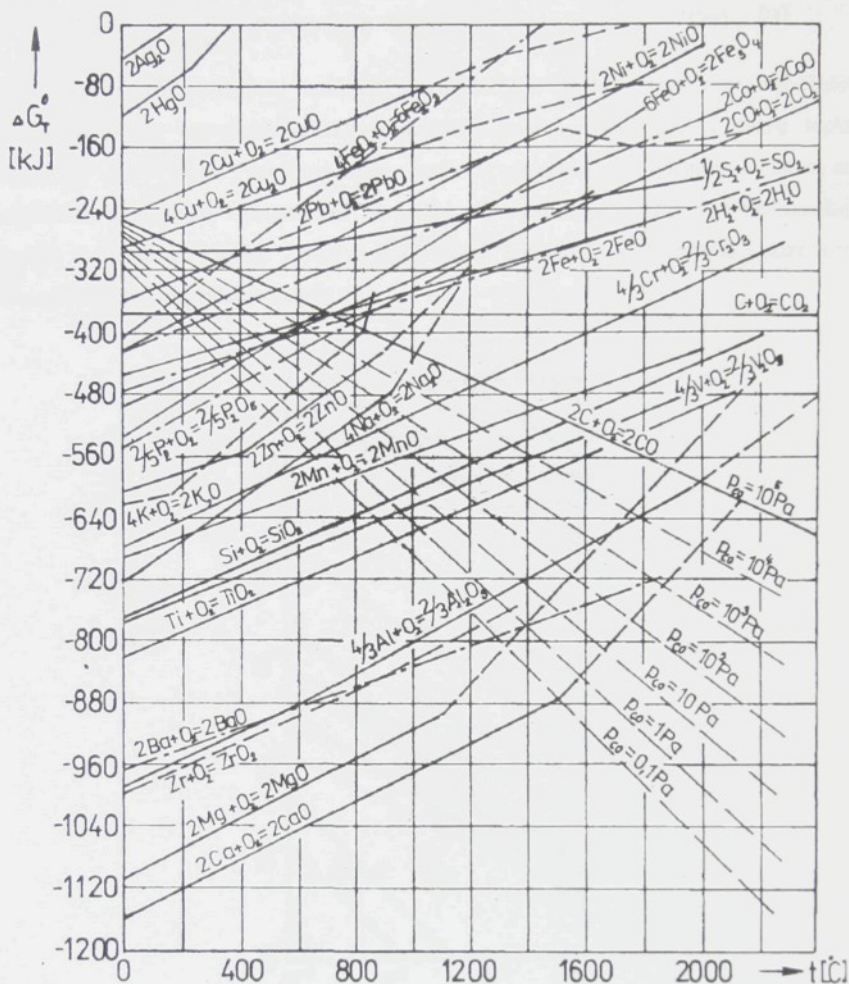
- snížením rozpustnosti kyslíku, neboť disociační napětí oxidu dezoxidujícího prvku je vždy nižší než FeO ,
- snížením hodnoty součinitele aktivity kyslíku, neboť přítomnosti dezoxidačního prvku v tavenině se zesilují vazby mezi atomy kyslíku a atomy dezoxidujícího prvku.

Schopnost prvku vytvářet s kyslíkem chemické sloučeniny (oxidy) je dána změnou volné entalpie reakce vzniku oxidu. Čím zápornější je hodnota změny volné entalpie reakce vyjadřující vznik oxidu, tím stálější je oxid. Každý prvek s vyšší afinitou ke kyslíku je schopen redukovat oxidy prvků, které mají nižší afinitu ke kyslíku. Má-li však tato redukce proběhnout co nejúplněji, tak aby byl produkt reakce co nejméně znečištěn redukujícím prvkem, je třeba, aby byl rozdíl mezi změnami volné entalpie odpovídajících reakcí obou prvků s kyslíkem několik desítek tisíců kalorií. [1]

Tvoří-li uvažovaný prvek několik oxidů, je vždy nejnižší oxid nejstálější.

U všech prvků s výjimkou uhlíku se změna volné entalpie reakce s kyslíkem s rostoucí teplotou stává méně zápornou [1].

Teplotní závislost změny volné entalpie reakce vzniku oxidů je graficky znázorněna na obr. 5.



Obr. 5. Teplotní závislost změny volné entalpie reakce vzniku oxidů

Při posuzování a porovnávání dezoxidačních schopností prvků je důležitá znalost skutečné rovnovážné konstanty.

Rovnovážná konstanta pro obecnou reakci

$$X_m O_n = m \%X + n \%O \quad (26)$$

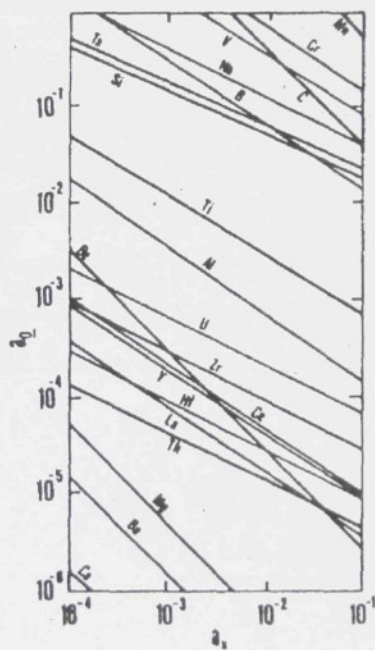
lze vyjádřit podle rovnice (5) jako

$$K = a_x^m \cdot a_o^n \quad (27)$$

a pro obsah kyslíku platí

$$\log \%O = \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\log K} - m \cdot \log a_x - n \cdot \log f_o^x \quad (28) \quad [3]$$

Hodnoty rovnovážných konstant dezoxidačních reakcí jsou pro nejběžnější dezoxidační prvky teoreticky určeny i prakticky ověřeny především v oblasti teplot běžných při výrobě oceli. Prověřené údaje o teplotní závislosti rovnovážných konstant ani interakčních koeficientů v soustavách Fe - X - O vesměs neexistují, což znesnadňuje určování rozpustnosti kyslíku v daných konkrétních podmínkách. Porovnání dezoxidační schopnosti některých prvků je na obr. 6.



Obr. 6. Vliv aktivity prvků X na aktivitu kyslíku v železe při 1600 °C [3]

Součinitel aktivity kyslíku v ternární soustavě Fe - X - O je závislý na obsahu prvku X v soustavě. Při nízkém obsahu prvku X v tavenině je možno součinitel aktivity kyslíku f_o^x vyjádřit pomocí interakčních koeficientů prvního řádu e_o^x .

$$\log f_o^x = e_o^x \cdot [\%X] \quad (29)$$

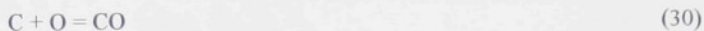
Obsah

Přehled nepoužívanějších symbolů a zkratk	3
1 Současný stav problematiky	4
1.1 Přehled základních fyzikálně - chemických zákonitostí	5
1.1.1 Homogenní chemické rovnováhy	5
1.1.2 Heterogenní chemické rovnováhy	7
1.1.3 Roztoky tavenin kovů	8
1.1.3.1 Složení roztoků	8
1.1.3.2 Aktivita	9
1.1.3.3 Ideální roztoky, Raoultův zákon	9
1.1.3.4 Zředěné roztoky, Henryho zákon	11
1.1.3.5 Výpočet koeficientů aktivit ve vícesložkových soustavách	12
1.2 Kyslík v čistém roztaveném železe	13
1.2.1 Aktivita kyslíku v soustavě Fe - O	14
1.3 Kyslík v binárních taveninách železa s legujícími prvky	16
1.3.1 Kyslík v soustavě Fe - C - O	19
1.3.2 Kyslík v soustavě Fe - Si - O	20
1.3.3 Kyslík v soustavě Fe - O - Mn	21
1.3.4 Kyslík v soustavě Fe - O - Mg	22
1.3.5 Kyslík v soustavě Fe - O - Me (KVZ)	23
1.4 Stanovení aktivity kyslíku v roztaveném železe	25
1.5 Kyslík v litině	28
1.5.1 Úloha kyslíku při růstu kuličkového grafitu	30
1.5.2 Aktivita kyslíku v litinách	30
1.5.2.1 Aktivita kyslíku v litinách s lupínkovým grafitem	31
1.5.2.2 Aktivita kyslíku v modifikovaných litinách	33
1.6 Hodnocení současného stavu problematiky	39
2 Záměr experimentálních prací	42
3 Použitá metodika měření aktivity kyslíku a vyhodnocení dílčích výsledků experimentálních taveb	43
3.1 Metodika měření aktivity kyslíku	43
3.2 Vlastní metodika měření	44
3.3 Experimentální tavby	45
3.4 Volba obecného tvaru modelu	46

1.3.1 Kyslík v soustavě Fe - C - O

Uhlík má vzhledem ke své dezoxidační schopnosti a jeho vysokému obsahu v litinách výrazný vliv na obsah i aktivitu kyslíku.

Dezoxidace železa uhlíkem probíhá reakci:



$$\Delta G = -35742 - 31,6T \quad (31) \quad [1]$$

rovnovážná konstanta reakce

$$K = \frac{p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}} \quad (32)$$

teplotní závislost rovnovážné konstanty

$$\log K = \frac{1160}{T} + 2,0 \quad (33) \quad [2]$$

Vliv reakci $\text{CO} + 2\text{O} = \text{CO}_2$ a $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ je zanedbatelný. Např. při obsahu kyslíku v železe 0,02% a teplotě 1560 °C je obsah CO_2 v plynné fázi pouze 2% CO_2 .

Vliv teploty na interakci kyslíku a uhlíku lze podle [2] popsat rovnicí:

$$\log f_{\text{O}}^{\text{C}} = -0,73 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{39300}{RT}} \cdot [\%C] \quad (34) \quad [2]$$

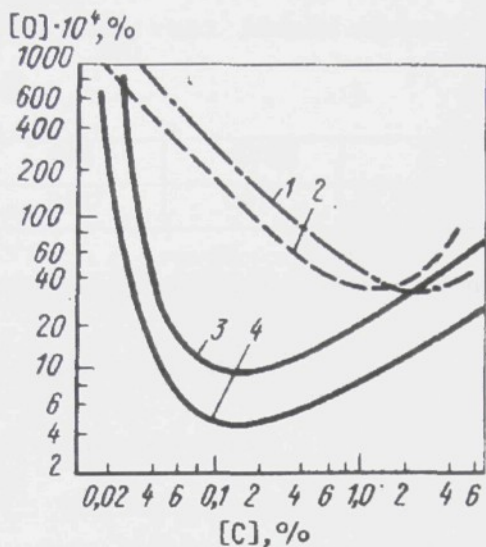
Hodnoty interakčních koeficientů uvedené v literatuře se značně liší a jsou uvedeny v tabulce 1. Jako střední hodnotu uváděných interakčních koeficientů e_{O}^{C} považuje Linčevskij [2] hodnotu -0,448.

t [°C]	e_{O}^{C}
1570	-0,385
1600	-0,275
	-0,510
	-0,36
	-0,65
1645	-0,275

Tab. 1. Interakční koeficienty e_{O}^{C} [2]

Na křivce dezoxidace železa uhlíkem (obr. 7.) je minimum při obsahu uhlíku přibližně 3% C, kterému přísluší obsah kyslíku 0,0028% O [2]. Podle jiných autorů je toto minimum při nižším obsahu uhlíku (1,5% C) a někteří autoři dokonce pokládají existenci

tohoto minima za pochybnou [2]. Na obr. 7. je uvedena dezoxidační schopnost uhlíku při různých teplotách a tlacích.

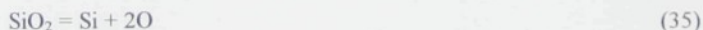


Obr. 7. Dezoxidační schopnost uhlíku v soustavě Fe - C - O:
1: 0,1 MPa, 2020 °C; 2: 0,1 MPa, 1600 °C; 3: 0,01 Pa, 2200 °C; 4: 0,01 Pa, 1550 °C [2]

Minimum na křivce dezoxidace železa uhlíkem se vysvětluje převažujícím vlivem uhlíku na snižování koeficientu aktivity kyslíku, následkem čeho se zvyšuje koncentrace kyslíku od určité koncentrace uhlíku. Tento vliv převažuje nad snižováním koncentrace kyslíku při zvyšování koncentrace uhlíku v souladu se zákonem o působení aktivní hmoty [2].

1.3.2 Kyslík v soustavě Fe - Si - O

Křemík reaguje s kyslíkem za vzniku SiO_2 podle rovnice



$$\Delta G = -908690 + 175,65T \quad (298 - 1690 \text{ K}) \quad (36) \quad [5]$$

$$\Delta G = -946250 + 197,88T \quad (1690 - 1996 \text{ K}) \quad (37) \quad [5]$$

Teplotní závislost rovnovážné konstanty reakce (35) má tvar

$$\log K_{\text{Si}} = -\frac{27860}{T} + 10,28 \quad (38) \quad [5]$$

V literatuře uváděné interakční koeficienty e_o^{Si} mají hodnoty -0,138, -0,102 nebo -0,200 a -0,15 [6]

Maximální rozpustnost kyslíku v tavenině železa s křemíkem pro různé obsahy křemíku v tavenině jsou uvedeny v tab.2. Minimální rozpustnost kyslíku je 0,0025 % O při 4 % Si. [2]

Si [%]	0,01	0,01	1	2
O [%]	0,047	0,015	0,0048	0,0034

Tab. 2. Maximální rozpustnost kyslíku v tavenině železa s křemíkem

1.3.3 Kyslík v soustavě Fe - O - Mn

Mangan reaguje s kyslíkem podle rovnice



Obsah kyslíku v roztaveném železe v závislosti na obsahu manganu je na obr. 38. V závislosti na obsahu manganu v tekutém železe jsou produkty dezoxidace typu $mMnO \cdot (1-m)FeO$ v tekutém nebo tuhém stavu. Při 1600 °C a 2,5 % Mn se tvoří čistý MnO. Teplotní závislost rovnovážné konstanty reakce (39) je

$$\ln K = -\frac{25270}{T} + 12,55 \quad (40)$$

Hodnoty interakčních koeficientů e_o^{Mn} pro různé obsahy Mn jsou uvedeny v tab. 3. [2]

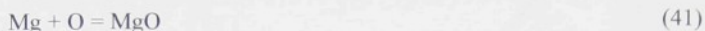
e_o^{Mn}	-0,020	0	-0,075	-0,026	-0,0203	-0,026	-0,018	-0,028
Mn [%]	1,7	1,0	1,3	3,0	2,0	1,6	4,5	6

Tab. 3. Hodnoty interakčních koeficientů e_o^{Mn} pro různé obsahy Mn

Střední hodnota udávaných interakčních koeficientů je -0,023 [2]

1.3.4 Kyslík v soustavě Fe - O - Mg

Kyslík reaguje s hořčíkem podle rovnice



$$\Delta G_T^0 = -143572 + 37,56T \quad (42) \quad [7]$$

Závislost rovnovážné konstanty reakce na teplotě je

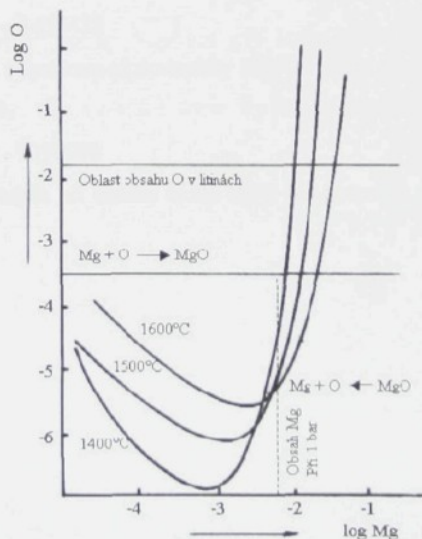
$$\log K = \frac{-31375}{T} + 8,208 \quad (43) \quad [7]$$

Hodnoty interakčních koeficientů Mg uváděné v literatuře se značně liší. Bůžek [8] uvádí pro teplotu 1600 °C jako doporučenou průměrnou hodnotu pro reálný roztok $-e_{\text{O}}^{\text{Mg}} = 60$ a pro velmi zředěný roztok hodnotu $-e_{\text{O}}^{\text{Mg}} = 550$.

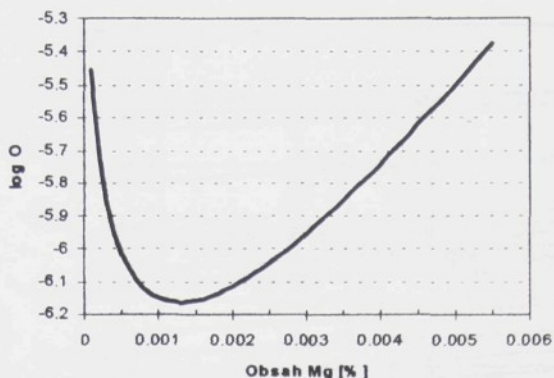
Vondrák [6] uvádí teplotní závislost interakčního koeficientu hořčíku.

$$\log(-e_{\text{O}}^{\text{Mg}}) = \frac{10744}{T} - 3,549 \quad (44) \quad [7]$$

Na obr. 8 je grafický průběh izoterm reakce Mg - O vypočtených v [7] pro teploty 1400, 1500 a 1600 °C. Podrobněji je zobrazena izoterma pro 1500 °C na obr. 9 [9]. Izoterma vykazuje minimum, při kterém je v rovnováze $1,29 \cdot 10^{-3} \% \text{Mg}$ a $6,84 \cdot 10^{-7} \% \text{O}$. Koncentrace Mg $5,5 \cdot 10^{-3}$ odpovídá bodu varu Mg při teplotě 1500 °C a tlaku 1 bar.



Obr. 8. Průběh izoterm reakce Mg - O pro teploty 1400, 1500 a 1600 °C [7]



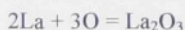
Obr. 9. Izoterma reakce Mg - O pro teplotu 1500 °C

1.3.5 Kyslík v soustavě Fe - O - Me (KVZ)

KVZ mají vysokou afinitu ke kyslíku a k síře. V předkládané práci se bude jednat o KVZ hlavně v souvislosti s jejich přítomností v modifikátorech pro výrobu LKG. V těchto modifikátorech převažuje z KVZ hlavně cer, případně lanthan. Cer reaguje s kyslíkem při teplotách do 1960 K podle rovnice $2\text{Ce} + 3\text{O} = \text{Ce}_2\text{O}_3$

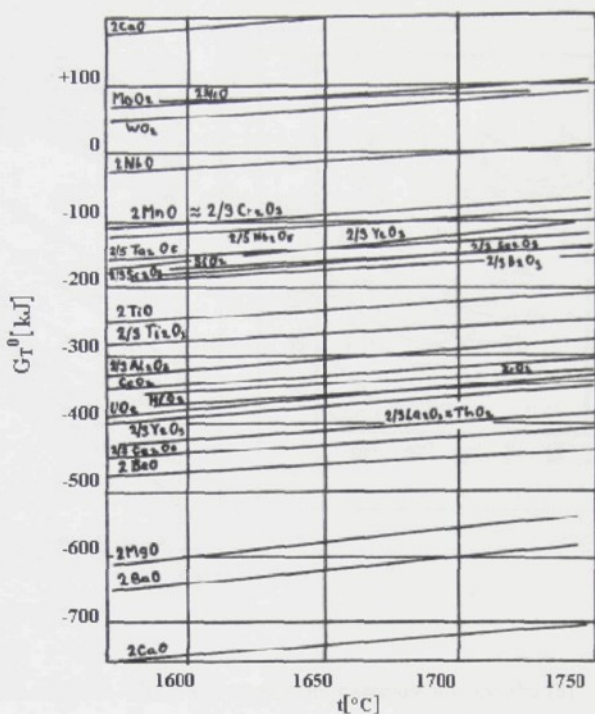
$$\Delta G_0^T = 410,68 T - 1437432 \quad (45) \quad [10]$$

Lanthan reaguje s kyslíkem až do teploty 2600 K podle rovnice



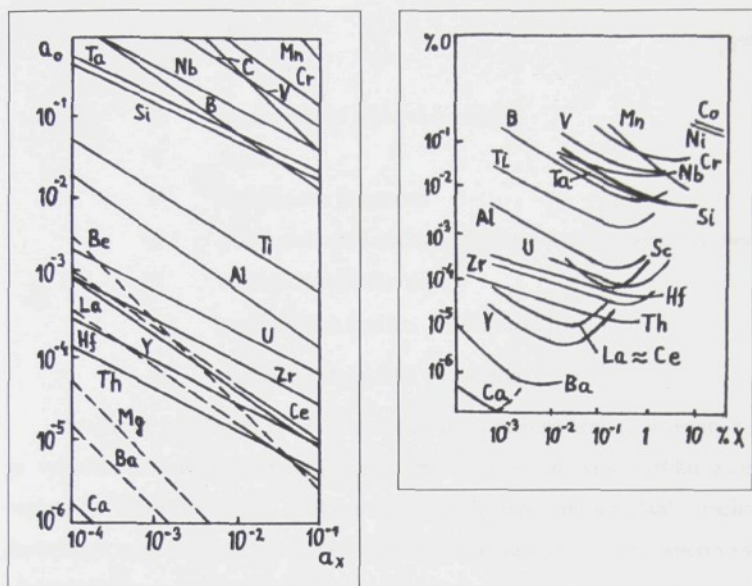
$$\Delta G_0^T = 404,89 T - 1398078 \quad (46) \quad [10]$$

Změnu volné entalpie při vzniku oxidů KVZ lze porovnat s ostatními prvky na obr.



Obr. 10. Teplotní závislost změny volné entalpie vzniku oxidů v roztaveném železe [10]

KVZ mají značný vliv na rozpustnost kyslíku v roztaveném železe i na aktivitu kyslíku, jak je zřejmé z obr. 11.



Obr. 11. Vliv prvků na aktivitu a rozpustnost kyslíku [8]

Hodnota interakčního koeficientu e_o^{Ce} závisí na koncentraci Ce v tavenině. Např. Bůžek [8] udává pro obsahy od 0,01 do 0,02% Ce průměrné hodnoty e_o^{Ce} v rozmezí -50 až -60, kdežto pro oblast nekonečně zředěných roztoků hodnoty e_o^{Ce} menší než -535.

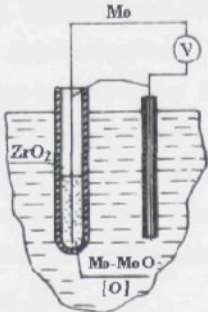
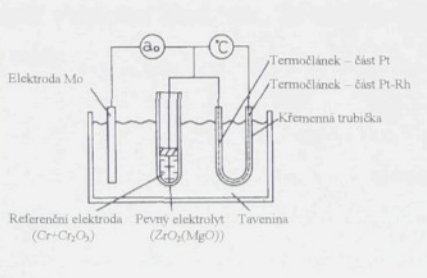
1.4 Stanovení aktivity kyslíku v roztaveném železe

V současné době se pro stanovení aktivity kyslíku v roztaveném železe používá metody měření elektromotorického napětí (EMN) na galvanickém článku, kde pevný elektrolyt je žáruvzdorný oxid vykazující iontovou vodivost. Součástí kyslíkového koncentračního článku je dále referenční látka se známou hodnotou aktivity kyslíku a kovový kontakt. EMN je určeno Nernstovým zákonem a závisí na parciálním tlaku (aktivitě) kyslíku v referenčním materiálu a v tavenině.

$$EMN = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \quad (47)$$

kde	R	je univerzální plynová konstanta
	T	teplota
	F	Faradayova konstanta
	n	počet elektronů zúčastňujících se daného elementárního elektrochemického děje
	p'_{O_2}	parciální tlak kyslíku v referenční látce
	p''_{O_2}	parciální tlak kyslíku v tavenině

Současně s měřením EMN je termočlánkem měřena teplota taveniny a z těchto údajů je vypočtena aktivita kyslíku. Rovnice pro výpočet aktivity kyslíku z hodnot EMN a teploty se liší podle autora. Také používané elektrochemické články mohou mít různou konstrukci a mohou být vyrobeny z různých materiálů. Výsledky experimentálních měření aktivit kyslíku uvedené v následujícím textu byly převzaty od různých autorů používajících různých měřicích zařízení a různých metod vyhodnocení, proto je v tab. 4 uveden přehled metodik stanovení aktivity kyslíku použitých zmíněnými autory.

Autor	Schéma použitého zařízení	Rovnice pro výpočet aktivity kyslíku
[11]		$\log a_o = 2,685 - \frac{10,087 \cdot EMN + 5661}{T}$ (48)
[12]	 Sonda pro provozní použití Celox firmy Heraeus Electro - Nite	$\log a_o = 1,36 + 0,0059 \cdot EMN \cdot (T - 1550) + 2 \cdot 10^{-4} \cdot EMN \cdot (T - 1550)$ (49)
[13] [14]		Neuvedeno
[15]	Neuvedeno	$\log a_o = 4,516 - \frac{13272 - 10079 \cdot EMN}{T}$ (50)

Tab. 4. Přehled metodik měření a vyhodnocení aktivity kyslíku používané různými autory

Turkdogan [16] upozorňuje na možnost selhání kyslíkových koncentračních článků s elektrolytem $(Y_2O_3)ThO_2$ a referenční látkou $Cr - Cr_2O_3$ v tavenině obsahující rozpuštěný vápník nebo hořčík. Autor porovnal hodnoty rovnovážných konstant vzniku CaO a MgO zjištěných pomocí termodynamických dat a pomocí údajů naměřených experimentálně pomocí kyslíkového koncentračního článku. Hodnoty zjištěné experimentálně byly o několik řádů vyšší než hodnoty spočtené pomocí termodynamických dat. Tyto odchylky mohou být způsobeny dvěma mechanismy. Jedním je redukce pevného elektrolytu rozpuštěným Mg nebo Ca , čímž se tavenina v bezprostřední blízkosti čidla ochuzuje o rozpuštěný Mg nebo Ca . Druhým možným mechanismem může být difuzní tok iontů pevným elektrolytem. [16]

1.5 Kyslík v litině

Kyslík je v litině přítomen jako volný (rozpuštěný) a jako vázaný v oxidech. Přehled hodnot celkových obsahů kyslíku v litině je uveden v tab.5. Složení oxidů závisí na složení taveniny a na teplotě. Existence oxidů je určena hodnotou volné entalpie tvorby příslušného oxidu (obr. 5 a 10). Podle stability lze oxidy seřadit do následující řady od nejstabilnějšího po nejméně stabilní: CaO , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 . Méně stabilní oxidy mohou být redukovány přidávkou silnějšího dezoxidovadla za vzniku stabilnějšího oxidu. Volná entalpie tvorby všech oxidů s výjimkou CO roste s teplotou. Volná entalpie tvorby CO naopak s teplotou klesá, tzn., že uhlík je při vyšších teplotách schopen redukovat všechny oxidy.

Autor	O [%]	Poznámka
[17]	0,00034-0,00053	Oblouková pec, před zpracováním Mg
	0,0003-0,00045	Oblouková pec, po zpracování Mg
	0,0001-0,00034	Indukční pec
[18]	0,0005-0,01	Běžné hodnoty v LLG
[19]	0,007-0,009	Před zpracováním Mg
	0,0014-0,0048	Po zpracování Mg
[20]	0,009	Litina s vysokým obsahem chromu
[9]	0,0042-0,0086	LLG, studenovětrná kuplovna
	0,001-0,0034	LLG, indukční pec
	0,0029-0,0063	LLG, oblouková pec, technologie s oxidací
	0,0030-0,0053	LLG, oblouková pec, technologie bez oxidace
	0,0064	Oblouková pec, před zpracováním Mg
	0,0038	Oblouková pec, po zpracování Mg
	0,0022	Oblouková pec, před zpracováním Mg
	0,0009	Oblouková pec, po zpracování Mg
	0,0043	Oblouková pec, před zpracováním Mg
	0,0024	Oblouková pec, po zpracování Mg

Tab. 5. Celkové obsahy kyslíku v litinách uváděné v literatuře

Je všeobecně známo, že oxidy působí jako krystalizační zárodky pro nukleaci grafitu [15, 17]. Grafit nejnadhěji krystalizuje na částicích SiO_2 a La_2O_3 [13]. Při zvyšování obsahu kyslíku má kyslík nejdříve grafitizační účinek (je vysvětlován působením oxidů, převážně SiO_2 , jako grafitizačních zárodků), avšak při dalším zvyšování obsahu kyslíku je jeho účinek karbidotvorný [21].

Nukleace SiO_2 je heterogenní, jako nukleační zárodky pro SiO_2 slouží oxidy prvků s vyšší afinitou ke kyslíku (Al, Ca, Ba, Ce) [15]. Při vyšších teplotách mohou být SiO_2 i stabilnější oxidy redukovány uhlíkem. Redukce oxidů uhlíkem znamená snížení počtu krystalizačních zárodků, a tedy zhoršení grafitizačních schopností litiny [14, 15, 22, 23]. S redukcí oxidů uhlíkem je spojen i pokles celkového obsahu kyslíku v litině při zvyšování teploty [14].

V [24] je vliv kyslíku na grafítizaci vysvětlován nejen působením oxidů jako grafítizačních zárodků, ale autor upozorňuje i na vliv kyslíku na aktivitu uhlíku. Při odstranění kyslíku z roztoku (např. jeho vazbou na oxidy) se prudce zvyšuje aktivita uhlíku, a tím dochází ke snížení jeho rozpustnosti.

1.5.1 Úloha kyslíku při růstu kuličkového grafitu

Na podstatu tvorby kuličkového grafitu existuje v literatuře několik názorů, z nichž žádný nebyl dosud plně prokázán. Všechny tyto teorie však uznávají důležitou úlohu kyslíku a síry rozpuštěných v litině jako povrchově aktivních prvků výrazně ovlivňujících růst grafitu [19, 25, 26, 27].

Za přítomnosti jistých povrchově aktivních látek, jako např. S a O, roste grafit vlivem své krystalografické modifikace ve tvaru lupínků. Po přidání modifikátoru však roste rychleji ve směru kolmém na základní rovinu. Modifikátor ovlivňuje růst grafitu jednak odstraněním rozpuštěných povrchově aktivních látek (hlavně síra a kyslík), jednak adsorpcí modifikátoru na bočních rovinách grafitového krystalu [28]. Zárodek kuličkového grafitu roste přímo z taveniny, po určité době je však obalen austenitovou obálkou a transport uhlíku k rostoucí částici grafitu probíhá difuzí skrz austenitovou obálku. Některé práce předpokládají existenci kanálků v austenitové obálce, ve kterých je přítomna tekutá fáze, a transport uhlíku probíhá skrz tyto kanálky [24].

Významný vliv kyslíku a síry při tvorbě kuličkového grafitu byl prokázán při vakuovém tavení litiny s nízkým obsahem Si, která měla tendenci ke tvorbě kuličkového grafitu i bez přítomnosti modifikačních prvků. Tato tendence byla zřejmě způsobena odstraněním povrchově aktivních prvků a zvýšením povrchového napětí tekutého kovu. Povrchové napětí roztavené litiny vzroste po modifikaci o 30-50%. Navíc vazba mezi základními rovinami grafitového krystalu je velmi slabá, což může vést k tomu, že krystal se raději snaží zachovat minimální povrch, než dodržet krystalografický směr [27].

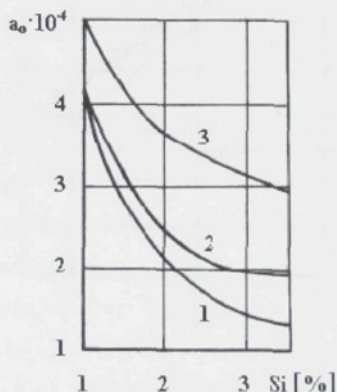
1.5.2 Aktivita kyslíku v litinách

Aktivita kyslíku v litině je vlivem přítomnosti prvků s vysokou afinitou ke kyslíku (hlavně C, Si a v případě LKG i Mg) velmi nízká, pohybuje se řádově v desetinách či jednotkách ppm. V současnosti lze aktivitu kyslíku v tekuté litině s dostatečnou přesností měřit pomocí kyslíkových koncentračních článků, které umožnily výzkum působení kyslíku v litinách nejen z hlediska celkového obsahu kyslíku, ale i z hlediska jeho aktivity.

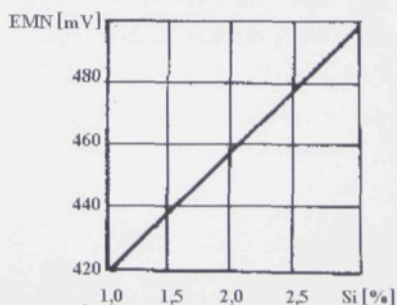
1.5.2.1 Aktivita kyslíku v litinách s lupínkovým grafitem

V tavenině litiny před její modifikací, případně při výrobě litiny s lupínkovým grafitem, je aktivita kyslíku ovlivňována především uhlíkem a křemíkem. Oba prvky jednak snižují rozpustnost kyslíku v tavenině, jednak snižují aktivitní koeficient kyslíku (hodnota interakčních koeficientů e_o^C je mírně vyšší než e_o^{Si}).

Podle výsledků experimentů provedených v práci [11] má změna obsahu křemíku v rozsahu 1-2,5% výraznější vliv na aktivitu kyslíku než uhlík. Na obr. 12 je znázorněna závislost aktivity kyslíku na obsahu křemíku v tavenině litiny pro různé obsahy uhlíku a různé teploty. Experimenty potvrdily možnost rychlého monitorování obsahu křemíku měřením EMN na kyslíkovém koncentračním článku. Na obr. 13 je zjištěná závislost mezi EMN kyslíkového koncentračního článku a obsahem křemíku v tavenině s obsahem uhlíku 3,2 – 3,5%.

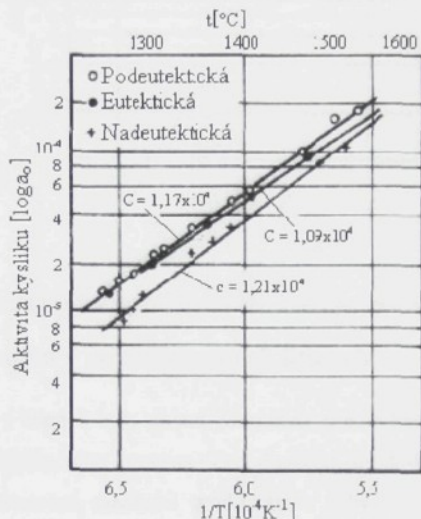


Obr. 12. Vliv obsahu křemíku na aktivitu kyslíku v litině (1- 3,5%C, 1380 °C, 2- 3%C, 1380 °C, 3 – 3,5%C, 1420 °C) [11]

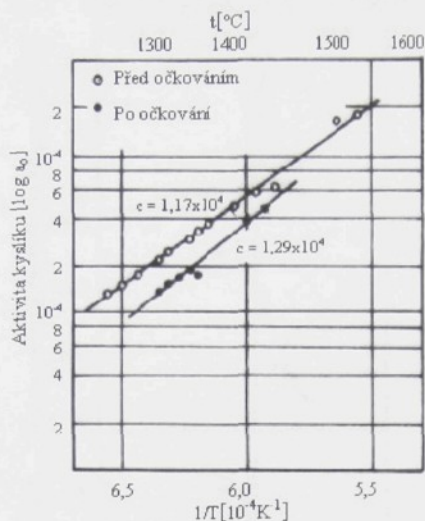


Obr. 13. Závislost EMN na obsahu Si v tavenině s obsahem C 3,2 – 3,5% [11]

Vliv změny chemického složení nemodifikované litiny na aktivitu kyslíku sledoval též Kusakawa [14]. Pro stanovení aktivit kyslíku zde bylo použito laboratorního zařízení, které má přesnější výsledky než kyslíkové sondy pro provozní použití (schéma je uvedeno v tab. 4). S pomocí laboratorního zařízení pro stanovení aktivity kyslíku bylo v práci [14] možno vyhodnocením aktivity kyslíku rozlišit litiny podeutektické, eutektické a nadeutektické, a rovněž i očkované a neočkované (obr. 14 a 15). Hodnoty aktivity kyslíku jsou uvedeny v závislosti na teplotě v průběhu ochlazování litiny.



Obr. 14. Aktivita kyslíku při ochlazování podeutektické (3,0 % C, 1,5 % Si), eutektické (3,5 % C, 2,4 % Si) a nadeutektické (3,8 % C, 2,5 % Si) litiny [14]

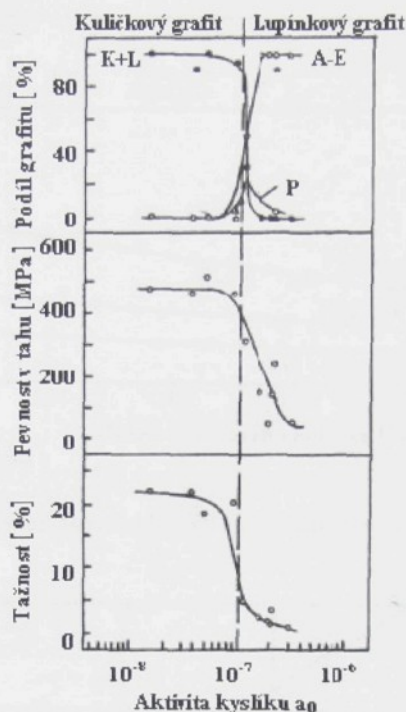


Obr. 15. Aktivita kyslíku v průběhu ochlazování podeutektické litiny [14]

1.5.2.2 Aktivita kyslíku v modifikovaných litinách

Aktivita kyslíku v litinách byla dosud zkoumána především v souvislosti s možností kontroly účinnosti modifikačního procesu. Pro dosažení modifikačního účinku musí být v litině rozpuštěno dostatečné množství modifikátoru (obvykle Mg). V roztavené litině existuje rovnováha mezi množstvím rozpuštěného hořčíku a kyslíku. Určení vztahu mezi množstvím rozpuštěného hořčíku a aktivitou kyslíku by tedy umožňovalo monitorovat účinnost modifikace pomocí měření aktivity kyslíku.

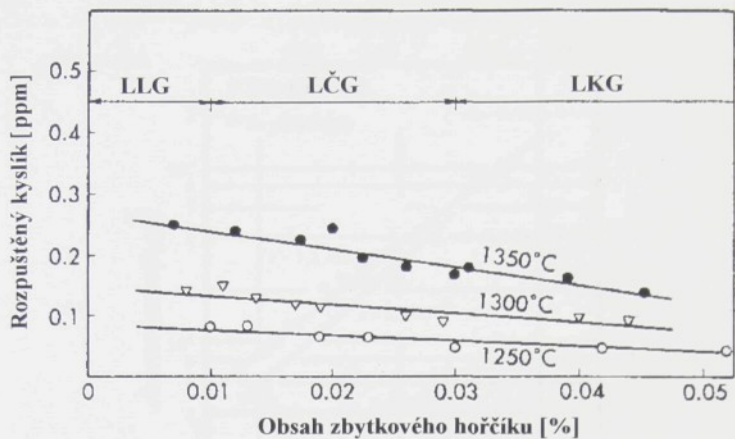
Hummer v práci [17] stanovil jako hranici nutnou pro dosažení kuličkového grafitu hodnotu $a_O = 10^{-7}$ ppm. V litinách s aktivitou kyslíku nižší než 10^{-7} ppm bude grafit krystalizovat jako kuličkový. Tato hraniční hodnota je však stanovena pro konkrétní teplotu a teplotní závislost kritéria autor neuvádí. V práci [17] je též uvedena závislost mezi aktivitou kyslíku a tvarem grafitu a s ním souvisejícími mechanickými vlastnostmi litiny (obr. 16).



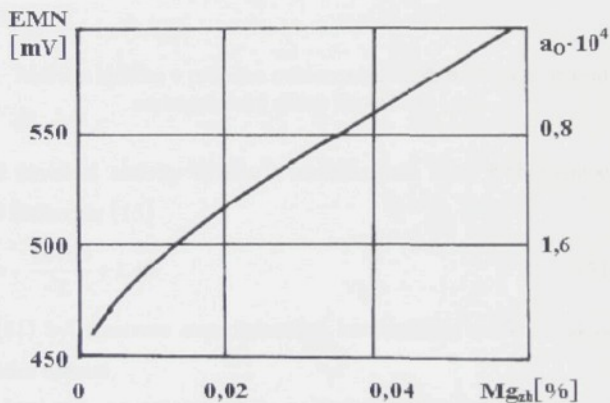
Obr. 16. Závislost tvaru grafitu a mechanických vlastností litiny na aktivitě kyslíku [17]

Možnosti monitorování vlastností taveniny pomocí stanovení aktivity kyslíku v tavenině se zabýval i Kusakawa [14] a Lekakh [11]. Experimentální práce byly v tomto případě provedeny pomocí laboratorního zařízení pro stanovení a_{O_2} , jehož výsledky jsou přesnější a reprodukovatelnější než v případě kyslíkových sond pro provozní použití. V [14] a [11] je uvedena závislost mezi experimentálně naměřenými aktivitami kyslíku a zbytkovým hořčíkem s vymezenými oblastmi výskytu charakteristických tvarů grafitu (obr. 17 a 18). Na základě provedených experimentů autoři [14] a [11] rovněž konstatují, že je možno odhadnout tvar grafitu pomocí měření rozpuštěného kyslíku a teploty.

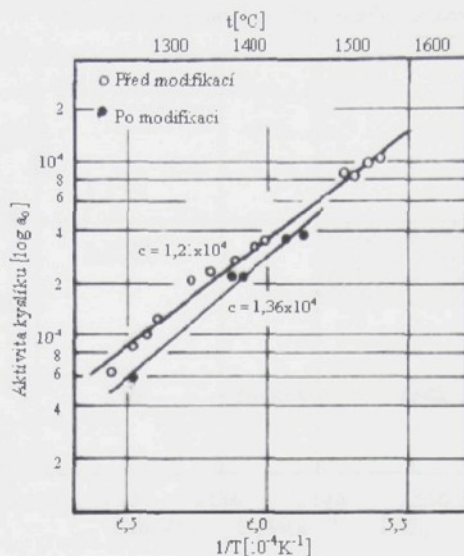
Na obr. 19 je uvedena změna aktivity kyslíku po modifikaci slitinou Fe - Mg - Si. Hodnoty a_{O_2} jsou uvedeny v závislosti na teplotě.



Obr. 17. Vztah mezi aktivitou kyslíku a obsahem zbytkového hořčíku [14]



Obr. 18. Vztah mezi EMN, Mg_{zh} a tvarem grafitu [11]



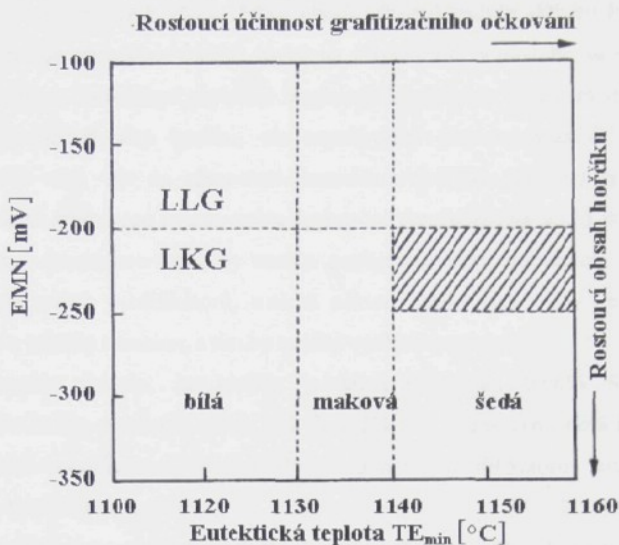
Obr. 19. Aktivita kyslíku v průběhu ochlazování modifikované a nemodifikované nadeutektické slitiny Fe - C - Si [14]

Teplotní závislost aktivity kyslíku v modifikované litině s obsahem hořčíku 0,038–0,047% uvádí Šenberger [15]

$$\log a_o = -\frac{10759}{T} + 1,49 \quad (51)$$

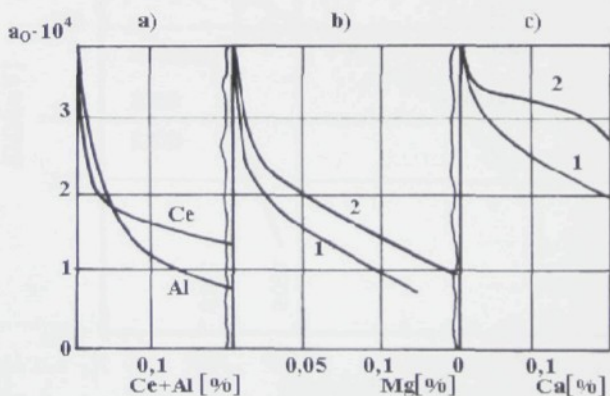
Vztah (51) byl stanoven experimentálně kontinuálním měřením aktivity kyslíku ve formě do začátku tuhnutí.

V práci [29] Ebner uvádí, že z hodnoty EMN (a_o) lze určit pouze, zda je modifikace litiny (obsah zbytkového hořčíku) dostatečná, nelze z ní však usuzovat na stav grafitizačních zárodků. Pro kontrolu grafitizační schopnosti litiny je nutné současně provádět termickou analýzu, která umožňuje z velikosti eutektického přechlazení usuzovat i na krystalizační poměry v litině. K vyhodnocení naměřených hodnot EMN a eutektické teploty se doporučuje používat plošný diagram určující oblast optimálního stavu taveniny vymezenou hraničními hodnotami eutektické teploty a EMN. Diagram na obr. 20 platí pro modifikaci předslitinou VL-NiMg15.



Obr. 20. Oblast optimálního stavu taveniny (šrafovaná) vymezená hodnotami EMN a eutektické teploty [29]

Procesy při zpracování roztavené litiny slitinami obsahujícími Mg, Ca, Ce, Al, Ba a další aktivní prvky zahrnují reakce s kyslíkem a sírou. Zatímco v ocelích probíhá přednostně reakce mezi KVZ a kyslíkem, situace v litinách se může měnit v závislosti na obsahu nečistot, formě a množství přidaného modifikátoru. Obr. 21 porovnává výsledky zpracování litiny obsahující 3,2% C a 1,5% Si různými prvky. [11]



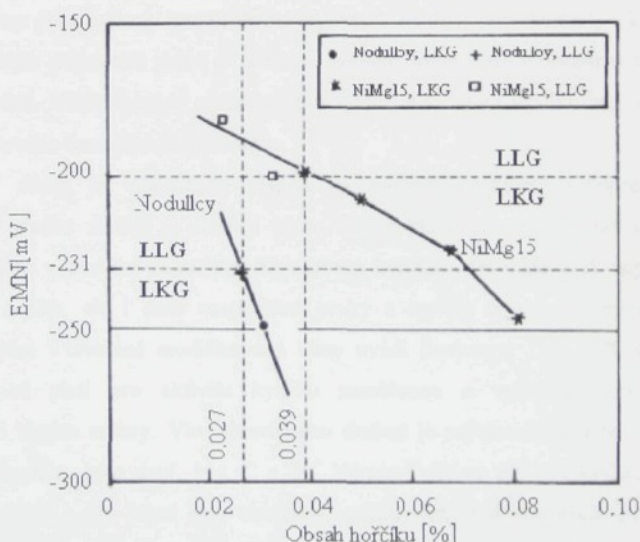
Obr. 21. aktivita kyslíku při zpracování litiny obsahující 3,2% C a 1,5% Si a) Al+Ce, b) Mg, c) Ca, litiny zpracovaná Mg a Ca obsahovala 1) 0,04% S, 2) 0,1% S [11]

Je zřejmé, že přidavek všech těchto prvků výrazně snižuje aktivitu kyslíku v litině. Stupeň dezoxidace vápníkem značně závisí na obsahu síry v původní tavenině, protože procesy odsíření a dezoxidace probíhají současně. Modifikace hořčíkem je doprovázena prudkým snížením aktivity kyslíku, ale v porovnání se zpracováním vápníkem má přítomnost síry větší vliv na zpomalení dezoxidace velkými přídavky hořčíku. Proces odsíření začíná až po tom, co byla tavenina dostatečně dezoxidována hořčíkem.

Sledování dezoxidace litiny by mohlo poskytnout další informace nutné k vývoji účinných komplexních modifikátorů, v nichž některé prvky (jako Ca, Ce, Ba atd.) by dezoxidovaly a odsířily taveninu, a tím by zvýšily využitelnost Mg.

Experimenty ukázaly, že jestliže je litina obsahující 0,06% S modifikována předslitinou Fe-Si-Mg obsahující až do 5% Ca a 2% Ce, je dosaženo nižší hodnoty a_o při stejné spotřebě modifikátoru, jinými slovy spotřeba modifikátoru nutná k zajištění globularizace grafitu je snížena. [11]

V práci [29] jsou uvedeny výsledky experimentů provedených s použitím různých modifikátorů (Nodulloy a NiMg15). Při použití různých modifikátorů byla sledována a_o nutná pro tvorbu kuličkového grafitu. Výsledky experimentů uvedené na obr. 22 prokázaly, že typ modifikátoru ovlivňuje hodnotu kritéria pro dosažení kuličkového grafitu.



Obr. 22 Napětí na kyslíkovém článku naměřené u LLG a LKG při použití různých modifikátorů [29]

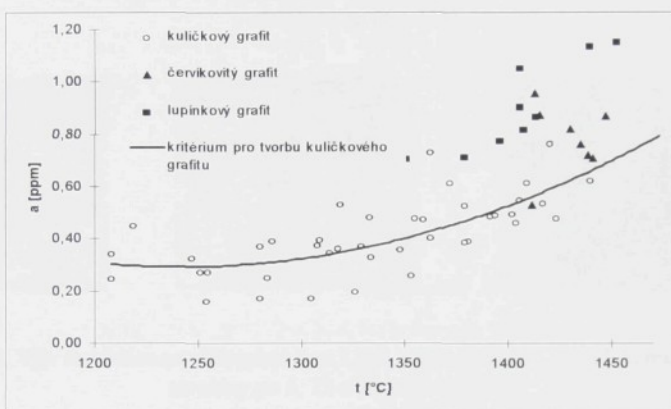
1.6 Hodnocení současného stavu problematiky

Současné znalosti o kyslíku v roztaveném železe se opírají především o poznatky získané při výrobě oceli. Pro teploty a chemické složení běžné u ocelářských pochodů jsou termodynamické podmínky výskytu kyslíku v tavenině dobře teoreticky zpracovány a experimentálně ověřeny. Jsou známy údaje jako hodnoty interakčních koeficientů prvního a v některých případech i druhého řádu, rovnovážné konstanty nebo teplotní závislost rozpustnosti kyslíku v roztaveném železe. Experimentální měření aktivity kyslíku je dnes v ocelářství běžně používanou metodou pro stanovení stupně oduhličení a dezoxidace.

U litin je úroveň znalostí podstatně nižší než u ocelí, a to jak v teoretické, tak i v praktické oblasti. Teoretickou analýzu komplikuje nedostatek ověřených termodynamických dat (interakční koeficienty, rozpustnosti prvků apod.) pro teploty okolo 1400 °C a chemická složení běžná u litin. V poslední době byla provedena řada experimentálních prací, zahrnujících stanovení aktivit kyslíku v roztavené litině kyslíkovými koncentračními články. Tyto práce používaly koncentrační články různých konstrukcí a také metodika vyhodnocení aktivit kyslíku je u každého autora odlišná. Porovnáme-li hodnoty aktivit kyslíku stanovených u litin různými autory, zjistíme řádové rozdíly. U některých údajů o aktivitách kyslíku v litině není uvedena teplota, ke které je aktivita vztažena. Nejednotnost je i v používané terminologii, často se můžeme v literatuře setkat s pojmy jako „obsah rozpuštěného kyslíku“, nebo „volný kyslík“, i když se zcela zřejmě v těchto případech jedná o aktivitu kyslíku, která není s obsahem rozpuštěného kyslíku totožná. Někteří autoři používají pro interpretaci vlivu kyslíku v tavenině hodnot EMN kyslíkového koncentračního článku.

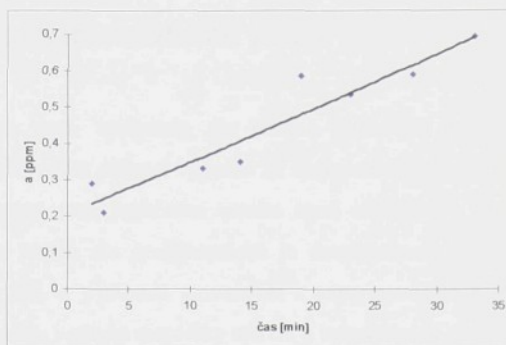
Velký důraz je v literatuře kladen na možnost zjištění tendence ke tvorbě kuličkového grafitu. Autoři se shodují v tom, že predikce tvaru grafitu pomocí stanovení aktivity kyslíku v tavenině je možná. Na aktivitu kyslíku v tavenině však nepůsobí pouze rozpuštěný hořčík, ale i další rozpuštěné prvky a teplota taveniny. Teplotní závislost aktivity kyslíku v tavenině modifikované litiny uvádí Šenberger [15] a Kusakawa [14], tyto závislosti platí pro aktivitu kyslíku naměřenou a vyhodnocenou metodikami používanými těmito autory. Vliv chemického složení je nejvýraznější u prvků s vysokou afinitou ke kyslíku, jako např. Mg, C a Si. Výrazný vliv na aktivitu kyslíku v tavenině mohou mít KVZ a Ca, které jsou obsaženy v některých modifikátorech. Pro dva různé modifikátory (s obsahem KVZ a bez KVZ) zjistil Hummer [29] odlišné hodnoty aktivity kyslíku nutné pro tvorbu kuličkového grafitu.

Práce týkající se aktivit kyslíku v roztavené litině byly v poslední době prováděny i na TU v Liberci. Tyto práce vycházely především z poznatků Hummera [12]. Zpočátku se předpokládala možnost jednoduché predikce tvaru grafitu pomocí stanovení aktivity kyslíku nebo hodnoty EMN kyslíkového koncentračního članku [30]. Později začala být aktivita kyslíku vztahována k teplotě měření a s využitím výsledků řady konkrétních měření byly stanoveny aktivity kyslíku charakteristické pro LKG. Vztažení hodnot aktivit kyslíku k teplotě znamenal pokrok oproti pracím Hummera, který teplotní závislosti aktivit kyslíku neuváděl. Příklad zjištěných aktivit kyslíku je uveden na obr. 23.

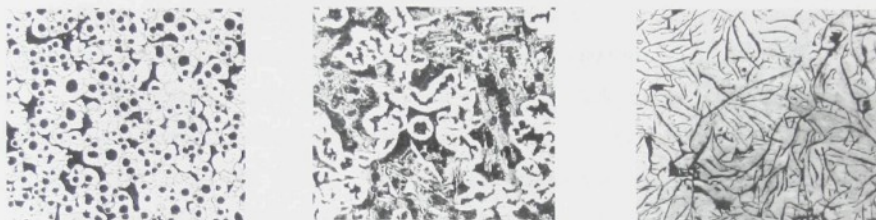


Obr. 23. Aktivity kyslíku stanovené u LLG, LČG a LKG [31]

Při provozních měřeních byla sledována i aktivita kyslíku v průběhu reoxidace taveniny. Bylo zjištěno, že při indukčním míchání taveniny dochází vlivem oxidace hořčíku na straně jedné a současnému vypařování hořčíku na straně druhé k rychlé ztrátě modifikačního účinku, a přitom dochází k plynulému nárůstu aktivity kyslíku. [32] Příklad aktivity kyslíku v tavenině při reoxidaci spolu s charakteristickými mikrostrukturami je na obr. 24 a 25.



Obr. 24. Aktivita kyslíku při intenzivním indukčním míchání modifikované taveniny v závislosti na čase [33]



Obr. 24. Vliv reoxidace na mikrostrukturu LKG, mikrostruktura po indukčním míchání taveniny po 5, 15 a 25 minutách [33]

Na základě poznatků získaných z literatury a zkušeností z vlastních experimentálních prací bylo rozhodnuto zaměřit další práci na:

- popis vztahu mezi aktivitou kyslíku a faktory, které na aktivitu kyslíku v roztavené litině působí,
- posouzení vztahu mezi aktivitou kyslíku, strukturou a vlastnostmi modifikované litiny,
- posouzení shodnosti či rozdílnosti aktivity kyslíku v taveninách zpracovaných různými modifikátory s různým obsahem KVZ.

2 Záměr experimentálních prací

Z předchozího textu vyplynulo, že číselné hodnocení vztahu mezi chemickým složením a aktivitou kyslíku pomocí výpočtů ze známých termodynamických dat je značně problematické. Obecný tvar funkčního vztahu mezi aktivitou a obsahem rozpuštěných prvků (19) je sice znám, ale problematická je dosažitelnost spolehlivých a ověřených termodynamických dat, a v případě srovnávání s experimentálně naměřenými hodnotami hodnoty aktivity kyslíku i otázka metodiky měření a vyhodnocení aktivity kyslíku.

I v případě, že je k dispozici dostatečný počet experimentálně zjištěných údajů, může být „vysledování“ funkčních vztahů mezi aktivitou kyslíku a sledovanými veličinami (chemickým složením a teplotou taveniny) obtížné. Parametrů působících na aktivitu kyslíku v litině je několik a vztah mezi jednou sledovanou veličinou a aktivitou kyslíku může být nepozorovatelný vlivem měnících se ostatních faktorů.

Kvantifikaci vztahu mezi aktivitou kyslíku a sledovanými veličinami lze provést pomocí zjednodušeného matematického modelu. Model představuje zjednodušení existujících funkčních vztahů, avšak může s dostatečnou přesností popsat sledovanou skutečnost pomocí dostupných informací. Model může navíc naznačit, nebo dokonce dokázat, obecné výsledky, které jsou obsaženy v souborech pozorování, ale nejsou z těchto souborů zřejmé.

Vzhledem k dostupnosti experimentálně zjištěných dat a možnosti provádění experimentálních měření na TU v Liberci byl pro popsání vztahu mezi teplotou a chemickým složením taveniny a aktivitou kyslíku v tavenině zvolen přístup řešení zjednodušeného matematického modelu, který bude platit pro aktivitu kyslíku určenou metodikou používanou na TU v Liberci. Jako vstupní údaje pro řešení parametrů regresní funkce byly použity výsledky experimentálních měření provedených záměrně pro tento účel, a zároveň bylo využito i hodnot zjištěných v průběhu experimentů provedených doposud na TU v Liberci za jiným účelem.

Cílem experimentálních prací bylo získání údajů pro popsání vztahu mezi aktivitou kyslíku, chemickým složením a teplotou taveniny, a vyhodnocení vlivu aktivity kyslíku v tavenině na strukturu a mechanické vlastnosti litin.

3 Použitá metodika měření aktivity kyslíku a vyhodnocení dílčích výsledků experimentálních taveb

3.1 Metodika měření aktivity kyslíku

Na TU v Liberci byla použita známá metodika měření aktivity kyslíku kyslíkovými koncentračními články a bylo vyvinuto a odzkoušeno zařízení na stanovení a vyhodnocení aktivity kyslíku v roztavených litinách, které používá kyslíkové sondy pro měření velmi nízkých aktivit kyslíku TSO - FS výrobce Termosondy Kladno. Výstupní signály kyslíkové sondy (napětí termočlánku a kyslíkového koncentračního článku) jsou zpracovány vyhodnocovacím zařízením a slouží k výpočtu aktivity kyslíku. Po ukončení měření (doba měření je cca 20s) je na obrazovce vyhodnocovacího počítače zobrazena hodnota aktivity kyslíku, naměřeného elektromotorického napětí kyslíkového koncentračního článku a teploty taveniny v okamžiku měření.

Pro výpočet aktivity kyslíku je používána rovnice ČSAV Ostrava, doporučovaná výrobcem sond TERMOSONDY s.r.o.Kladno

$$\log(a_o) = 4,516 - \frac{13272,35 - 10079,906 * (E + 0,025)}{T} \quad (52)$$

kde a_o aktivita kyslíku [-]

T - naměřená absolutní teplota [K]

E - EMN [V]

Kombinovaná sonda TSO-FS

Sonda je určena k jednorázovému měření. Výstupními signály jsou termočlánekové napětí teplotního čidla a elektromotorické napětí kyslíkového čidla. Vlastní měřicí hlavice je kónusového provedení se dvěma nezávislými měřicími systémy. První systém je tvořen jednostranně uzavřenou trubicí pevného elektrolytu ZrO_2 (MgO) s referenční směsí $Cr - Cr_2O_3$ a kovovou elektrodou, druhý systém je tvořen termočlánekem $PtRh10-Pt$. Svým provedením zabráňuje reakci keramických dílů sondy s tekutým kovem v místě měření a konektorová část je provedena standardním třípólovým radiálním konektorem. Propojení obou systémů je provedeno v konektorové části. Princip sondy je stejný jako v případě Celox firmy Heraeus Electro – Nite (je schématicky znázorněn v tab. 4).

Celá měřicí hlavice je zalisována do papírové trubice. Vlastní systémy jsou chráněny před poškozením i při průchodu struskou kovovou a papírovou krytkou. Proti rozstříku kovu je ponorná část sondy opatřena izolačním obalem z hlinitokřemičitého vlákna (Sibral).

Obsluha sondy TSO - FS je velmi jednoduchá. Na speciální měřicí tyč, která je na jednom konci opatřena konektorem K17A, se nasune sonda, přičemž se spojí pružné kontakty měřicí hlavičky s kontakty konektoru. Stíněným spojovacím vedením je pak sonda spojena s registračním přístrojem. Ponoření kombinované sondy do taveniny je obdobné jako u normálních termosond. [34]

3.2 Vlastní metodika měření

Měření je možné provádět pouze při vypnutém tavicím zařízení, resp. zdroje elektromagnetického pole v blízkosti měření.

Po ponoření sondy do taveniny je třeba vyčkat ustálení vstupních údajů. Tato doba je nastavena na min. 5 s. Po tomto čase je testován rozptyl hodnot obou vstupů ze sondy za poslední 2 s. Pokud je v tomto intervalu rozptyl menší než 5 mV, je z tohoto intervalu vypočtena průměrná teplota a průměrné napětí, což jsou hodnoty, které se dosazují do vzorců pro výpočet aktivního kyslíku v tavenině.

Vypracovaný software umožňuje současný výpočet aktivity kyslíku v tavenině podle používané rovnice ČSAV (52), zaznamenat datum, čas měření, teplotu tekutého kovu, EMN včetně grafického záznamu změny EMN v závislosti na čase a vypočtení hodnoty aktivity kyslíku. Výsledky měření jsou uloženy do paměti počítače AutoCont AC LG 4100.

Přístrojová technika pro měření aktivity kyslíku vyžaduje prostředí bez působení silného vnějšího elektromagnetického pole. Z tohoto důvodu je nutné při měření vypnout napájení elektrických tavicích zařízení, resp. jiné zdroje elektromagnetického pole v blízkosti měření.

V provozních podmínkách nelze vždy působení vnějších vlivů zcela vyloučit, proto byla provedena komplexní úprava měřicího zařízení tak, aby byly eliminovány (odfiltrovány) rušivé vlivy z napájecí sítě i vlivy elektromagnetického pole v okolí měření. Požadavek vypnuté tavicí pece musí ale zůstat zachován.

Současné konstrukční provedení umožňuje měření i v tak specifických podmínkách, jako je tavírna s elektrickými obloukovými pecemi při zachování mobility (možnost měření i při odlévání). Konstrukční provedení komplexní úpravy měřicího zařízení je předmětem ochrany duševního vlastnictví TU v Liberci.



Obr. 26. Měřicí sonda a vyhodnocovací zařízení v úpravě pro měření v podmínkách s možným výskytem elektromagnetických rušivých vlivů

3.3 Experimentální tavby

Na tomto místě je uveden pouze stručný přehled experimentálních taveb, jejichž výsledků bylo v práci využito. Jejich podrobný popis včetně výsledků měření a mikrostruktur je uveden v přílohách.

V práci byly využity výsledky těchto skupin experimentů:

- 1 Technologie tavení v 20kg EIP (elektrické indukční peci) a modifikace metodou Sandwich s použitím speciálního čistého modifikátoru FeSiMg v laboratoři TU v Liberci. V jednotlivých tavnách byl úmyslně měněn obsah hořčíku s cílem dosáhnout většího rozptýlu hodnot zbytkového hořčíku v tavenině (v rozmezí hodnot 0,012-0,042% Mg), který je nezbytný pro následné obecnější vyhodnocení vztahu mezi aktivitou kyslíku a obsahem hořčíku. Podmínky experimentálních prací, jejich popis a výsledky jsou uvedeny v příloze 1.
- 2 Technologie tavení v 2t EIP a modifikace čistým Mg v konvertoru GF (slévárna Transporta, a. s. Chrudim). Experimenty byly provedeny v roce 1997 na dvou tavnách v provozních podmínkách a jsou v práci využity pro rozšíření souboru výsledků. Podmínky experimentálních prací, jejich popis a výsledky jsou uvedeny v příloze 2.

- 3 Technologie tavení v 2t EIP a modifikace předslitinou FeSiMg bez obsahu KVZ a Ca metodou TUNDISH (Severočeská armaturka, a. s. Ústí nad Labem). Experimenty byly provedeny v roce 1997 na šesti tavných v provozních podmínkách a jsou v práci využity pro získání přesnějších výsledků. Podmínky experimentálních prací, jejich popis a výsledky jsou uvedeny v příloze 3.
- 4 Technologie tavení v EIP a v kuplovně bez modifikace taveniny. Experimenty byly prováděny v minulosti v laboratorních podmínkách TU v Liberci i v provozních podmínkách některých českých sléváren (Transporta, a. s. Chrudim, Severočeská armaturka, a. s. Ústí nad Labem, Ferex ŽSO, a. s. Liberec). Hodnoty aktivit kyslíku stanovené u LLG v sobě nesou mimo jiné i informaci o vztahu mezi aktivitou kyslíku, teplotou a obsahem C a Si. Výsledky těchto experimentů jsou uvedeny se záměrem získat soubor s větším rozsahem obsahů C s Si u sledovaného souboru. Tato práce se zabývá především modifikovanými litinami, proto jsou u těchto experimentů uvedeny pouze zkrácené výsledky v příloze 4.
- 5 Technologie tavení v 20kg EIP a modifikace metodou Sandwich s použitím modifikátoru FeSiMg s vysokým obsahem KVZ a Ca v laboratoři TU v Liberci. U jednotlivých taveb byl původně sledován vliv oxidace taveniny na aktivitu kyslíku, proto byly do vsázky přidávány okuje. Vliv okuj se neprojevil, proto bylo rozhodnuto o použití výsledků těchto experimentů pro ověření platnosti zjištěného vztahu mezi aktivitou kyslíku, teplotou taveniny a chemickým složením v případě modifikace komplexními modifikátory. Podmínky experimentálních prací, jejich popis a výsledky jsou uvedeny v příloze 5.

3.4 Volba obecného tvaru modelu

V navrhovaném modelu bude řešena jednak souvislost mezi aktivitou kyslíku a teplotou taveniny, a jednak mezi aktivitou kyslíku a chemickým složením. Navržená regresní funkce by měla obsahovat současně oba tyto faktory.

Při hledání obecného tvaru matematického modelu lze postupovat tak, že se nahodile „zkouší“ různé typy závislosti a z těchto je vybrána závislost, která má nejmenší odchylku od skutečně naměřených hodnot. Přitom je respektován požadavek zachování jednoduchosti regresní funkce.

Jako vhodnější se v tomto případě jeví volba obecného tvaru regresní rovnice při použití známých funkčních vztahů popisujících daný jev. Model analogický platným fyzikálně-chemickým zákonům bude zřejmě nejlépe popisovat sledovanou závislost.

3.4.1 Obecný vztah mezi aktivitou kyslíku a teplotou

Teplota má vliv jednak na změnu rozpustnosti kyslíku, a jednak na změnu interakčních koeficientů kyslíku.

Podle rovnice (24) a (25) má vyjádření změny rozpustnosti kyslíku v roztaveném železe obecný tvar

$$\log[\%O] = -\frac{B}{T} + A \quad (53)$$

Stejný obecný tvar má i závislost aktivity kyslíku na teplotě uváděná, Šenbergrem [15] a Kusakawou [14]

3.4.2 Obecný vztah mezi aktivitou kyslíku a chemickým složením taveniny

Vliv prvku na aktivitu kyslíku se projevuje jednak změnou rozpustnosti kyslíku v tavenině, jednak změnou součinitele aktivity kyslíku.

Z prvků běžně přítomných v modifikované tavenině bude mít značný vliv na aktivitu kyslíku především Mg a dále C, Si, Mn, P, S.

Aktivita kyslíku je potom pomocí vztahu (19) vyjádřena jako

$$a_o = f_o^O \cdot f_o^{Mg} \cdot f_o^C \cdot f_o^{Si} \cdot f_o^{Mn} \cdot f_o^P \cdot f_o^S \cdot [\%O] \quad (54)$$

Obsah rozpuštěného kyslíku [%O] je ovlivněn teplotou a obsahem Mg, C a Si (vztah mezi obsahem O v tavenině a obsahem uvedených prvků je uveden na obr. 7, v tab. 2 a na obr. 8 a 9).

Při tvorbě matematického modelu je snaha o co největší jednoduchost modelu při zachování rozumného stupně přesnosti. Z tohoto důvodu je vhodné posoudit význam jednotlivých faktorů ještě před jejich zařazením do modelu a v případě jejich zřejmé zanedbatelnosti je do modelu vůbec nezařazovat.

Některé z prvků uvedených v (54) nebude zřejmě nutno do modelu zařazovat. Jejich důležitost v uvedeném vztahu je možno posoudit např. jejich podílem na změně součinitele aktivity kyslíku.

Posouzení významu vlivu prvků na součinitel aktivity kyslíku lze provést pomocí známých interakčních koeficientů.

Např. pro taveninu LLG při 1400 °C s chemickým složením 3,41%C, 2,61%Si, 0,15%Mn, 0,02%P a 0,02%S bude obsah rozpuštěného kyslíku určen rovnováhou s křemíkem. Podle tab. 2 bude v rovnováze s křemíkem přibližně 0,003%O.

Součinitel aktivity f_O^O je podle obr. 4. pro obsah kyslíku 0,003% možno považovat přibližně za rovný jedné.

Použité interakční koeficienty mají hodnoty : $e_O^C = -0,448$, $e_O^{Si} = -0,138$, $e_O^{Mn} = -0,020$, $e_O^P = 0,0375$ [2] a $e_O^S = 0,046$ [35]

Součinitele aktivit lze vyjádřit pomocí rovnice (29)

$$\log f_O^C = e_O^C \cdot [\%C]$$

$$\log f_O^C = -0,528$$

$$f_O^C = 0,0297$$

$$\log f_O^{Si} = e_O^{Si} \cdot [\%Si]$$

$$\log f_O^{Si} = -0,36$$

$$f_O^{Si} = 0,4363$$

Stejným postupem byly vypočteny další součinitele aktivit

$$f_O^{Mn} = 0,993$$

$$f_O^P = 1,002$$

$$f_O^S = 1,002$$

Z hodnot vypočtených součinitelů aktivity je zřejmé, že pro dané chemické složení lze zanedbat vliv Mn, P a S. V navrhovaném matematickém modelu bude tedy zahrnut vliv Mg, C, Si a vliv teploty.

Aktivitu kyslíku v roztavené litině lze jednoduše vyjádřit pomocí aktivitních koeficientů a obsahu rozpuštěného kyslíku rovnicí

$$a_O = f_O^{Mg} \cdot f_O^C \cdot f_O^{Si} \cdot [\%O] \quad (55)$$

Rovnice (55) sice popisuje chování aktivity kyslíku v tavenině, avšak při hledání tvaru funkční závislosti použitelné pro volbu obecného tvaru regresního modelu musíme

hledat rovnici, která je vyjádřena přímo pomocí sledovaných proměnných a parametrů (konstant). Pro pozdější snadné řešení modelu je ideální případ, kdy jsou parametry lineární. Rovnice požadovaného tvaru vznikne úpravou rovnice (55)

Po zlogaritmování rovnice (55)

$$\log a_o = \log f_o^{\text{Mg}} + \log f_o^{\text{C}} + \log f_o^{\text{Si}} + \log [\%O] \quad (56)$$

a dosazení rovnic (29) a (53) do rovnice (56) dostaneme hledanou funkční závislost

$$\log a_o = e_o^{\text{Mg}} \cdot [\%Mg] + e_o^{\text{C}} \cdot [\%C] + e_o^{\text{Si}} \cdot [\%Si] - \frac{B}{T} + A \quad (57)$$

Rovnice (53) představuje funkční vztah mezi aktivitou kyslíku v tavenině modifikované hořčíkem, chemickým složením a teplotou. Rovnice je pro praktický výpočet aktivity kyslíku obtížně použitelná. Důvodem je jednak nedostatečná znalost uvedených konstant (interakční koeficienty jsou dobře známy pro teploty ocelářských pochoďů, ne však pro teploty, které jsou obvyklé při výrobě litin), jednak forma vyjádření chemického složení. Do rovnice (57) by měly být správně dosazovány obsahy rozpuštěných prvků. Ve slévárenské praxi však obvykle stanovujeme chemické složení pomocí kvantometru. Výsledná hodnota spektrální analýzy udává celkový obsah prvku včetně jeho části vázané v chemických sloučeninách, které nejsou v tavenině rozpuštěny. Použití výsledku spektrální analýzy v této rovnici je tedy nesprávné.

Rovnice (57) může být použita pro odhad obecného tvaru matematického modelu. Udává funkční závislost, ve které jsou zahrnuty všechny faktory, které byly zvoleny pro zařazení do modelu, a konstanty (parametry). Všechny parametry rovnice (57) jsou lineární, obecný tvar rovnice je tedy vhodný pro použití v matematickém modelu se snadno řešitelnými parametry.

Chemické složení bude v modelu vyjadřováno zjednodušeně hodnotou získanou pomocí spektrální analýzy. Po nahrazení interakčních koeficientů neznámými parametry regresní funkce a úpravě dostaneme odhadovaný tvar hledaného regresního modelu.

$$\log a_o = b_0 + \frac{b_1}{t} + b_2 \cdot [\%Mg] + b_3 \cdot [\%C] + b_4 \cdot [\%Si] \quad (58)$$

Všechny parametry b_0 až b_4 rovnice (58) jsou lineární a tedy i snadno řešitelné pomocí metody nejmenších čtverců.

Na tomto místě je nutno upozornit, že zvolený model (58) nemá za cíl nahradit obecnou rovnici (57), ani se neklade na stejnou úroveň. Nejedná se o přesné vyjádření funkčního vztahu, ale o stochastický model, který vyhovuje konkrétním situacím jen přibližně a s určitou pravděpodobností.

3.5 Odhad parametrů zvoleného lineárního modelu

Klasický lineární model má tvar

$$\vec{y} = \vec{X}\vec{\beta} + \vec{\varepsilon} \quad (59)$$

kde $\vec{y}$ je vektor n pozorování hodnot vysvětlované proměnné

$\vec{X}$ - Matice hodnot vysvětlujících proměnných typu $n \times (k+1)$

$\vec{\beta}$ - vektor p neznámých parametrů

$\vec{\varepsilon}$ - vektor n hodnot nepozorovatelné náhodné složky

V klasickém lineárním modelu platí Gaussova - Markova věta, že nejlepším lineárním nezkresleným odhadem vektoru $\vec{\beta}$ je vektor $\vec{b}$ pořízený metodou nejmenších čtverců. [36]

$$\vec{b} = (\vec{X}'\vec{X})^{-1}\vec{X}'\vec{y} \quad (60)$$

Pro navrhovaný tvar regresního modelu (58) bude

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \end{pmatrix}, \quad \vec{X} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{t_1} & [\%Mg]_1 & [\%C]_1 & [\%Si]_1 \\ 1 & \frac{1}{t_2} & [\%Mg]_2 & [\%C]_2 & [\%Si]_2 \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \frac{1}{t_n} & [\%Mg]_n & [\%C]_n & [\%Si]_n \end{pmatrix}, \quad \vec{y} = \begin{pmatrix} \log a_{O1} \\ \log a_{O2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \log a_{On} \end{pmatrix}$$

Po dosazení vektoru $\vec{y}$ a matice $\vec{X}$ do rovnice (60) byl proveden výpočet vektoru $\vec{b}$ pomocí programu MatLab 5.3. Matice $\vec{X}$, vektor $\vec{y}$ a vlastní výpočet vektoru $\vec{b}$ je dokumentován v příloze 6.

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} 6,998014 \\ -9043,511353 \\ -6,338107 \\ -0,186151 \\ -0,032095 \end{pmatrix}$$

$$\text{Reziduální rozptyl byl vypočten podle vztahu } s_e^2 = \frac{Q_e}{n - (p + 1)} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - (p + 1)} \quad (61)$$

[33]

Kde	s^2	je reziduální rozptyl
	Q_e	je reziduální součet čtverců
	y_i	i-tá hodnota $\log a_0$
	$\hat{y}_i$	i-tá hodnota $\log a_0$ vypočtená z regresní rovnice
	n	počet pozorování
	p	je počet sledovaných parametrů

$$\text{Po dosazení hodnot z přílohy 7 } s_e^2 = \frac{0,458241}{118} = 0,00388$$

Kovarianční matice byla vypočtena na základě údajů uvedených v příloze 6 pomocí programu MatLab 5.3. Výpočet je dokumentován v příloze 6.

$$\tilde{C}_{(b)} = s_e^2 (\tilde{X}^T \tilde{X})^{-1} = \begin{pmatrix} 0,583 & -68,3 & 0,0797 & -0,00391 & 0,00109 \\ -68,3 & 87600 & -82,3 & 3,47 & -1,94 \\ 0,0797 & -82,3 & 0,312 & -0,00524 & -0,00347 \\ -0,00391 & 3,47 & -0,00524 & 0,000483 & -0,000086 \\ 0,00109 & -1,94 & -0,00347 & -0,000086 & 0,000288 \end{pmatrix}$$

Na diagonále této matice jsou rozptyly odhadů $D_{(b_j)}$. Jejich odmocněním dostaneme odhady směrodatných chyb odhadu $s(b_j)$, které lze pojímat jako odhady průměrných odchylek b_j od skutečných hodnot parametrů β_j v dlouhé řadě opakovaných výběrů o rozsahu n .

$$s(b_2) = 295,946$$

$$s(b_3) = 0,0559$$

$$s(b_4) = 0,0220$$

$$s(b_5) = 0,0170$$

relativní směrodatné chyby odhadu $s'(b_j)$ jsou směrodatné chyby odhadu $s(b_j)$ vztahené k velikosti parametru b_j

$$s'(b_2) = 3,2722\%$$

$$s'(b_3) = 8,8553\%$$

$$s'(b_4) = 11,7700\%$$

$$s'(b_5) = 52,5172\%$$

Vzájemnou korelovanost mezi jednotlivými proměnnými je vyjádřena korelačními koeficienty. Korelační koeficienty byly vypočteny podle rovnice

$$r_{y,x} = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{y_i} - \frac{1}{\bar{y}} \right) \cdot (x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{y_i} - \frac{1}{\bar{y}} \right)^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (62)$$

korelační matice má tvar

$$R = \begin{pmatrix} 1 & -0,92 & -0,84 & -0,16 & -0,76 \\ -0,92 & 1 & 0,65 & -0,14 & 0,64 \\ -0,84 & 0,65 & 1 & 0,34 & 0,72 \\ -0,16 & -0,14 & 0,34 & 1 & 0,26 \\ -0,76 & 0,64 & 0,72 & 0,26 & 1 \end{pmatrix}$$

Z hodnot korelačních koeficientů lze vypočítat velmi těsnou závislost mezi a_O a teplotou. Vysoká korelovanost je také mezi a_O a obsahem hořčíku v tavenině. Za těsný lze považovat i vztah mezi aktivitou kyslíku a obsahem hořčíku. Překvapivě velmi nízká je korelace mezi aktivitou kyslíku a obsahem uhlíku v tavenině. Poměrně vysoké korelace mezi obsahem hořčíku, křemíku a teplotou lze vysvětlit tím, že modifikovaná litina (tj. litina s vyšším obsahem Mg) měla obecně vyšší obsah Si a aktivita u této litiny byla měřena při nižších teplotách.

3.5.2 Test hypotéz o parametrech zvoleného lineárního modelu

Výsledný model by měl být co nejjednodušší, při zachování přesnosti by měl obsahovat co nejméně parametrů. O vypuštění parametrů, které model nezlepšují, rozhoduje test hypotéz o parametrech lineárního modelu.

Hypotéza H_j : $\beta_j = 0$, $j = 0, 1, \dots, 4$, vyjadřuje nevýznamný vliv j -té proměnné na y . Zamítnutí H_j se považuje za prokázání užitečnosti j -té proměnné v regresní funkci na zvolené hladině významnosti α . Testové kritérium má tvar:

$$t_j = \frac{b_j}{s(b_j)} \quad (63)$$

Pro vypočtené hodnoty parametrů b_j má testovací kritérium hodnoty

$$t_1 = 30,56 \quad t_2 = 105,6 \quad t_3 = 8,45 \quad t_4 = 1,89$$

V tabulkách kvantilů rozdělení t pro $n-p = 124$ stupňů volnosti zjišťujeme, že pro $\alpha = 0,05$ je kritická hodnota 1,98.

Z testovaných parametrů platí hypotéza H u parametru b_4 , u kterého je testovací kritérium menší než kritická hodnota. Tato skutečnost vyjadřuje, že proměnná X_4 (%Si) významně neovlivňuje proměnnou Y ($\log a_o$).

Na základě výsledku provedeného testu parametrů lineárního modelu je z modelu vyřazena proměnná (%Si). Konečný tvar modelu je:

$$\log a_o = b_0 + \frac{b_1}{t} + b_1 \cdot [\%Mg] + b_2 \cdot [\%C] \quad (64)$$

Výpočet vektoru $\vec{b}$ a kovarianční matice byl proveden stejným postupem jako v předchozím případě a je dokumentován v příloze 8.

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} 7,1197 \\ -9258,99 \\ -6,7239 \\ -0,1957 \end{pmatrix}$$

Reziduální rozptyl spočtený podle (61)

$$s_e^2 = \frac{0,472}{119} = 0,00397$$

Kovarianční matice

$$\hat{C}_{(b)} = s_e^2 (\vec{X}'\vec{X})^{-1} = \begin{pmatrix} 0,0554 & -62,2969 & 0,09496 & -0,00367 \\ -62,2969 & 76234,77 & -108,056 & 2,95792 \\ 0,09496 & -108,056 & 0,27698 & -0,00641 \\ -0,00367 & 2,95792 & -0,00641 & 0,000468 \end{pmatrix}$$

Na diagonále této matice jsou rozptýly odhadů $D_{(b_j)}$. Jejich odmocněním dostaneme odhady směrodatných chyb odhadu $s(b_j)$, které lze pojímat jako odhady průměrných odchylek b_j od skutečných hodnot parametrů β_j v dlouhé řadě opakovaných výběrů o rozsahu n .

$$s(b_1)=276,1$$

$$s(b_2)=0,526$$

$$s(b_3)=0,022$$

relativní směrodatné chyby odhadu $s'(b_j)$ jsou směrodatné chyby odhadu $s(b_j)$ vztahované k velikosti parametru b_j

$$s'(b_2)=2,98\%$$

$$s'(b_3)=7,82\%$$

$$s'(b_4)=11,24\%$$

3.6 Analýza souboru naměřených hodnot metodou hlavních komponent

V některých případech je možno pro zjednodušení analýzy a zjednodušení interpretace nahradit vysvětlující znaky menším počtem jiných, podstatnějších znaků, shrnujících informaci o výchozích proměnných. Metoda se snaží nalézt skryté (neměřitelné, latentní) veličiny, označované jako hlavní komponenty, vysvětlující variabilitu a závislost proměnných. Podaří-li se původní proměnné vyjádřit pomocí menšího počtu rozumně interpretovatelných latentních veličin, získáme úspornější popis původního systému proměnných i struktury jejich závislosti.

V původní datové matici jsou jednotlivé proměnné vyjádřeny pomocí rozdílných jednotek, proto je vhodné založit komponentní analýzu na normovaných proměnných $z_{i,j}$

$$z_{i,j} = \frac{x_{i,j} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (64)$$

kde $x_{i,j}$ je i -tá hodnota j -té proměnné
 $\bar{x}_j$ průměrná hodnota j -té proměnné
 s_j rozptyl j -té proměnné

Vlastní čísla a vlastní vektory matice $\vec{Z}^T \vec{Z}$ byly vypočteny pomocí programu MatLab 5.3. Výpočet je dokumentován v příloze 9.

$$l_1 = 4,11 \quad v_1 = (-0,53 \quad 0,47 \quad 0,50 \quad 0,13 \quad 0,47)$$

$$l_2 = 1,41 \quad v_2 = (0,11 \quad -0,40 \quad 0,16 \quad 0,89 \quad 0,10)$$

$$l_3 = 0,39 \quad v_3 = (-0,27 \quad 0,26 \quad 0,24 \quad 0,20 \quad -0,87)$$

$$l_4 = 0,02 \quad v_4 = (0,77 \quad 0,59 \quad 0,21 \quad 0,13 \quad 0,02)$$

$$l_5 = 0,28 \quad v_5 = (-0,19 \quad 0,45 \quad -0,79 \quad 0,36 \quad 0,06)$$

kde l_k je vlastní číslo

v_k vlastní vektor

Nalezené hlavní komponenty mají obecný tvar

$$Y_k = v_k x \quad (65)$$

Z nalezených hlavních čísel matice $\vec{Z}^T \vec{Z}$ je pouze jedno výrazně menší než ostatní, sledovaný soubor dat je tedy rozptýlen ve čtyřrozměrném prostoru. Vztah mezi veličinami v datovém souboru lze popsat pomocí 4 hlavních komponent. Tím však nedojde ke zjednodušení (zlepšení) původně navrženého modelu, proto lze původní model považovat za adekvátní a není důvod ho měnit.

3.7 Ověření platnosti modelu pro taveninu obsahující KVZ a Ca

V současné době používané modifikátory často obsahují nezanedbatelné množství KVZ a Ca. Obsahy KVZ nejsou běžně provozně stanovovány a nebyly měřeny ani v průběhu popsaných experimentů. Vzhledem k vysoké afinitě KVZ ke kyslíku nelze vyloučit zkreslení údajů naměřených hodnot aktivity kyslíku a omezení platnosti navrženého modelu na taveniny, které KVZ neobsahují vůbec, nebo pouze v zanedbatelném množství. Pro testování platnosti navrženého modelu byly použity výsledky experimentů, při kterých byla tavenina modifikována předslutinou Compactmag, obsahující 5-7 % KVZ a 1,8-2,3 % Ca.

Hodnoty aktivity kyslíku v modifikované tavenině a chemické složení modifikované taveniny jsou uvedeny v příloze 5.

Na základě experimentálně zjištěných hodnot bude ověřován předpoklad, že suma odchylek naměřených hodnot y_i ($\log a_{oi}$) od hodnot vypočtených podle modelu $\hat{y}_i$ ($\log \hat{a}_{oi}$) se bude blížit 0. To by znamenalo, že hodnoty naměřené u taveniny obsahující KVZ jsou rovnoměrně rozptýleny okolo regresní funkce a nejsou posunuty vlivem obsahu KVZ.

y_i	$\hat{y}_i$	$y_i - \hat{y}_i$
-1,24412514	-0,84643673	-0,39769
-1,13667714	-0,70979559	-0,42688
-0,87942607	-0,55469673	-0,32473
-1,38721614	-0,77520702	-0,61201
-1,21467016	-0,79805162	-0,41662
-0,9788107	-0,6145874	-0,36422
-0,35457773	-0,28553815	-0,06904
-1,18045606	-0,73576254	-0,44469
-0,61083392	-0,78413662	0,173303
-1,16115091	-1,02285979	-0,13829
-1,32790214	-1,03599636	-0,29191
-0,77469072	-0,78207498	0,007384
-0,85078089	-0,57563785	-0,27514
-1,08618615	-0,84453646	-0,24165
-0,70996539	-0,57739459	-0,13257
-0,62893214	-0,52193353	-0,107
-1,39794001	-0,94965094	-0,44829
$\sum (y_i - \hat{y}_i)$		-4,51004
$\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)}{n}$		-0,2653

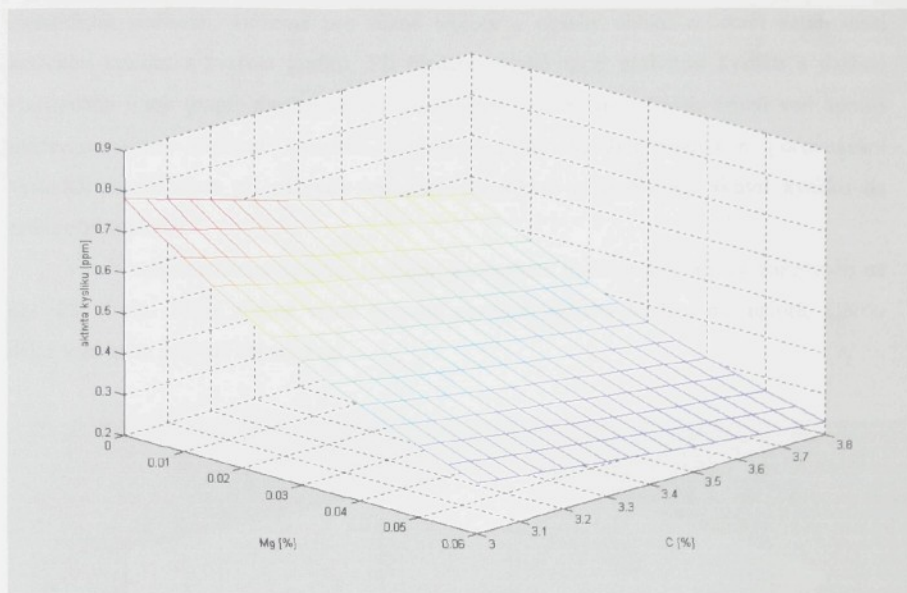
Tab. 7. Odchytky hodnot $\log a_o$ naměřených u taveniny obsahující KVZ od navrženého modelu

Z odchylek uvedených v tab. 7 je zřejmé, že aktivity kyslíku u taveniny obsahující KVZ a Ca jsou obecně nižší, než aktivity kyslíku zjištěné u tavenin, které tyto prvky neobsahují. Průměrná odchylka hodnot $\log a_O$ naměřených u taveniny s KVZ od hodnot $\log a_O$ ležících na regresní nadrovině je $-0,2653$. Při předpokladu, že vztah mezi aktivitou kyslíku obsahem KVZ má obecný tvar odpovídající rovnici (20) lze považovat hodnoty $\log a_O$ u taveniny obsahující KVZ za odpovídající navrženému modelu zmenšeného o hodnotu úměrnou obsahu KVZ v tavenině.

4 Vyhodnocení získaných poznatků

Aktivita kyslíku je při konstantní teplotě v rovnováze s prvky rozpuštěnými v tavenině. U modifikované litiny je aktivita kyslíku nejvíce ovlivněna obsahem hořčíku, uhlíku a křemíku. Provedená analýza experimentálních údajů ukázala, že změna obsahu uhlíku má větší vliv na změnu aktivity kyslíku než změna obsahu křemíku. Pro obsahy Si běžné u litin a při použití provozních prostředků pro měření aktivity kyslíku je vliv Si na aktivitu kyslíku zanedbatelný. Ve vztahu mezi aktivitou kyslíku a chemickým složením taveniny lze obsah křemíku považovat za konstantní. To neznamená, že výsledky provedených prací vliv křemíku na aktivitu kyslíku vylučují, naopak se ukázala poměrně těsná závislost mezi aktivitou kyslíku a obsahem křemíku s koeficientem korelace 0,76. Změna aktivity kyslíku při změně obsahu křemíku v rozmezí běžném u litin je však velmi malá a pro přesnost měření obvyklou u provozních měření obtížně zjistitelná.

Vliv hořčíku a uhlíku je výraznější než v případě křemíku a nelze je při analýze vztahu mezi aktivitou kyslíku a chemickým složením taveniny zanedbat. Přitom pořadí významnosti těchto prvků odpovídá pořadí velikosti interakčních koeficientů, které jsou největší u hořčíku, dále uhlíku a nejnižší u křemíku. Velikost vlivu Mg a C na aktivitu kyslíku při konstantní teplotě lze zběžně porovnat na obr. 27, který je grafickým zobrazením vztahu mezi aktivitou kyslíku a obsahem Mg a C při teplotě 1400 °C. Z obrázku je zřejmý daleko výraznější vliv obsahu Mg na aktivitu kyslíku.



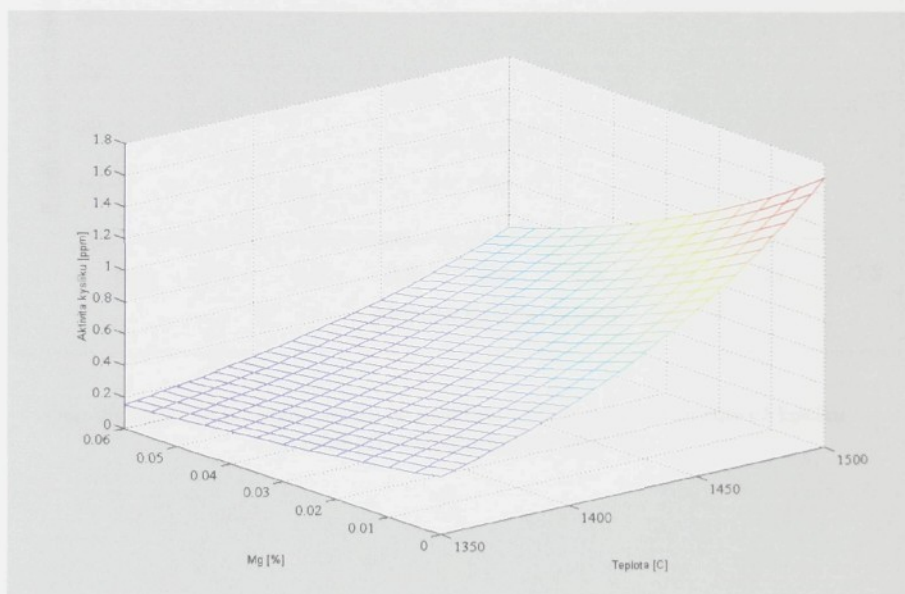
Obr. 27 Závislost aktivity kyslíku na obsahu hořčíku a uhlíku v tavenině při konstantní teplotě 1400 °C

Právě těsný vztah mezi obsahem hořčíku a aktivitou kyslíku dává možnost k využití stanovení aktivity kyslíku k predikci tvaru grafitu u taveniny modifikovaných litin. U modifikovaných litin je v tavenině přítomno malé množství rozpuštěného modifikátoru. Modifikátor dezoxiduje a odsiřuje taveninu, tím zvyšuje povrchové napětí taveniny a zároveň se adsorbuje na hranici grafit - tavenina a způsobuje růst grafitu ve formě kuliček. Aktivita kyslíku je měřítkem stupně dezoxidace a zároveň je v rovnováze s rozpuštěným hořčíkem. Ať je jako převažující mechanismus tvorby grafitu uvažováno zvýšení povrchového napětí taveniny vlivem dezoxidace a odsiřování nebo adsorpce rozpuštěného hořčíku na hranici grafit - tavenina, v obou případech lze považovat informaci o aktivitě kyslíku v tavenině za dostatečnou pro odhadnutí tendence k tvorbě kuličkového grafitu. Při hledání vztahu mezi aktivitou kyslíku a vlastnostmi litiny se však objeví problém zkrácení hodnoty aktivity kyslíku vlivem rozdílných teplot a chemických složení taveniny. Teplota má velmi výrazný vliv na aktivitu kyslíku, přesto však vůbec nesouvisí s tendencí k tvorbě kuličkového grafitu.

V průběhu experimentů se ukázalo, že i obsah uhlíku má nezanedbatelný vliv na aktivitu kyslíku při zřejmě zanedbatelném vlivu na tvorbu kuličkového grafitu. Právě zde lze spatřit význam provedených prací. Známe-li vztah mezi aktivitou kyslíku, teplotou a

chemickým složením, můžeme pro různé teploty a obsahy uhlíku zobecnit vztah mezi aktivitou kyslíku a tvarem grafitu. Při hledání vztahů mezi aktivitou kyslíku a dalšími vlastnostmi litiny (např. mechanickými vlastnostmi, výskytem určitých druhů vad apod.) může stanovená teplotní závislost aktivity kyslíku umožnit vzájemné porovnávání výsledků naměřených při různých teplotách (například přepočítáním aktivit kyslíku na referenční teplotu).

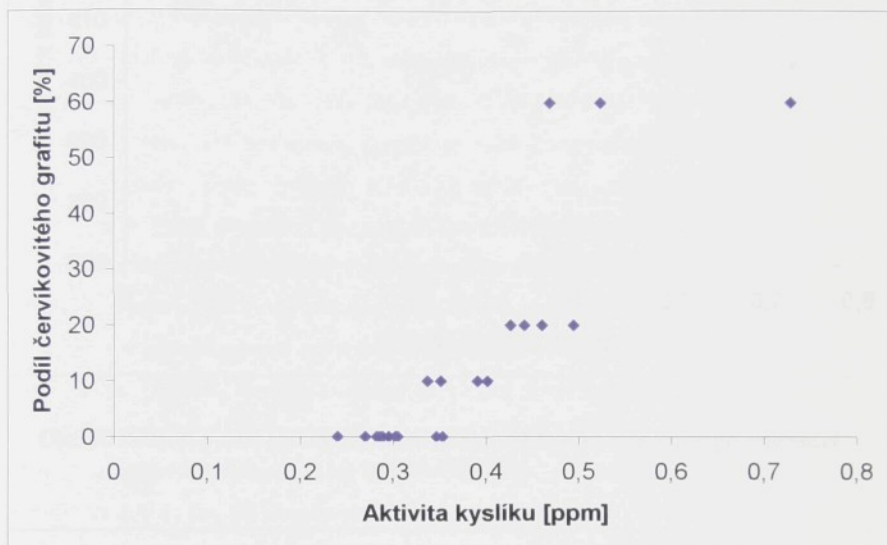
Vztah mezi aktivitou kyslíku, teplotou a obsahem hořčíku je graficky znázorněn na obr. 28. Z obr. 28 je zřejmá velmi výrazná závislost aktivity kyslíku na teplotě, kterou nelze v žádném případě zanedbávat.



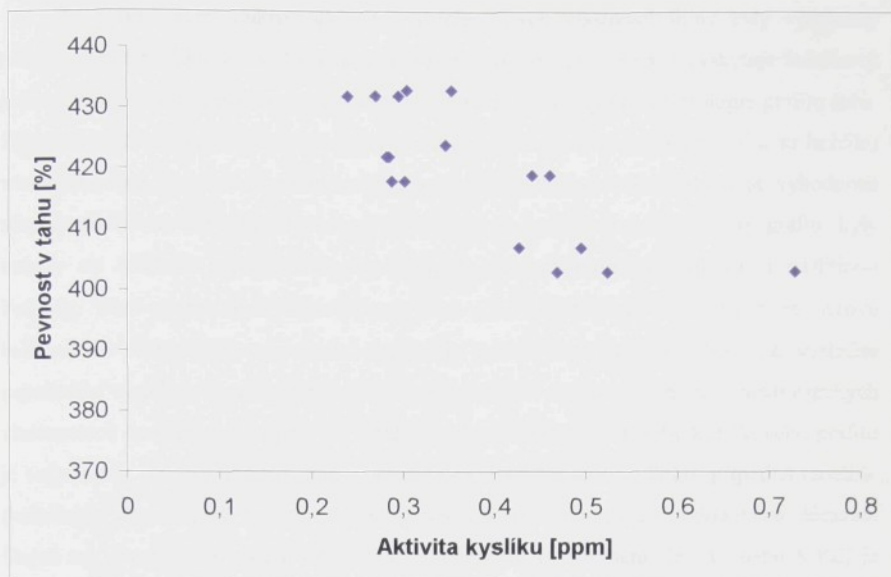
Obr. 28 Závislost aktivity kyslíku na teplotě a obsahu hořčíku v tavenině při konstantním obsahu uhlíku 3,7%

Přímá souvislost mezi aktivitou kyslíku, tvarem grafitu a mechanickými vlastnostmi byla sledována v průběhu provedených experimentů u litin s kuličkovým grafitem a litin s přechodem mezi kuličkovým a červikovitým grafitem. Pro porovnatelnost naměřených hodnot byly hodnoty aktivity kyslíku přepočteny s pomocí určené závislosti (64) na referenční teplotu 1400 °C. V litině vzniká pouze kuličkový grafit při aktivitách kyslíku nižších než 0,3 ppm při teplotě 1400 °C. Při aktivitách kyslíku vyšších byl již ve struktuře

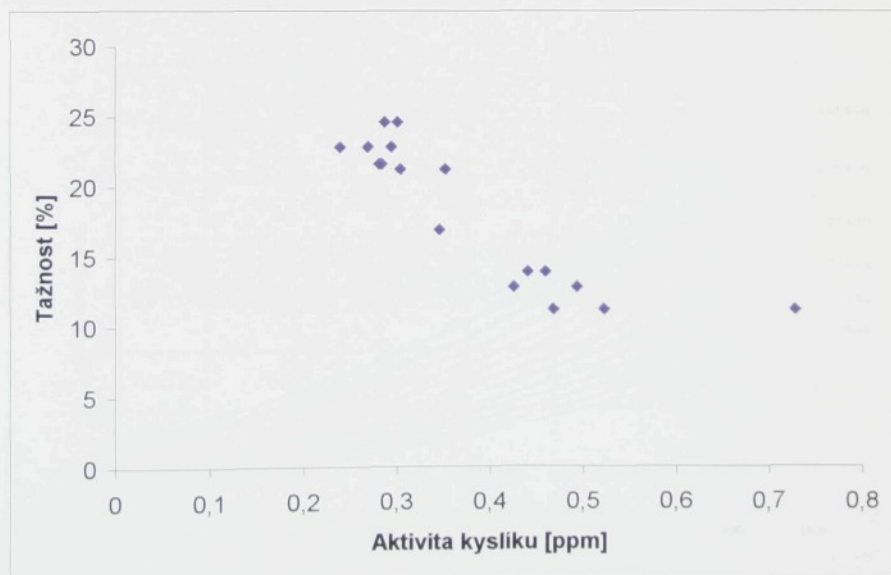
sledován výskyt červikovitého grafitu. Aktivita kyslíku rostla s vyšším podílem červikovitého grafitu ve struktuře. Změnám struktury při aktivitě kyslíku okolo 0,3 ppm odpovídají i změny mechanických vlastností. Při aktivitách kyslíku vyšších než 0,3 ppm dochází k poklesu pevnosti v tahu a tažnosti litiny, jak je zřejmé z obr. 29 až 31.



Obr. 29 Podíl červikovitého grafitu ve struktuře LKG v závislosti na aktivitě kyslíku v tavenině při referenční teplotě 1400 °C

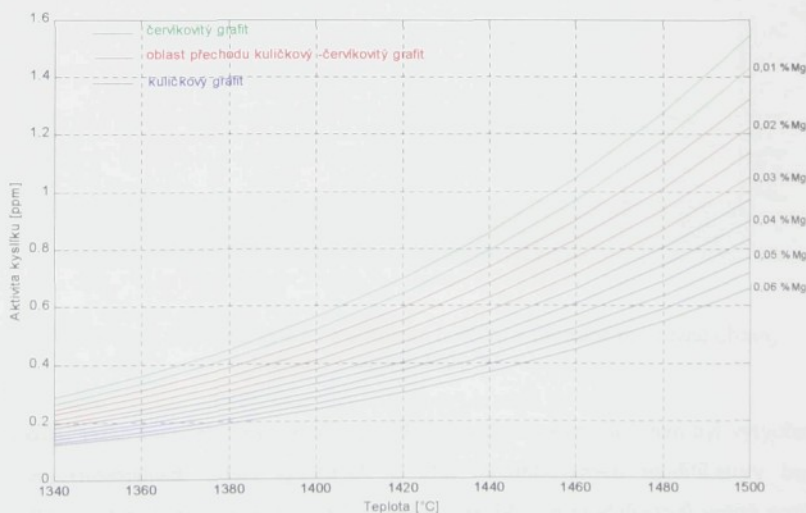


Obr. 30 Pevnost v tahu LKG v závislosti na aktivitě kyslíku v tavenině při referenční teplotě 1400 °C



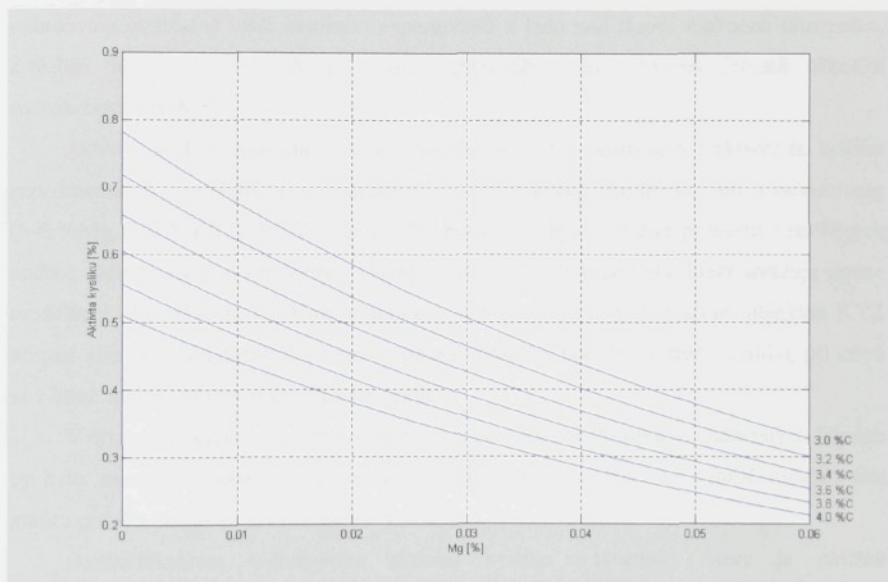
Obr. 31 Tažnost LKG v závislosti na aktivitě kyslíku v tavenině při referenční teplotě 1400 °C

Po vyhodnocení mikrostruktury a mechanických vlastností litiny byly vymezeny oblasti aktivit kyslíku v závislosti na teplotě, při kterých se v litinách vyskytuje kuličkový a červikovitý grafit, a přechodová oblast, ve které se vyskytují obě morfologie grafitu (obr. 32). Křivky na obrázku byly vypočteny pomocí modelu (64) a odpovídají obsahu hořčíku v modifikované tavenině. Pomocí uvedeného grafu je možno velmi jednoduše vyhodnotit stupeň modifikace taveniny. Uvedené oblasti aktivit kyslíku pro určité tvary grafitu byly určeny na základě experimentů provedených při technologii modifikace předslitinou FeSiMg. Tvar grafitu byl sledován na tyčích $\varnothing 30 \times 150$ mm odlévaných do syrové bentonitové formy. Při provozním použití je nutno brát na zřetel fakt, že výsledné uspořádání grafitu (tvar, velikost a rozložení) je závislé nejen na metalurgických vlastnostech taveniny, ale např. i na rychlosti tuhnutí. Kritérium tvorby kuličkového grafitu je tedy nutno stanovit individuálně s ohledem na tloušťku stěny odlitku, případně tepelně-fyzikálních vlastnostech formy a metalurgických a technologických podmínkách slévárny. Stejně tak i v případě použití odlišného modifikátoru (s obsahem Ca, Al, nebo KVZ) je nutno ověřit platnost uvedeného kritéria. Určení individuálního kritéria pro tvorbu kuličkového grafitu je možno provést např. metodikou uvedenou v předložené práci na několika zkušebních tavných s minimálním množstvím taveniny, nebo dlouhodobým sledováním aktivity kyslíku při provozních tavných.



Obr. 32 Aktivita kyslíku v taveninách pro různé teploty a obsahy Mg vypočtené podle určené závislosti (64), barevně jsou odlišeny charakteristické oblasti s výskytem kuličkového a červikovitého grafitu a oblasti přechodu mezi kuličkovým a červikovitým grafitem

Při vyhodnocování tendence ke vzniku kuličkového grafitu může dojít k posunutí hraniční hodnoty aktivity kyslíku nutné ke tvorbě kuličkového grafitu při změně obsahu uhlíku. Podle výsledků provedených experimentů snižuje uhlík aktivitu kyslíku v tavenině, avšak zřejmě nemá vliv na tvorbu kuličkového grafitu. Vlivem uhlíku tedy dochází ke snížení aktivity kyslíku, které však nesouvisí s obsahem hořčíku v tavenině, který má globularizační účinek. Dá se předpokládat, že litina s vyšším obsahem uhlíku bude mít hraniční hodnotu aktivity kyslíku nutnou pro tvorbu kuličkového grafitu mírně nižší než litina s nižším obsahem uhlíku. Velikost změny aktivity kyslíku při různých obsazích uhlíku je dobře patrná na obr. 33. Tato změna není příliš výrazná, činí přibližně 0,1 ppm při změně obsahu uhlíku o 0,6 %C při 1400 °C a 0,04 %Mg.



Obr. 33 Vztah mezi aktivitou kyslíku a obsahem hořčíku v tavenině pro různé obsahy uhlíku při teplotě 1400 °C

Funkční vztah mezi aktivitou kyslíku, teplotou a chemickým složením byl vytvořen pomocí experimentálních údajů zjištěných u litin modifikovaných modifikátory bez přísadky KVZ a Ca. V současné době však většina vyráběných modifikátorů určitý podíl KVZ obsahuje. Nejen Ca, ale i kovy vzácných zemin mají velmi výrazný dezoxidační účinek, a to i v porovnání s hořčíkem. Změna volné entalpie vzniku Ce_2O_3 a La_2O_3 je jen asi o 150 kJ vyšší než v případě MgO (obr. 10), to znamená že v tavenině modifikované

komplexními modifikátory je mimo reakce kyslíku s hořčíkem pravděpodobná a termodynamicky opodstatněná i současná reakce kyslíku s KVZ. Interakční koeficient e_0^{Ce} je srovnatelný s e_0^{Mg} , vztah mezi obsahem KVZ, změnou rozpustnosti kyslíku a aktivitou kyslíku je zřejmý z obr. 11. Vliv KVZ na aktivitu kyslíku v roztavené litině byl pozorován např. v [11]. Při hodnocení působení KVZ v roztavené litině je třeba navíc brát v úvahu fakt, že KVZ mají, podobně jako hořčík, globularizační účinek. Nelze tedy jednoduše konstatovat jako v případě uhlíku, že přidavek KVZ sníží hodnotu aktivity kyslíku v tavenině při zachování stejného globularizačního účinku. Naopak je možné, že s přítomností KVZ v tavenině může být dosaženo kuličkového grafitu při vyšší hodnotě aktivity kyslíku než u taveniny modifikované pouze hořčíkem. Posouzení vlivu KVZ v tavenině na stejné úrovni jako Mg a případně zahrnutí KVZ do obecnějšího modelu by vyžadovalo podstatně větší množství experimentů a bylo nad rámec možnosti této práce. Z těchto důvodů byl vliv KVZ z experimentálních taveb vyloučen (kromě několika srovnávacích taveb).

Aktivity kyslíku spočtené pomocí modelu (64) byly porovnány s aktivitami kyslíku experimentálně naměřenými v taveninách modifikovaných modifikátorem Compactmag (5-6 %Mg, 5-7 %KVZ, 1,8-2,3 %Ca). Při porovnání bylo zjištěno posunutí naměřených hodnot aktivity kyslíku od hodnot vypočtených podle rovnice (64), která uvažuje pouze modifikaci Mg, směrem k nižším hodnotám. Vzhledem ke globularizačním účinkům KVZ nemusí toto posunutí nutně znamenat i posunutí hraniční hodnoty aktivity kyslíku, při které se v litině začíná vylučovat červinkovitý grafit.

V případě pokračování prací zabývajících se aktivitou kyslíku v roztavených litinách by bylo nanejvýš přínosné studovat aktivitu kyslíku a tendenci ke tvorbě kuličkového grafitu právě s ohledem na obsah KVZ v tavenině.

Dalším faktorem ovlivňujícím aktivitu kyslíku v tavenině, který je obtížně kvantifikovatelný, může být doba uplynulá od konce modifikace. Modifikace je proces, který vyžaduje určitý čas, aby úplně proběhl a aby došlo beze zbytku k rozpuštění modifikátoru a ustavení rovnovážného stavu. Právě rovnovážný stav mezi aktivitou kyslíku a obsahem rozpuštěného hořčíku je nezbytným předpokladem pro použití hodnoty aktivity kyslíku jako kritéria pro hodnocení tendence ke tvorbě kuličkového grafitu. Měření aktivity kyslíku ještě před ukončením modifikačního procesu může mít za následek změření vyšší hodnoty aktivity kyslíku než té, která by byla měřena později po ustavení rovnováhy s hořčíkem.

Při porovnání výsledného matematického modelu (64) s původními výsledky experimentů prováděných na TU v Liberci (obr. 23) lze sledovat podobný charakter

teplotní závislosti uváděných hodnot aktivit kyslíku charakteristických pro litiny s různými morfologiemi grafitu. Nalezením regresní funkce však došlo nejen k matematickému popsání této závislosti, ale i ke zpřesnění průběhu hodnot aktivity kyslíku v závislosti na teplotě vlivem cíleného provedení řady experimentů za stejných podmínek a s použitím jednoho modifikátoru. Zároveň byly výsledky všech experimentů důsledně rozděleny podle použitého modifikátoru, aby bylo zamezeno zkreslení některých hodnot vlivem obsahu KVZ, Ca nebo Al v tavenině tak, jako tomu bylo v předešlých případech. Z uvedeného matematického popisu aktivity kyslíku v tavenině lze zároveň sledovat i změnu aktivity kyslíku v závislosti na obsahu uhlíku a hořčíku. Závislost aktivity kyslíku na obsahu hořčíku, uhlíku a křemíku byla v předcházejících pracích předpokládána, avšak nebyla ani odhadem kvantifikována.

5 Závěrečné shrnutí práce a její přínos

Práce shrnuje dosavadní poznatky o působení kyslíku v roztaveném železe a především v tavenině modifikovaných litin. V úvodní části jsou popsány známé vlivy, které působí na aktivitu kyslíku v litinách.

V další části byly kvalitativně zhodnoceny vlivy působící na aktivitu kyslíku v roztavené litině a byl stanoven obecný tvar matematického modelu popisujícího vliv nejdůležitějších faktorů na aktivitu kyslíku v litinách.

V rámci vlastní experimentální práce byla provedena řada experimentálních taveb, při kterých byla v tavenině modifikované čistým FeSiMg stanovována aktivita kyslíku v tavenině, teplota, chemické složení taveniny, mechanické vlastnosti a struktura litiny. S pomocí takto získaných výsledků spolu s použitím výsledků získaných na TU v Liberci při předešlých pracích byly pomocí metody nejmenších čtverců vyřešeny parametry předpokládaného funkčního vztahu mezi aktivitou kyslíku, teplotou taveniny, obsahem hořčíku, uhlíku a křemíku. Vliv křemíku na aktivitu kyslíku byl nepříliš výrazný vzhledem k přesnosti měření a na základě statistického testu byl z modelu vyřazen. Výsledný vztah mezi aktivitou kyslíku, teplotou, obsahem hořčíku a uhlíku má tvar:

$$\log a_o = 7,1197 - \frac{9258,99}{t} - 6,7239 \cdot [\%Mg] - 0,1957 \cdot [\%C], \text{ kde } t \text{ je teplota ve } ^\circ C$$

a obsahy Mg a C jsou obsahy prvků ve hmotnostních procentech. Hodnoty aktivit kyslíku vypočtené podle této závislosti odpovídají experimentálním hodnotám a lze je použít pro porovnání s teoreticky spočtenými údaji při termodynamických výpočtech pro zvolené podmínky. Uvedená závislost umožňuje porovnávat výsledky aktivit kyslíku stanovené při

různých teplotách a různém obsahu C v tavenině. Na základě sledovaných mikrostruktur a mechanických vlastností výsledné litiny byly stanoveny charakteristické oblasti výskytu kuličkového a červíkovitého grafitu a oblasti výskytu obou morfologií grafitu současně. Uvedené oblasti platí pro modifikaci čistou předslitinou FeSiMg a pro použité zkušební vzorky. V případě provozní aplikace je nutno brát v úvahu použitý modifikátor i tloušťku stěny odlitku a použitý materiál formy.

Vlastní přínos práce

Práce shrnuje a rozšiřuje poznatky o působení kyslíku v taveninách grafitických litin. Zjištěný vztah mezi aktivitou kyslíku, teplotou a chemickým složením taveniny představuje určité zobecnění dosud známých poznatků, a tím umožňuje jejich využití i pro podmínky, u kterých nebyly konkrétně ověřeny.

Pro praktické využití mohou být přínosem stanovené závislosti mezi tvarem grafitu a aktivitou kyslíku v tavenině, které lze s použitím popsaného vztahu mezi aktivitou kyslíku a teplotou aplikovat pro libovolnou teplotu taveniny. Totéž platí i o sledovaném poklesu mechanických vlastností litiny při určité aktivitě kyslíku. Pro případnou aplikaci ve slévárně bude důležitá i znalost ovlivnění stanovených závislostí odlišnostmi v chemickém složení taveniny. Doposud nebylo zcela jasné, zda je zjištěné kritérium pro tvorbu kuličkového grafitu platné i pro taveninu s odlišným obsahem C a Si. Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že není třeba očekávat změnu tohoto kritéria vlivem odlišného obsahu křemíku, ale že je třeba zachovat určitou opatrnost při odlišném obsahu uhlíku, který má na aktivitu kyslíku mírný vliv. Výsledky porovnání aktivit kyslíku v taveninách modifikovaných čistým Mg a FeSiMg s aktivitami stanovenými v případě modifikace komplexními modifikátory (obsahujícími KVZ a Ca) upozorňují na nutnost ověření hladiny aktivity kyslíku nutné pro tvorbu kuličkového grafitu v případě aplikace stanovení aktivit kyslíku u tavenin modifikovaných komplexními modifikátory. V případě nutnosti hledání vlastního kritéria pro tvorbu kuličkového grafitu může práce nejen posloužit jako určitý návod, ale popsaný matematický model umožní porovnání výsledků změřených při různých teplotách, případně obsazích uhlíku.

Použitá literatura

- [1] MYSLIVEC, T.: Fyzikálně chemické základy ocelářství. SNTL Praha, 1971
- [2] LINČEVSKIJ, B. V.: Termodinamika i kinetika vzaimodejstvija gazov s židkimi metallami, Metallurgija, Moskva 1986
- [3] BŮŽEK, Z.: Hutnické aktuality, č. 7, 1988
- [4] KALOUSEK, J., KALOUSKOVÁ, G., HOLUBEC, Z.: Fyzikální chemie metalurgických procesů, TU v Liberci, Liberec, 1990
- [5] TOLSTOGUZOV, N. V.: Eněrgija Gibbsa obrazovanija někotorych soedinenij kremnija, Izvestija vyššich učebnyh zavedenij, Černaja metallurgija, 8, 1990, s. 25-26
- [6] FRAGE, N. R., GURIEVIČ, J. G., FILINKOV, M. D., AFONASKIN, A. V.: Modificirovanie čuguna malymi dobavkami ligatury Si - R. Z. M. coobščenie 1, , Izvestija vyššich učebnyh zavedenij, Černaja metallurgija, 10, 1980, s. 89-92
- [7] VONDRÁK, V.: Příspěvek k termodynamice hořčiku v roztavené litině, Slévárenství, 5, 1990, s. 184-189
- [8] BŮŽEK, Z.: Kyslík a síra při výrobě oceli, Slévárenství, 12, 1982, s. 496-501
- [9] VONDRÁK, V., KYNCL, M.: Přítomnost a význam kyslíku v tavenině litiny, In: Acta metallurgica Slovaca, 3, díl 2, 2001, s. 134-139
- [10] KOZELSKÝ, P., DOBROVSKÝ, L., TO DU Y CA: Termodinamika rafinace oceli kovy vzácných zemin, Hutnické aktuality, ročník 33, 2, 1992
- [11] LEKAKH, S. N., KHUDOKOMOROV, D. N., VISKHAREV, A. F., ROZUM, V. A.: Activity of Oxygen in Molten Irons and their Deoxidation, Liteinoje proizvodstvo - anglické vydání, 3, 1986, s. 6-7
- [12] HUMMER, R.: Praktische Adwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Gusseisen mit Kugelgraphit. Giesserei, 1991, 24, s. 884-889
- [13] KUSAKAWA, T.: The Effect of Oxygen and Inoculants for Low - Carbon - Low - Silicon Cast Iron, Memoirs of the School of Science and Engeneering, Waseda University, 52, 1988, str. 163 – 168
- [14] KUSAKAWA, T., KINGCHENG, S., OKIMOTO, S.: Effect of Oxygen in Cast Iron During Melting and Solidification Process, Report of the Casting Research Laborotory, Waseda University, 38, 1988, s. 34-39

- [15] ŠENBERGER, J.: Kyslík v litinách během jejich výroby a jeho vliv na vlastnosti litin, In: 14. celostátní konference Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem, Brno, září 2000, 34-41
- [16] TURKDOGAN, T. E.: Possible Failure of EMF Oxygen Sensor in Liquid Iron Containing Dissolved Calcium or Magnesium, *Steel research* 62, 9, 1991, 379-383
- [17] SÝKORA, P.: Stav provozní metalurgie tvárné litiny v obloukových pecích, *Slévárnictví*, č. 3-4, 1971, s. 150-153
- [18] HUGHES, I. C. H.: The Role of Gases in the Structure of Cast Iron, *Transactions AFS*, 1970, s. 121-133
- [19] SOLNCEV, L. A., ZAJDENBERG, A. M., MALYJ, A. F.: Polučenie čugunov povýsennoj pročnosti, Vyšča škola, Charkov, 1986
- [20] TEJCH, V. A., LITVIENKO, A. N., DZJUBA, G. S.: Raskislenie i rafinirovanie vysokochromistogo iznosostojkogo čuguna, *litejnoj proizvodstvo*, 8, 1984, s. 6
- [21] BASDOGAN, M. F., BENNET, G. H. J., KONDIC, V.: Effects of Sulphur and Oxygen on Solidification of Grey Cast Iron, University of Birmingham, Department of Metallurgy, 1989, 240-247
- [22] PICÁLEK, J.: Volný a vázaný kyslík v litině a jeho měření, práce aspirantského minima, VŠB Ostrava, 1995
- [23] SUN, H., PEHLKE, R. D.: Kinetics of Oxidation of Multicomponent Liquid Iron Alloys by Oxidizing Gases, *Transaction AFS*, 100, 1992, str. 371-376
- [24] KOMAROV, O. S.: Termo – kinetičeskije osnovy krystalizacii čuguna, *Nauka i tehnika*, Minsk, 1982
- [25] ANIKIN, A. A.: Formation of Spheroidal Graphite in Cast Iron, *Metal Science and Heat Treatment*, 26, 1984, str. 839-842
- [26] BECHNÝ, L., STRÁNSKÝ, K., VŘEŠŤÁL, J.: Růstový model kompaktního tvaru grafitu a jeho korelace k reálným systémům grafitických litin, *Slévárnictví*, 5, 1985, str. 190-197
- [27] KARSAY, S. I.: Ductile Iron I – Production, Qit – Fer Et Titane Inc., Montreal, 1976
- [28] SOCENKO, O. V.: Agregativnyj mechanizm formirovanija grafita v ČŠG, *Izvestija vyssich učebnych zavedenij, Černaja metallurgija*, 8, 1990, s. 71-74
- [29] EBNER, J.: Praktische Einfürungen bei der Schmelzkontrolle von Gusseisen mit Kugelgraphit mit Hilfe von termischer Analyse und Sauerstoffaktivitätsmessung, *Giesserei* 84, 1997, č. 12-16, s. 40-48

- [30] KONEČNÝ, L., HAVEL, M., JELÍNEK, M., HÁJEK, M.: Příspěvek ke stanovení aktivity kyslíku u grafitických litin a možnostech využití, In: Solidification of Metals and Alloys, mezinárodní konference, Katowice, 1997, s. 28-34
- [31] KONEČNÝ, L. - JELÍNEK, M.: Stanovení optimální modifikace hořčíkem tvárných litin pomocí měření aktivit kyslíku, In.: 8. Mezinárodní metalurgický veletrh a symposium, Metal 99, Ostrava, 1999, 260-268
- [32] KONEČNÝ, L.- JELÍNEK, M.: Vliv oxidace na destrukci zrnitého grafitu u tvárných litin, In: 7. Mezinárodní metalurgické symposium, METAL 98, díl III, s. 211-218
- [33] KONEČNÝ, L. - JELÍNEK, M.: Optimalizace procesu modifikace tvárných litin hořčíkem s využitím měření aktivity kyslíku, In.: III. Mezinárodní vědecká konference, Zvyšování akosti v zliévárenstve 99, Podbanské, 1999,
- [34] TSO-F Kombinovaná sonda, Termosondy Kladno, spol. s. r. o., 1996
- [35] KODRLE, L.: Vliv manganu na aktivitu kyslíku v oceli při dmýchání kyslíku dnem do konvertoru, Hutnické listy, 42, 1987, č.1, s. 3-8
- [36] HEBÁK, P., HUSTOPECKÝ, J.: Vícerozměrné statistické metody , SNTL Praha, 1987
- [37] SEGER, J., HINDLS, R.: Statistické metody v tržním hospodářství, Victoria Publishing, Praha, 1995

Resumé

Disertační práce se zabývá aktivitou kyslíku v roztavených litinách. V úvodní části jsou shrnuty současné poznatky o formě a působení kyslíku v litině. Za velmi důležitou je považována funkce vázaného kyslíku jako grafitizačních zárodků, u rozpuštěného kyslíku je největší pozornost věnována souvislosti mezi obsahem rozpuštěného kyslíku a tvarem grafitu u modifikovaných litin. Předpokládá se použitelnost měření aktivity kyslíku pro predikci tvaru grafitu u modifikovaných litin.

S pomocí známých vztahů byl stanoven obecný tvar matematického modelu popisujícího vliv nejdůležitějších faktorů na aktivitu kyslíku v litinách. Zjednodušený model popisuje vztah mezi aktivitou kyslíku, teplotou taveniny a obsahem Mg, C a Si. V sérii experimentů byla měřena aktivita kyslíku u litiny modifikované předlitinou FeSiMg. Mimo aktivitu kyslíku byla sledována teplota, chemické složení taveniny a mechanické vlastnosti litiny. Na základě výsledků experimentů byly vypočteny parametry zvoleného lineárního modelu (pro výpočet byly použity i výsledky dřívějších experimentů) a byly stanoveny aktivity kyslíku v závislosti na teplotě, při kterých se vyskytuje v litině kuličkový a červíkovitý grafit, resp. oba tvary grafitu současně. Největší vliv na aktivitu kyslíku byl zjištěn u teploty a obsahu hořčíku, projevil se i mírný vliv uhlíku.

Z důvodu známé vysoké afinity kyslíku ke KVZ a Ca byly porovnány aktivity kyslíku u litin modifikovaných čistým Mg a komplexním modifikátorem s vysokým obsahem Ca a Ce. Aktivity kyslíku stanovené u litin modifikovaných modifikátorem s vysokým obsahem Ce a Ca byly posunuty směrem k nižším hodnotám než u litin modifikovaných čistým Mg.

Stanovený vztah mezi aktivitou kyslíku, teplotou a chemickým složením taveniny spolu se známými aktivitami kyslíku charakteristickými pro tvorbu kuličkového a červíkovitého grafitu může pomoci při využití měření aktivity kyslíku pro predikci tvaru grafitu v provozních podmínkách. Tvar grafitu v litině však nezávisí pouze na účinnosti modifikace, ale např. i na rychlosti tuhnutí odlitku. Při provozním použití měření aktivity kyslíku pro predikci tvaru grafitu je tedy nutno stanovit kritérium tvorby kuličkového grafitu individuálně s ohledem na tloušťku stěny odlitku, případně tepelně-fyzikálních vlastnostech formy a metalurgických a technologických podmínkách slévárny.

Klíčová slova: Litina, modifikace, kyslík, aktivita kyslíku, hořčík

Resumé:

Thesis deals with oxygen activity in molten iron. Current knowledge about form of oxygen in molten iron and its effect is summarised in the first part. Effect of combined oxygen (oxides) as nuclei for graphite forming is regarded to be very important, great attention is also paid to the relation between dissolved oxygen content and shape of graphite in modified iron. The oxygen activity measurement is supposed to be useful for prediction of shape of graphite in SGI and CGI. Proposal of the model describing effect of the most important factors on oxygen activity in molten iron has been drawn up with help of known relations. The simplified model describes the relation between oxygen activity, melt temperature and chemical composition. During series of experiments the oxygen activity, melt temperature and chemical composition was being measured in iron treated with pure FeSiMg master alloy. Microstructure as well as mechanical properties of the specimens was measured for each heat. Based on results of the experiments carried out, the linear model's parameters were calculated (also results of former experiments were used for the calculation) and the oxygen activities for occurrence of spheroidal graphite, compacted graphite or both of them together have been defined. The strong effect of temperature and magnesium content on the oxygen activity was observed, also modest influence of carbon content shown itself. Due to known high affinity of oxygen to the rare earth metals and calcium, the oxygen activity in irons treated with the pure magnesium and master alloy containing high amount of calcium and cerium were compared. Oxygen activity measured in iron treated with master alloy containing high amount of Ce and Ca was lower than oxygen activity measured in iron treated with pure magnesium. The relation between oxygen activity, melt temperature and chemical composition, together with known oxygen activity for formation of spheroidal and compacted graphite can be useful for use of oxygen activity measurement for graphite type prediction in industrial environment. The shape of graphite in the iron does not depend on efficiency of spheroidizing treatment only, but also on rate of solidification of the casting. In case of industrial prediction of shape of graphite with the oxygen activity measurement, assessment of the criterion for spheroidal graphite forming is necessary to set up individually, taking casting's wall thickness, physical properties of the mould, metallurgical and technological conditions of the foundry in consideration.

Keywords: Cast Iron, modification, oxygen, oxygen activity, magnesium

Použitá zařízení

Zkušební tavby byly prováděny v laboratořích TU v Liberci. Pro natavení vsázky byla použita středofrekvenční indukční pec VEM pro 20 kg taveniny, vyzděná kyselou vyzdívkou SURACIT. Modifikace byla prováděna metodou SANDWICH v zakryté pánvi. Modifikační pánve pro 20kg taveniny byla vyzděna kyselou vyzdívkou ACYKUP.

Odběr zkušebních vzorků

Vzorky pro stanovení chemického složení byly odebírány po modifikaci a grafitizačním očkování. Současně s odebíráním vzorků byla změřena aktivita kyslíku. Aktivita kyslíku byla měřena ještě jednou či víckrát aby byly získány hodnoty aktivity kyslíku pro různé teploty taveniny.

Chemické složení materiálu bylo zjišťováno kvantometricky ve slévárně FEREX – ŽSO spol. s r. o. v Liberci.

Pro hodnocení mikrostruktury byly odlity tyče $\varnothing 30 \times 150\text{mm}$, vlastní vzorky pro vyhodnocení mikrostruktury byly odřezány ve vzdálenosti cca 15mm od čela tyčky. Hodnocení mikrostruktury bylo prováděno s použitím metalografického mikroskopu NEOPHOT 21. Mikrostruktura byla vyhodnocena podle ČSN 42 0461.

Zkušební tyče pro hodnocení mechanických vlastností podle ČSN 420316 byly vyrobeny z bloků Y2 odlitých v průběhu taveb. Pro hodnocení mechanických vlastností byl použit trhací stroj EPZ 100 v laboratořích TU v Liberci.

Vsázkový materiál

Jako vsázkového materiálu bylo použito surové železo SOREL. Obsah křemíku byl upraven přídavkem FeSi75 do vsázky.

Do modifikační pánve byl před nalitím taveniny vsazen modifikátor FeSiMg a grafitizační očkovač FeSi75. Po modifikaci byla tavenina dodatečně očkována grafitizačním očkovačem SUPERSEED. Chemické složení surového železa SOREL je uvedeno v tab. 8., modifikátoru FeSiMg v tab. 9. a použitých grafitizačních očkovačích v tab. 10. Hmotnostní složení vsázky je uvedeno v tab. 11.

Chemické složení [%]						
Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni
95,48	4,23	0,15	0,013	0,026	0,01	0,07

Tab. 8 Chemické složení surového železa SOREL

Chemické složení [%]					
Si	Mg	Ce	La	Ca	Al
43,6	5,6	<0,01	<0,01	<0,05	0,2

Tab. 9 Chemické složení modifikátoru FeSiMg

Chemické složení [%]					
	Fe	Si	Al	Sr	Ca
FeSi 75	75	25	-	-	-
Superseed	-	75	0,5 max	0,8	0,1

Tab. 10. Chemické složení očkovaadel

Tavba	Hmotnost ve vsázce [kg]		Hmotnost v modifikační pánvi [kg]		
	Sorel	FeSi75	FeSi75	Superseed	FeSiMg
1	20	0,58	0,1	0,08	0,10
2		0,56			0,12
3		0,57			0,16
4		0,52			0,16
5		0,48			0,23
6		0,48			0,23
7		0,45			0,28
8		0,40			0,35
9		0,40			0,35

Tab. 11. Hmotnostní složení vsázky experimentálních taveb

Postup tavení, modifikace a grafitizačního očkování

Tavenina byla ohřáta v elektrické indukční peci na teplotu 1650°C (měřeno termočlánkem PtRh10 - Pt). Vysoká teplota přehřátí taveniny byla volena z důvodu teplotního spádu při přelití 20kg taveniny do modifikační pánve. Pro modifikaci byla použita technologie Sandwich. Na dno modifikační pánve byl vložen modifikátor, na něj vrstva FeSi75 a litinových třísek. Po přelití taveniny do modifikační pánve a ukončení

modifikačního procesu byla tavenina dodatečně očkována grafitizačním očkovadlem Superseed.

Výsledky experimentu

Chemické složení taveniny po modifikaci a grafitizačním očkování je v tab 12. V tab. 13 jsou hodnoty aktivity kyslíku naměřené po modifikaci a grafitizačním očkování. Z odlitých bloků Y2 byly vyrobeny zkušební tyčky pro zkoušku tahem, mechanické vlastnosti litiny jsou v tab. 14. Hodnocení mikrostruktury materiálu jednotlivých taveb je uvedeno v tab. 15, mikrostruktury vzorků z jednotlivých taveb byly vyhodnoceny podle ČSN 420461 a jsou dokumentovány na obr. 34 až 42.

Tavba	Chemické složení [%]							
	C	Si	Mn	Mg	P	S	Al	Cr
1	3,981	2,889	0,03	0,012	0,010	0,006		0,0033
2	3,912	2,652	0,032	0,014	0,014	0,01		0,035
3	4,036	2,93	0,036	0,017	0,009	0,007	0,14	
4	4,024	2,829	0,030	0,017	0,012	0,004		0,034
5	3,946	2,765	0,028	0,026	0,011	0,004		0,033
6	3,934	2,78	0,038	0,028	0,014	0,007		0,032
7	3,772	3,20	0,034	0,033	0,011	0,006		0,033
8	3,942	2,74	0,032	0,042	0,010	0,005		0,032
9	3,902	2,948	0,032	0,042	0,010	0,004		0,042

Tab. 12. Chemické složení taveniny po modifikaci a grafitizačním očkování

tavba	Teplota [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm]
1	1357,6	-173,2	0,29
	1334,0	-174,5	0,21
2	1446,8	-160,4	1,01
	1405,4	-169,1	0,55
	1378,0	-173,5	0,37
3	1433,4	-180,1	0,67
	1411,0	-184,9	0,48
4	1429,2	-196,3	0,54
	1400,1	-188,7	0,40
	1367,9	-203,2	0,22
	1343,0	-201,1	0,16
5	1404,8	-198,7	0,37
6	1422,0	-211,0	0,38
	1394,0	-214,0	0,26
7	1416,8	-193,8	0,46
	1373,4	-208,4	0,22
8	1350,0	-201,0	0,18
	1328,7	-201,5	0,13
9	1433,8	-179,2	0,42
	1370,3	-214,7	0,19
	1335,0	-232,5	0,09

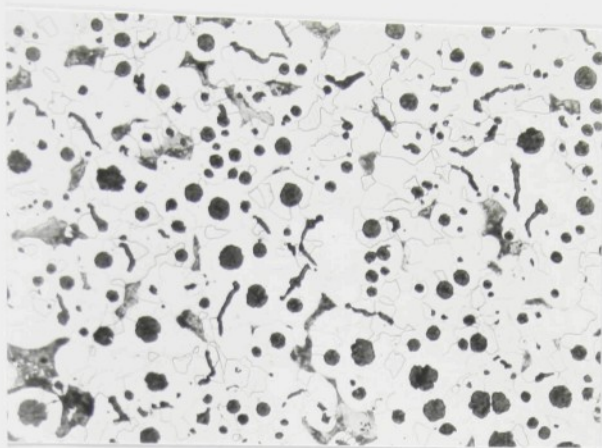
Tab. 13. Aktivita kyslíku v tavenině po modifikaci a grafitizačním očkování

Tavba	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	A[%]
1	419	328	13,9
2	403	325	12,0
3	407	327	12,8
4	-	-	-
5	424	329	16,9
6	422	316	21,6
7	433	318	21,2
8	418	322	24,6
9	432	318	22,8

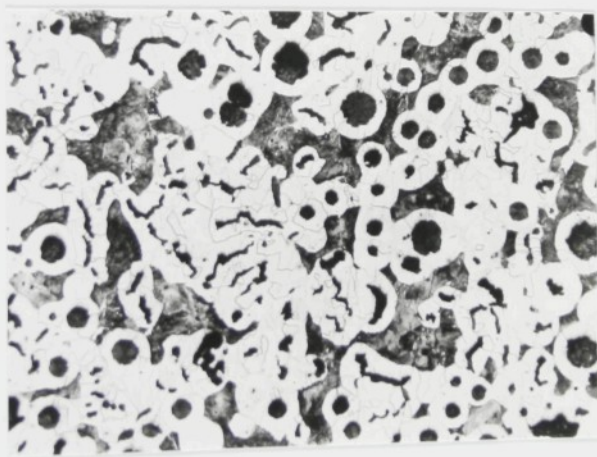
Tab. 14. Mechanické vlastnosti výsledné litiny

Tavba	Mikrostruktura podle ČSN 420461
1	80%VI6+20%III5-P6
2	55%III5+45%VI6-P20
3	70%VI7+30%III5-P6
4	90%VI6+10%III5-P20
5	80%VI6+20%V6-P45
6	VI6-P6
7	VI6-P6
8	VI6-P6
9	VI6-P6

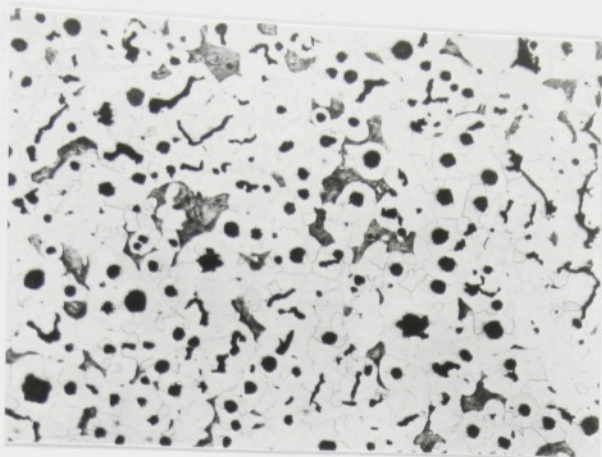
Tab.15 Mikrostruktura vzorků odebraných z jednotlivých taveb



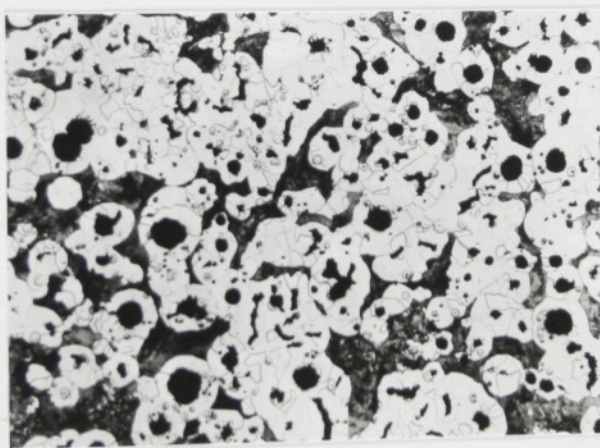
Obr. 34 Mikrostruktura vzorku z tavby č. 1, zvětšeno 100x, leptadlo NITAL
č. sn. TU 875



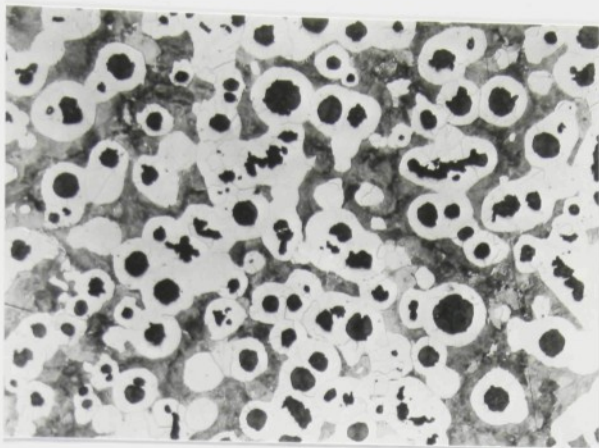
Obr. 35 Mikrostruktura vzorku z tavby č. 2, zvětšeno 100x, leptadlo NITAL
č. sn. TU 880



Obr. 36 Mikrostruktura vzorku z tavby č. 3, zvětšeno 100x, leptadlo NITAL
č. sn. TU 881



Obr. 37 Mikrostruktura vzorku z tavby č. 4, zvětšeno 100x, leptadlo NITAL
č. sn. TU 883

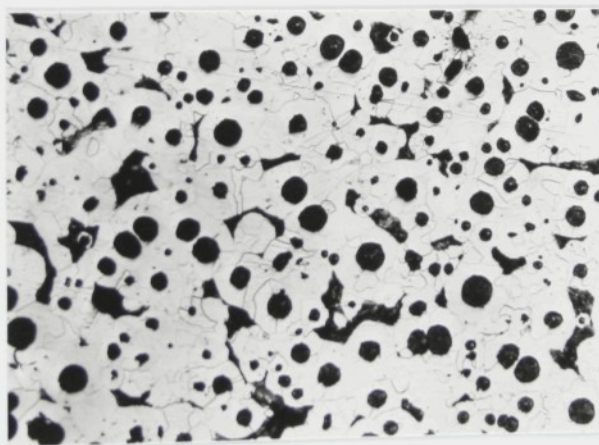


Obr 38

Mikrostruktura vzorku z tavby č. 5,

zvětšeno 100x, leptadlo NITAL

č. sn. TU 879

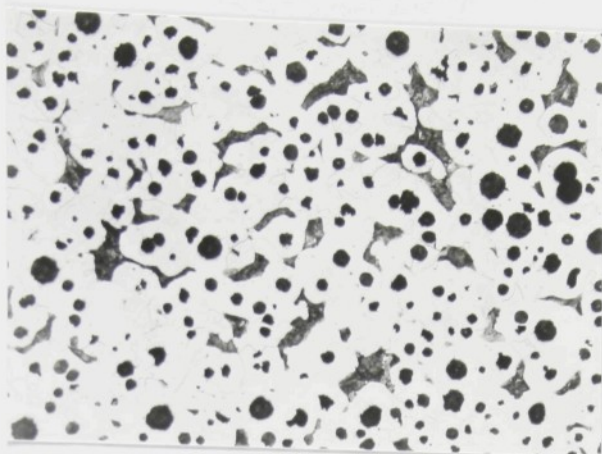


Obr. 39

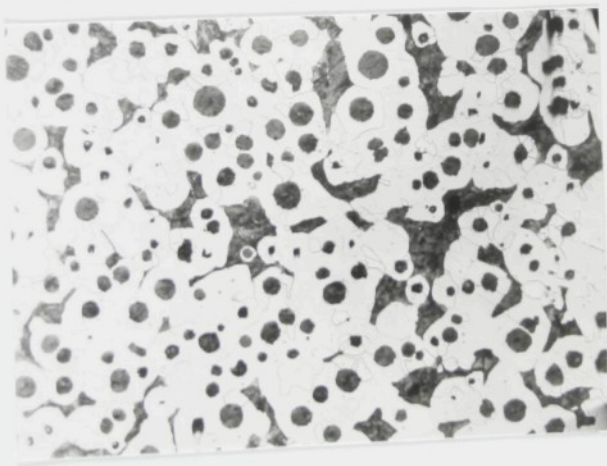
Mikrostruktura vzorku z tavby č. 6,

zvětšeno 100x, leptadlo NITAL

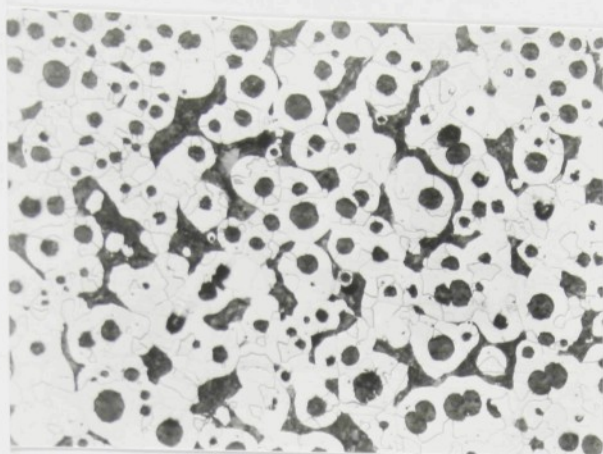
č. sn. TU 876



Obr. 40 Mikrostruktura vzorku z tavby č. 7, zvětšeno 100x, leptadlo NITAL
č. sn. TU 877



Obr. 41 Mikrostruktura vzorku z tavby č. 8, zvětšeno 100x, leptadlo NITAL
č. sn. TU 882



Obr. 42

Mikrostruktura vzorku z tavby č. 9,

zvětšeno 100x, leptadlo NITAL

č. sn. TU 878

Příloha 2

Popis a výsledky experimentálních prací v provozních podmínkách
– technologie tavení v 2t EIP a modifikace čistým Mg v konvertoru
GF

Vstupní složky	Výstupní složky					
	Si	Al	Fe	Mn	P	S
1. Vstupní složky	0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1
2. Vstupní složky	0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1
3. Vstupní složky	0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1
4. Vstupní složky	0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1
5. Vstupní složky	0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1

Vstupní složky					Výstupní složky	
Si	Al	Fe	Mn	P	Si	Al
0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1
0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1
0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1
0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1

Vstupní složky									
Si	Al	Fe	Mn	P	S	Si	Al	Fe	Mn
0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,12	0,1
0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,12	0,1
0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,12	0,1
0,1	0,1	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,12	0,1

Postup tavení, modifikace a grafitizačního očkování

Vsázka byla natavena v 2t elektrické indukční peci a ohřata na teplotu přibližně 520°C. Modifikace čistým hořčíkem byla realizována technologií konvertoru GF. Při přelévání taveniny z konvertoru do pánve byla tavenina očkována přísadkou FeSi75 do proudy taveniny. Aktivita kyslíku byly měřeny v pánvi po vylití z konvertoru GF a očkování.

Vsázkový materiál

vsázkové suroviny	chemické složení [%]					
	C	Si	S	Mn	Cu	Al
surové železo	4,5	0,7	0,02			
litinový vratný materiál	3,5	2,3	0,006	0,1	0,05	0,008
ocelové plechy	0,1	0,1		0,3		
FeSi75		75				
nauhličovadlo ODRAX	99					

Tab. 16. Chemické složení vsázkových surovin

Tavba	Hmotnost ve vsázce [kg]					Hmotnost v modifikační pánvi na 1000 kg taveniny [kg]	
	Surové železo	Vratný materiál	Ocelové plechy	FeSi75	Nauhličovadlo ODRAX	Mg	FeSi75
1	1950	770	310	20	-	1,7	3
2	-	1600	4000	10	35	1,2	3

Tab. 17. Hmotnostní složení vsázky, modifikátoru a očkovadla

Výsledek experimentu

Tavba	Chemické složení [%]								
	C	Si	Mn	Mg	P	S	Al	Cr	Cu
1	3,47	2,52	0,10	0,044	0,037	0,006	0,008	0,011	0,05
2	3,50	2,46	0,27	0,050	0,040	0,002	0,009	0,020	0,41

Tab. 18. Chemické složení taveniny po modifikaci a grafitizačním očkování

Tavba	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm]
1	1440	-211	0,37
	1359	-198	0,21
	1359	-190	0,23
	1348	-206	0,16
	1334	-205	0,13
	1329	-193	0,15
2	1402	-209	0,31
	1363	-204	0,20
	1333	-177	0,20

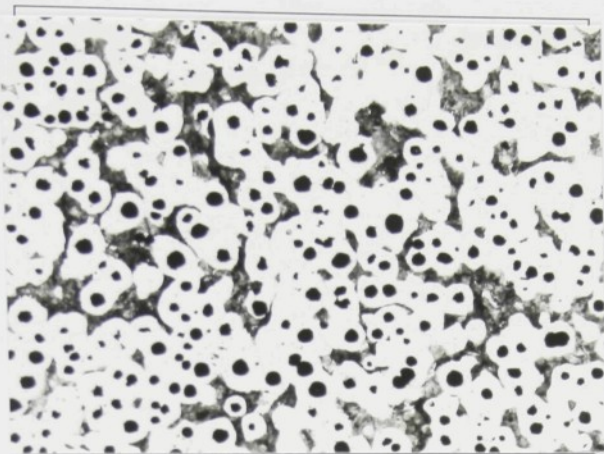
Tab. 19. Aktivita kyslíku v tavenině po modifikaci a grafitizačním očkování

Tavba	R _m [MPa]	R _{p0,2} [MPa]	A[%]
1	481	350	24
2	600	370	3

Tab. 20. Mechanické vlastnosti výsledné litiny

Tavba	Mikrostruktura podle ČSN 420461
1	VI6-P20
2	VI6-P70

Tab. 21. Hodnocení mikrostruktury podle ČSN 420461

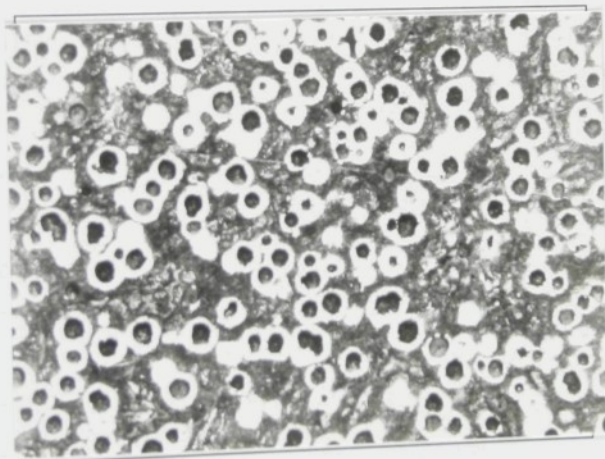


Obr. 43

Mikrostruktura vzorku z tavby č. 1,

zvětšeno 100x, leptadlo NITAL

č. sn. TU 369



Obr. 44

Mikrostruktura vzorku z tavby č. 2,

zvětšeno 100x, leptadlo NITAL

č. sn. TU 382

příloha 3

Popis a výsledky experimentálních prací v provozních podmínkách
– technologie tavení v 2t EIP a modifikace metodou Tundish
předslitinou FeSiMg

Postup tavení, modifikace a grafitizačního očkovaní

Litina byla natavena v elektrické 2t peci INDUCTOTHERM s kyselou vyzdívkou a ohřáta na teplotu přibližně 1550°C.

Pro modifikaci byla použita pánev 500 kg TUNDISH, litina byla očkována v lici pánvi přidavkem 1% FeSi75.

Vsázkový materiál

Vsázkové suroviny	Chemické složení [%]				
	C	Si	Mn	P	S
ocel - paketoaná	0,05	0,03	0,17	0,01	0,01
surové železo [PigNod]	4,75	0,5	0,08	0,05	0,01
RANCO 9904	99,3				0,04
vratný materiál	3,65	2,6	0,14	0,02	0,01

Tab. 22. Chemické složení vsázkového materiálu

	Si	Mg
FeSi75	75	
FeSiMg	45	5-7

Tab. 23. Chemické složení očkavadla a modifikátoru

Hmotnost ve vsázce [kg]				Hmotnost v modifikační pánvi na 500 kg taveniny [kg]	
Surové železo	Vratný materiál	Ocel paketoaná	RANCO 9904	FeSiMg	FeSi75
600	850	550	16	7	5

Tab. 24. Hmotnostní složení vsázky, modifikátoru a očkavadla

Výsledky experimentu

Tavba	Chemické složení [%]					
	C	Si	Mn	Mg	P	S
1	3,97	2,54	0,16	0,054	0,05	0,03
2	3,72	2,55	0,12	0,04	0,04	0,015
3	4,004	2,562	0,117	0,034	0,032	0,015
4	3,894	2,554	0,118	0,030	0,032	0,019
5	3,784	2,557	0,117	0,030	0,031	0,014
6	3,74	2,58	0,104	0,05	0,035	0,009

Tab. 25. Chemické složení taveniny po modifikaci a grafitizačním očkování

Tavba	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm]
1	1380,9	-185,75	0,33
	1364,9	-208,1	0,19
2	1391,9	-212,6	0,25
3	1403,9	-215,25	0,29
	1406,0	-203,16	0,35
	1391,5	-205,01	0,28
4	1441,4	-201,74	0,54
	1439,1	-199,14	0,55
	1430,6	-184,93	0,60
5	1417,1	-210,75	0,36
	1409,3	-195,94	0,40
	1394,7	-205,41	0,29
6	1379,32	-192,1	0,29
	1379,38	-216,4	0,21

Tab. 26. Aktivita kyslíku v tavenině po modifikaci a grafitizačním očkování

Příloha 4

Výsledky provozních a laboratorních měření aktivity kyslíku u nemodifikovaných litin

Aktivity kyslíku byla experimentálně měřeny v laboratorních i provozních podmínkách u technologie tavení v elektrické obloukové peci a u tavení v bezvyzdivkové kuplovně GHW. V průběhu experimentů nebyla zjištěna odlišnost aktivit kyslíku u obou technologií, ani u litin očkovaných a neočkovaných. Tato práce se zabývá především modifikovanými litinami, proto nebudou tyto experimenty podrobně popisovány. Přehled výsledných hodnot a_O v nemodifikované tavenině je uveden v tab. 27. V tab. 27 jsou ke každé hodnotě aktivity kyslíku uvedeny pouze hodnoty teploty taveniny, obsahu C a Si, které byly použity pro stanovení vztahu mezi těmito parametry. Hodnota je EMN je uvedena pro umožnění případného vyhodnocení pomocí jiné rovnice pro výpočet aktivity kyslíku.

T [°C]	EMN [mV]	a_O [ppm]	C [%]	Si [%]
1517	-178	1,74	3,87	1,34
1510	-184	1,5	3,87	1,34
1509	-176	1,64	3,87	1,34
1510	-170	1,79	3,87	1,34
1510	-170	1,78	3,87	1,34
1506	-174	1,63	3,87	1,34
1504	-161	1,88	3,87	1,34
1497	-174	1,48	3,87	1,34
1451	-159	1,09	3,72	1,95
1461	-164	1,13	3,72	1,95
1510	-171	1,77	3,72	1,95
1512	-172	1,78	3,72	1,95
1513	-176	1,71	3,72	1,95
1528	-172	2,1	3,72	1,95
1530	-169	2,25	3,72	1,95
1507	-146	2,36	3,225	1,736
1516	-149	2,51	3,225	1,736
1499	-144	2,25	3,225	1,736
1516	-162	2,12	3,225	1,736
1518	-173	1,87	3,225	1,736
1513	-176	1,72	3,225	1,736
1473	-151	1,54	3,225	1,736

1471	-142	1,7	3,225	1,736
1473	-136	1,89	3,225	1,736
1403	-134	0,88	3,015	1,789
1397	-124	0,94	3,015	1,789
1394	-135	0,78	3,015	1,789
1397	-141	0,74	3,015	1,789
1386	-133	0,72	3,015	1,789
1382	-125	0,77	3,015	1,789
1412	-133	0,99	3,092	1,756
1413	-108	1,41	3,092	1,756
1407	-135	0,9	3,092	1,756
1403	-130	0,92	3,092	1,756
1403	-127	0,97	3,092	1,756
1406	-156	0,67	3,092	1,756
1405	-146	0,76	3,092	1,756
1401	-141	0,78	3,092	1,756
1394	-132	0,81	3,092	1,756
1383	-140	0,63	3,086	1,949
1383	-148	0,57	3,086	1,949
1379	-149	0,53	3,086	1,949
1372	-134	0,6	3,086	1,949
1361	-141	0,48	3,086	1,949
1482	-147	1,79	3,43	2,13
1472	-166	1,24	3,43	2,13
1474	-153	1,51	3,43	2,13
1436	-154	0,98	3,54	2,36
1426	-137	1,1	3,54	2,36
1424	-156	0,83	3,54	2,36
1523	-163	2,25	3,57	2,2
1530	-174	2,1	3,57	2,2
1528	-173	2,08	3,57	2,2
1513	-180	1,63	3,67	1,97
1512	-175	1,71	3,67	1,97
1510	-174	1,71	3,67	1,97

1514	-177	1,71	3,87	1,34
1520	-167	2,08	3,87	1,34
1517	-178	1,74	3,87	1,34
1510	-184	1,5	3,87	1,34
1509	-176	1,64	3,87	1,34
1510	-170	1,79	3,87	1,34
1510	-171	1,77	3,87	1,34
1506	-174	1,63	3,87	1,34
1505	-163	1,87	3,87	1,34
1508	-156	2,1	3,87	1,34
1497	-174	1,48	3,87	1,34
1540	-175	2,29	3,9	1,32
1539	-176	2,24	3,9	1,32
1538	-170	2,39	3,76	1,35
1513	-176	1,71	3,67	1,97
1512	-172	1,78	3,67	1,97
1510	-171	1,77	3,67	1,97
1523	-163	2,25	3,57	2,2
1530	-174	2,1	3,57	2,2
1528	-173	2,08	3,57	2,2
1460	-151	1,33	3,57	2,2
1451	-143	1,34	3,57	2,2
1527	-172	2,09	3,57	2,2
1527	-153	2,68	3,57	2,2
1538	-170	2,39	3,76	1,35
1538	-169	2,439	3,81	1,36

Tab. 27. Aktivita kyslíku v nemodifikované litině a chemické složení taveniny

Použitá zařízení

Zkušební tavby byly prováděny v laboratořích TU v Liberci. Pro natavení vsázky byla použita středofrekvenční indukční pec VEM pro 20 kg taveniny, vyzděná kyselou vyzdívkou SURACIT. Modifikace byla prováděna metodou SANDWICH v zakryté pánvi. Modifikační pánev pro 20kg taveniny byla vyzděna kyselou vyzdívkou ACYKUP.

Odběr zkušebních vzorků

Vzorky pro stanovení chemického složení byly odebírány po modifikaci a grafitizačním očkování. Současně s odebíráním vzorků byla změřena aktivita kyslíku. Aktivita kyslíku byla měřena ještě jednou či vícekrát aby byly získány hodnoty aktivity kyslíku pro různé teploty taveniny.

Chemické složení materiálu bylo zjišťováno kvantometricky ve slévárně FEREX – ŽSO spol. s r. o. v Liberci.

Pro hodnocení mikrostruktury byly odlity tyče $\varnothing 30 \times 150\text{mm}$, vlastní vzorky pro vyhodnocení mikrostruktury byly odřezány ve vzdálenosti cca 15mm od čela tyčky. Hodnocení mikrostruktury bylo prováděno s použitím metalografického mikroskopu NEOPHOT 21. Mikrostruktura byla vyhodnocena podle ČSN 42 0461.

Zkušební tyče pro hodnocení mechanických vlastností podle ČSN 420316 byly vyrobeny z bloků Y2 odlitých v průběhu taveb. Pro hodnocení mechanických vlastností byl použit trhací stroj EPZ 100 v laboratořích TU v Liberci.

Vsázkový materiál

Chemické složení [%]				
Si	Mg	KVZ	Ca	Al
44-48	5-6	5-7	1,8-2,3	Max.1

Tab. 28. Chemické složení modifikátoru Compactmag

Chemické složení ostatních použitých materiálů jsou uvedeny v příloze 1, tab. 8 a 10

Hmotnost ve vsázce [kg]		Hmotnost v modifikační pánvi na 20 kg taveniny [kg]		
SOREL	FeSi75	FeSi75	Superseed	Compactmag
20	0,25	0,156	0,08	0,33

Tab. 29. Hmotnostní složení vsázky, modifikátoru a očkovačla

Postup tavení, modifikace a grafitizačního očkování

Tavenina byla ohřáta v elektrické indukční peci na teplotu 1650°C (měřeno termočlánkem PtRh10 - Pt). Do vsázky byly přidávány okuje, jejich vliv se však neprojevil a lze jej zanedbat. Pro modifikaci byla použita technologie Sandwich. Na dno modifikační pánve byl vložen modifikátor, na něj vrstva FeSi75 a litinových třísek. Po přelítí taveniny do modifikační pánve a ukončení modifikačního procesu byla tavenina dodatečně očkována grafitizačním očkovadlem Superseed.

Výsledky experimentu

Tavba	Chemické složení [%]					
	C	Si	Mn	Mg	P	S
1	4,046	2,523	0,043	0,050	0,019	0,009
2	3,819	2,611	0,050	0,043	0,020	0,009
3	3,754	2,743	0,052	0,045	0,022	0,009
4	3,793	2,721	0,048	0,043	0,020	0,009
5	3,815	2,769	0,042	0,045	0,022	0,009
6	3,741	2,732	0,048	0,045	0,022	0,009
7	3,679	2,749	0,041	0,038	0,023	0,010
8	3,831	2,199	0,042	0,022	0,021	0,008
9	3,831	2,386	0,039	0,023	0,020	0,006
10	3,924	2,390	0,043	0,039	0,021	0,006
11	3,980	2,285	0,044	0,044	0,021	0,005
12	4,054	2,384	0,042	0,047	0,020	0,007
13	4,198	2,473	0,046	0,039	0,028	0,012
14	4,075	2,600	0,045	0,043	0,026	0,009
15	4,294	2,371	0,040	0,044	0,025	0,011
16	4,228	2,397	0,041	0,043	0,025	0,011
17	3,938	2,645	0,048	0,039	0,020	0,009
18	4,065	2,403	0,041	0,048	0,027	0,009

Tab. 30. Chemické složení taveniny po modifikaci a grafitizačním očkování

Tavba	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm]
1	1354	-283,0	0,057
2	1363	-273,7	0,073
3	1395	-262,8	0,132
4	1349	-296,6	0,041
5	1348	-273,4	0,061
6	1382	-268,2	0,105
7	1440	-215,6	0,442
8	1332	-252	0,066
9	1347	-175,5	0,245
10	1310	-228	0,069
11	1314	-258	0,047
12	1358	-212	0,168
13	1401	-264	0,141
14	1356	-261	0,082
15	1407	-246	0,195
16	1401	-227	0,235
17	1332	-287	0,040

Tab. 31. Aktivita kyslíku v tavenině po modifikaci a grafitizačním očkovaní

Příloha 6

Matice $\bar{X}$

Vektor $\bar{y}$

Výpočet vektoru $\bar{b}$

Výpočet kovarianční matice $\hat{C}_{(b)}$

pro lineární model obecného tvaru

$$\log a_o = b_0 + \frac{b_1}{t} + b_2 \cdot [\%Mg] + b_3 \cdot [\%C] + b_4 \cdot [\%Si]$$

» x=[1	0.000736594	0.012	3.981	2.889
1	0.000749625	0.012	3.981	2.889
1	0.000691181	0.014	3.912	2.652
1	0.000711541	0.014	3.912	2.652
1	0.000725689	0.014	3.912	2.652
1	0.000697642	0.017	4.036	2.93
1	0.000708717	0.017	4.036	1.93
1	0.000699692	0.017	4.024	2.829
1	0.000714235	0.017	4.024	2.829
1	0.000731048	0.017	4.024	2.829
1	0.000744602	0.017	4.024	2.829
1	0.000711845	0.026	3.946	2.765
1	0.000703235	0.028	3.934	2.78
1	0.00071736	0.028	3.934	2.78
1	0.000705816	0.033	3.772	3.2
1	0.00072812	0.033	3.772	3.2
1	0.000740741	0.042	3.942	2.74
1	0.000752615	0.042	3.942	2.74
1	0.000697447	0.042	3.902	2.948
1	0.000729767	0.042	3.902	2.948
1	0.000749064	0.042	3.902	2.948
1	0.000694444	0.044	3.47	2.52
1	0.000735835	0.044	3.47	2.52
1	0.000735835	0.044	3.47	2.52
1	0.00074184	0.044	3.47	2.52
1	0.000749625	0.044	3.47	2.52
1	0.000752445	0.044	3.47	2.52
1	0.000713267	0.05	3.5	2.46
1	0.000733676	0.05	3.5	2.46
1	0.000750188	0.05	3.5	2.46
1	0.000724165	0.054	3.97	2.54
1	0.000732601	0.054	3.97	2.54
1	0.000718391	0.04	3.72	2.55
1	0.000712251	0.034	4	2.56
1	0.000711238	0.034	4	2.56
1	0.000718649	0.034	4	2.56
1	0.00069377	0.03	3.89	2.55
1	0.000694879	0.03	3.89	2.55
1	0.000699007	0.03	3.89	2.55
1	0.000705667	0.03	3.78	2.56
1	0.000709723	0.03	3.78	2.56
1	0.000716846	0.03	3.78	2.56
1	0.000659196	0	3.87	1.34
1	0.000662252	0	3.87	1.34
1	0.000662691	0	3.87	1.34
1	0.000662252	0	3.87	1.34
1	0.000662252	0	3.87	1.34
1	0.000664011	0	3.87	1.34
1	0.000664894	0	3.87	1.34
1	0.000668003	0	3.87	1.34
1	0.00068918	0	3.72	1.95
1	0.000684463	0	3.72	1.95
1	0.000662252	0	3.72	1.95
1	0.000661376	0	3.72	1.95
1	0.000660939	0	3.72	1.95
1	0.00065445	0	3.72	1.95
1	0.000653595	0	3.72	1.95
1	0.00066357	0	3.225	1.736
1	0.000659631	0	3.225	1.736
1	0.000667111	0	3.225	1.736
1	0.000659631	0	3.225	1.736
1	0.000658762	0	3.225	1.736
1	0.000660939	0	3.225	1.736
1	0.000678887	0	3.225	1.736
1	0.00067981	0	3.225	1.736
1	0.000678887	0	3.225	1.736

1	0.00071582	0	3.015	1.789
1	0.00071736	0	3.015	1.789
1	0.00071582	0	3.015	1.789
1	0.000721501	0	3.015	1.789
1	0.000723589	0	3.015	1.789
1	0.000708215	0	3.015	1.789
1	0.000707714	0	3.092	1.756
1	0.000710732	0	3.092	1.756
1	0.000712758	0	3.092	1.756
1	0.000712758	0	3.092	1.756
1	0.000711238	0	3.092	1.756
1	0.000711744	0	3.092	1.756
1	0.000713776	0	3.092	1.756
1	0.00071736	0	3.092	1.756
1	0.000723066	0	3.086	1.949
1	0.000723066	0	3.086	1.949
1	0.000725163	0	3.086	1.949
1	0.000728863	0	3.086	1.949
1	0.000734754	0	3.086	1.949
1	0.000674764	0	3.43	2.13
1	0.000679348	0	3.43	2.13
1	0.000678426	0	3.43	2.13
1	0.000696379	0	3.54	2.36
1	0.000701262	0	3.54	2.36
1	0.000702247	0	3.54	2.36
1	0.000656599	0	3.57	2.2
1	0.000653595	0	3.57	2.2
1	0.00065445	0	3.57	2.2
1	0.000660939	0	3.67	1.97
1	0.000661376	0	3.67	1.97
1	0.000662252	0	3.67	1.97
1	0.000660502	0	3.87	1.34
1	0.000657895	0	3.87	1.34
1	0.000659196	0	3.87	1.34
1	0.000662252	0	3.87	1.34
1	0.000662691	0	3.87	1.34
1	0.000662252	0	3.87	1.34
1	0.000662252	0	3.87	1.34
1	0.000664011	0	3.87	1.34
1	0.000664452	0	3.87	1.34
1	0.00066313	0	3.87	1.34
1	0.000668003	0	3.87	1.34
1	0.000649351	0	3.9	1.32
1	0.000649773	0	3.9	1.32
1	0.000650195	0	3.76	1.35
1	0.000660939	0	3.67	1.97
1	0.000661376	0	3.67	1.97
1	0.000662252	0	3.67	1.97
1	0.000656599	0	3.57	2.2
1	0.000653595	0	3.57	2.2
1	0.00065445	0	3.57	2.2
1	0.000684932	0	3.57	2.2
1	0.00068918	0	3.57	2.2
1	0.000654879	0	3.57	2.2
1	0.000654879	0	3.57	2.2
1	0.000650195	0	3.76	1.35
1	0.000650195	0	3.81	1.36

1;

» y=[-0.533132379645891
-0.684029654543082
0.00432137378264258
-0.259637310505756
-0.428291168191312
-0.177178354696895
-0.321481620959886
-0.269217724333611
-0.39577394691553
-0.665546248849069
-0.795880017344075
-0.436518914605589
-0.421360790031928

-0.373659632624958
-0.667561540084395
-0.744727494896694
-0.886056647693163
-0.3767507096021
-0.723538195826756
-1.05060999335509
-0.325731614861512
-0.677780705266081
-0.634834475997917
-0.796409700521235
-0.871258861960613
-0.825056834878134
-0.514267560516969
-0.698713305014822
-0.688828876505931
-0.487470810555907
-0.712691382718311
-0.590290944119149
-0.539559812777629
-0.456738152041212
-0.54700608536329
-0.259721592254528
-0.224414196525041
-0.220689631694791
-0.443732905901493
-0.398789956900395
-0.527990696280311
0.2405492482826
0.176091259055681
0.214843848047698
0.252853030979893
0.250420002308894
0.212187604403958
0.27415784926368
0.170261715394957
0.0374264979406237
0.0530784434834197
0.247973266361807
0.250420002308894
0.232996110392154
0.322219294733919
0.352182518111362
0.372912002970107
0.399673721481038
0.352182518111362
0.326335860928751
0.271841606536499
0.235528446907549
0.187520720836463
0.230448921378274
0.276461804173244
-0.0555173278498314
-0.0268721464003014
-0.10790539730952
-0.130768280269024
-0.142667503568732
-0.113509274827518
-0.00436480540245009
0.14921911265538
-0.0457574905606751
-0.0362121726544447
-0.0132282657337552
-0.173925197299174
-0.119186407719209
-0.10790539730952
-0.0915149811213502
-0.200659450546418
-0.244125144327509
-0.275724130399211
-0.221848749616356

```

0.252853030979893
0.0934216851622351
0.178976947293169
-0.00877392430750515
0.0413926851582251
-0.0809219076239261
0.352182518111362
0.322219294733919
0.318063334962762
0.212187604403958
0.232996110392154
0.232996110392154
0.232996110392154
0.318063334962762
0.2405492482826
0.176091259055681
0.214843848047698
0.252853030979893
0.247973266361807
0.212187604403958
0.271841606536499
0.322219294733919
0.170261715394957
0.359835482339888
0.350248018334163
0.378397900948138
0.232996110392154
0.250420002308894
0.247973266361807
0.352182518111362
0.322219294733919
0.318063334962762
0.123851640967086
0.127104798364808
0.320146286111054
0.428134794028789
0.378397900948138
0.387211800313731
]
□
» b=inv(x'*x)*x'*y
b =
1.0e+003 *
0.00699801400271
-9.04305113533455
-0.00633810712837
-0.00018615097056
-0.00003209481502
» C=0.00388.*inv(x'*x)
C =
1.0e+004 *
Columns 1 through 4
0.00000582915199 -0.00682441317428 0.00000796572569 -0.00000039120083
-0.00682441317428 8.75616715421320 -0.00822796380163 0.00034671195227
0.00000796572569 -0.00822796380163 0.00003123770667 -0.00000052369752
-0.00000039120083 0.00034671195227 -0.00000052369752 0.00000004828588
0.00000010938069 -0.00019403329310 -0.00000034668986 -0.00000000856464
Column 5
0.000000010938069
-0.00019403329310
-0.00000034668986
-0.00000000856464
0.00000002883837
»

```

Příloha 7

Odchylky hodnot aktivity kyslíku $\bar{a}_O$ vypočtených podle modelu (64) od experimentálně stanovených hodnot aktivit kyslíku a_O

t [°C]	Mg [%]	C [%]	Si [%]	a _o [ppm]	$\hat{a}_o$ [ppm]	a _o - $\hat{a}_o$
1357,6	0,012	3,981	2,889	0,293	0,267184	0,025816
1334	0,012	3,981	2,889	0,207	0,203682	0,003318
1446,8	0,014	3,912	2,652	1,01	0,700597	0,309403
1405,4	0,014	3,912	2,652	0,55	0,458479	0,091521
1378	0,014	3,912	2,652	0,373	0,341475	0,031525
1433,4	0,017	4,036	2,93	0,665	0,544437	0,120563
1411	0,017	4,036	1,93	0,477	0,465714	0,011286
1429,2	0,017	4,024	2,829	0,538	0,528339	0,009661
1400,1	0,017	4,024	2,829	0,402	0,390288	0,011712
1367,9	0,017	4,024	2,829	0,216	0,274994	0,058994
1343	0,017	4,024	2,829	0,16	0,207366	0,047366
1404,8	0,026	3,946	2,765	0,366	0,373956	0,007956
1422	0,028	3,934	2,78	0,379	0,436339	0,057339
1394	0,028	3,934	2,78	0,26	0,325141	0,065141
1416,8	0,033	3,772	3,2	0,423	0,399563	0,023437
1373,4	0,033	3,772	3,2	0,215	0,251108	0,036108
1350	0,042	3,942	2,74	0,18	0,162943	0,017057
1328,7	0,042	3,942	2,74	0,13	0,127244	0,002756
1433,8	0,042	3,902	2,948	0,42	0,402104	0,017896
1370,3	0,042	3,902	2,948	0,189	0,205129	0,016129
1335	0,042	3,902	2,948	0,089	0,137247	0,048247
1440	0,044	3,47	2,52	0,472355	0,516865	0,04451
1359	0,044	3,47	2,52	0,21	0,218286	0,008286
1359	0,044	3,47	2,52	0,231828	0,218286	0,013542
1348	0,044	3,47	2,52	0,159805	0,192628	0,032823
1334	0,044	3,47	2,52	0,134506	0,163797	0,029291
1329	0,044	3,47	2,52	0,149604	0,154453	0,004849
1402	0,05	3,5	2,46	0,306008	0,3174	0,011392
1363	0,05	3,5	2,46	0,200118	0,207502	0,007383
1333	0,05	3,5	2,46	0,204725	0,147124	0,057601
1380,9	0,054	3,97	2,54	0,325484	0,193839	0,131645
1365	0,054	3,97	2,54	0,19378	0,162611	0,031169
1392	0,04	3,72	2,55	0,256867	0,298125	0,041257
1404	0,034	4	2,56	0,288696	0,327491	0,038796
1406	0,034	4	2,56	0,349351	0,334474	0,014876
1391,5	0,034	4	2,56	0,283788	0,286637	0,002849
1441,4	0,03	3,89	2,55	0,549893	0,535128	0,014765
1439,1	0,03	3,89	2,55	0,596466	0,522913	0,073553
1430,6	0,03	3,89	2,55	0,601604	0,479831	0,121773
1417,1	0,03	3,78	2,56	0,359971	0,4376	0,077629
1409	0,03	3,78	2,56	0,399218	0,402149	0,002931
1395	0,03	3,78	2,56	0,296489	0,346711	0,050221
1517	0	3,87	1,34	1,74	1,876694	0,136694
1510	0	3,87	1,34	1,5	1,760983	0,260983
1509	0	3,87	1,34	1,64	1,744961	0,104961
1510	0	3,87	1,34	1,79	1,760983	0,029017
1510	0	3,87	1,34	1,78	1,760983	0,019017
1506	0	3,87	1,34	1,63	1,697643	0,067643

1504	0	3,87	1,34	1,88	1,666711	0,213289
1497	0	3,87	1,34	1,48	1,562216	0,082216
1451	0	3,72	1,95	1,09	1,024444	0,065556
1461	0	3,72	1,95	1,13	1,130191	0,000191
1510	0	3,72	1,95	1,77	1,794881	0,024881
1512	0	3,72	1,95	1,78	1,827925	0,047925
1513	0	3,72	1,95	1,71	1,844642	0,134642
1528	0	3,72	1,95	2,1	2,111514	0,011514
1530	0	3,72	1,95	2,25	2,14947	0,10053
1507	0	3,225	1,736	2,36	2,195125	0,164875
1516	0	3,225	1,736	2,51	2,382805	0,127195
1499	0	3,225	1,736	2,25	2,039059	0,210941
1516	0	3,225	1,736	2,12	2,382805	0,262805
1518	0	3,225	1,736	1,87	2,426323	0,556323
1513	0	3,225	1,736	1,72	2,318778	0,598778
1473	0	3,225	1,736	1,54	1,595625	0,055625
1471	0	3,225	1,736	1,7	1,565246	0,134754
1473	0	3,225	1,736	1,89	1,595625	0,294375
1403	0	3,015	1,789	0,88	0,859174	0,020826
1397	0	3,015	1,789	0,94	0,80611	0,13389
1394	0	3,015	1,789	0,78	0,780659	0,000659
1397	0	3,015	1,789	0,74	0,80611	0,06611
1386	0	3,015	1,789	0,72	0,716164	0,003836
1382	0	3,015	1,789	0,77	0,685686	0,084314
1412	0	3,092	1,756	0,99	0,915925	0,074075
1413	0	3,092	1,756	1,41	0,925535	0,484465
1407	0	3,092	1,756	0,9	0,869156	0,030844
1403	0	3,092	1,756	0,92	0,833242	0,086758
1403	0	3,092	1,756	0,97	0,833242	0,136758
1406	0	3,092	1,756	0,67	0,860054	0,190054
1405	0	3,092	1,756	0,76	0,851035	0,091035
1401	0	3,092	1,756	0,78	0,815771	0,035771
1394	0	3,092	1,756	0,81	0,757097	0,052903
1383	0	3,086	1,949	0,63	0,664394	0,034394
1383	0	3,086	1,949	0,57	0,664394	0,094394
1379	0	3,086	1,949	0,53	0,635999	0,105999
1372	0	3,086	1,949	0,6	0,588836	0,011164
1361	0	3,086	1,949	0,48	0,520853	0,040853
1482	0	3,43	2,13	1,79	1,545963	0,244037
1472	0	3,43	2,13	1,24	1,405206	0,165206
1474	0	3,43	2,13	1,51	1,432441	0,077559
1436	0	3,54	2,36	0,98	0,924121	0,055879
1426	0	3,54	2,36	1,1	0,83476	0,26524
1424	0	3,54	2,36	0,83	0,817812	0,012188
1523	0	3,57	2,2	2,25	2,113902	0,136098
1530	0	3,57	2,2	2,1	2,250372	0,150372
1528	0	3,57	2,2	2,08	2,210635	0,130635
1513	0	3,67	1,97	1,63	1,88192	0,25192
1512	0	3,67	1,97	1,71	1,864866	0,154866
1510	0	3,67	1,97	1,71	1,831154	0,121154

1514	0	3,87	1,34	1,71	1,826332	0,116332
1520	0	3,87	1,34	2,08	1,928237	0,151763
1517	0	3,87	1,34	1,74	1,876694	0,136694
1510	0	3,87	1,34	1,5	1,760983	0,260983
1509	0	3,87	1,34	1,64	1,744961	0,104961
1510	0	3,87	1,34	1,79	1,760983	0,029017
1510	0	3,87	1,34	1,77	1,760983	0,009017
1506	0	3,87	1,34	1,63	1,697643	0,067643
1505	0	3,87	1,34	1,87	1,682116	0,187884
1508	0	3,87	1,34	2,1	1,729065	0,370935
1497	0	3,87	1,34	1,48	1,562216	0,082216
1540	0	3,9	1,32	2,29	2,277619	0,012381
1539	0	3,9	1,32	2,24	2,257694	0,017694
1538	0	3,76	1,35	2,39	2,371454	0,018546
1513	0	3,67	1,97	1,71	1,88192	0,17192
1512	0	3,67	1,97	1,78	1,864866	0,084866
1510	0	3,67	1,97	1,77	1,831154	0,061154
1523	0	3,57	2,2	2,25	2,113902	0,136098
1530	0	3,57	2,2	2,1	2,250372	0,150372
1528	0	3,57	2,2	2,08	2,210635	0,130635
1460	0	3,57	2,2	1,33	1,17175	0,15825
1451	0	3,57	2,2	1,34	1,072534	0,267466
1527	0	3,57	2,2	2,09	2,190992	0,100992
1527	0	3,57	2,2	2,68	2,190992	0,489008
1538	0	3,76	1,35	2,39	2,371454	0,018546
1538	0	3,81	1,36	2,439	2,319291	0,119709
			Ø	1,147674	1,145905	0,101036

Tab. 32 Odchylyky hodnot aktivity kyslíku $\bar{a}_O$ vypočtených podle modelu (64) od experimentálně stanovených hodnot aktivit kyslíku a_O

Příloha 8

Matice $\tilde{\mathbf{X}}$

Vektor $\tilde{\mathbf{y}}$

Výpočet vektoru $\tilde{\mathbf{b}}$

Výpočet kovarianční matice $\tilde{\mathbf{C}}_{(b)}$

pro lineární model obecného tvaru $\log a_0 = b_0 + \frac{b_1}{t} + b_2 \cdot [\%Mg] + b_3 \cdot [\%C]$

```

» x=[1      0.000736594      0.012      3.981
1      0.000749625      0.012      3.981
1      0.000691181      0.014      3.912
1      0.000711541      0.014      3.912
1      0.000725689      0.014      3.912
1      0.000697642      0.017      4.036
1      0.000708717      0.017      4.036
1      0.000699692      0.017      4.024
1      0.000714235      0.017      4.024
1      0.000731048      0.017      4.024
1      0.000744602      0.017      4.024
1      0.000711845      0.026      3.946
1      0.000703235      0.028      3.934
1      0.00071736 0.028      3.934
1      0.000705816      0.033      3.772
1      0.00072812 0.033      3.772
1      0.000740741      0.042      3.942
1      0.000752615      0.042      3.942
1      0.000697447      0.042      3.902
1      0.000729767      0.042      3.902
1      0.000749064      0.042      3.902
1      0.000694444      0.044      3.47
1      0.000735835      0.044      3.47
1      0.000735835      0.044      3.47
1      0.00074184 0.044      3.47
1      0.000749625      0.044      3.47
1      0.000752445      0.044      3.47
1      0.000713267      0.05      3.5
1      0.000733676      0.05      3.5
1      0.000750188      0.05      3.5
1      0.000724165      0.054      3.97
1      0.000732601      0.054      3.97
1      0.000718391      0.04      3.72
1      0.000712251      0.034      4
1      0.000711238      0.034      4
1      0.000718649      0.034      4
1      0.00069377 0.03      3.89
1      0.000694879      0.03      3.89
1      0.000699007      0.03      3.89
1      0.000705667      0.03      3.78
1      0.000709723      0.03      3.78
1      0.000716846      0.03      3.78
1      0.000659196      0      3.87
1      0.000662252      0      3.87
1      0.000662691      0      3.87
1      0.000662252      0      3.87

```

1	0.000664011	0	3.87
1	0.000664894	0	3.87
1	0.000668003	0	3.87
1	0.00068918 0	3.72	3.87
1	0.000684463	0	
1	0.000662252	0	3.72
1	0.000661376	0	3.72
1	0.000660939	0	3.72
1	0.00065445 0	3.72	3.72
1	0.000653595	0	3.72
1	0.00066357 0	3.225	
1	0.000659631	0	3.225
1	0.000667111	0	3.225
1	0.000659631	0	3.225
1	0.000658762	0	3.225
1	0.000660939	0	3.225
1	0.000678887	0	3.225
1	0.00067981 0	3.225	
1	0.000678887	0	3.225
1	0.000712758	0	3.015
1	0.00071582 0	3.015	
1	0.00071736 0	3.015	
1	0.00071582 0	3.015	
1	0.000721501	0	3.015
1	0.000723589	0	3.015
1	0.000708215	0	3.092
1	0.000707714	0	3.092
1	0.000710732	0	3.092
1	0.000712758	0	3.092
1	0.000712758	0	3.092
1	0.000711238	0	3.092
1	0.000711744	0	3.092
1	0.000713776	0	3.092
1	0.00071736 0	3.092	
1	0.000723066	0	3.086
1	0.000723066	0	3.086
1	0.000725163	0	3.086
1	0.000728863	0	3.086
1	0.000734754	0	3.086
1	0.000674764	0	3.43
1	0.000679348	0	3.43
1	0.000678426	0	3.43
1	0.000696379	0	3.54
1	0.000701262	0	3.54
1	0.000702247	0	3.57
1	0.000656599	0	3.57
1	0.000653595	3.57	
1	0.00065445 0	0	3.67
1	0.000660939	0	3.67
1	0.000661376	0	3.67
1	0.000662252	0	

1	0.000657895	0	3.87
1	0.000659196	0	3.87
1	0.000662252	0	3.87
1	0.000662691	0	3.87
1	0.000662252	0	3.87
1	0.000662252	0	3.87
1	0.000664011	0	3.87
1	0.000664452	0	3.87
1	0.00066313 0	3.87	3.87
1	0.000668003	0	3.87
1	0.000649351	0	3.9
1	0.000649773	0	3.9
1	0.000650195	0	3.76
1	0.000660939	0	3.67
1	0.000661376	0	3.67
1	0.000662252	0	3.67
1	0.000656599	0	3.57
1	0.000653595	0	3.57
1	0.00065445 0	3.57	
1	0.000684932	0	3.57
1	0.00068918 0	3.57	
1	0.000654879	0	3.57
1	0.000654879	0	3.57
1	0.000650195	0	3.76
1	0.000650195	0	3.81

1;

□
» y=[-0.533132379645891

-0.684029654543082

0.00432137378264258

-0.259637310505756

-0.428291168191312

-0.177178354696895

-0.321481620959886

-0.269217724333611

-0.39577394691553

-0.665546248849069

-0.795880017344075

-0.436518914605589

-0.421360790031928

-0.585026652029182

-0.373659632624958

-0.667561540084395

-0.744727494896694

-0.886056647693163

-0.3767507096021

-0.723538195826756

-1.05060999335509

-0.325731614861512

-0.677780705266081

-0.634834475997917

-0.796409700521235

-0.825056834878134
-0.514267560516969
-0.698713305014822
-0.688828876505931
-0.487470810555907
-0.712691382718311
-0.590290944119149
-0.539559812777629
-0.456738152041212
-0.54700608536329
-0.259721592254528
-0.224414196525041
-0.220689631694791
-0.443732905901493
-0.398789956900395
-0.527990696280311
0.2405492482826
0.176091259055681
0.214843848047698
0.252853030979893
0.250420002308894
0.212187604403958
0.27415784926368
0.170261715394957
0.0374264979406237
0.0530784434834197
0.247973266361807
0.250420002308894
0.232996110392154
0.322219294733919
0.352182518111362
0.372912002970107
0.399673721481038
0.352182518111362
0.326335860928751
0.271841606536499
0.235528446907549
0.187520720836463
0.230448921378274
0.276461804173244
-0.0555173278498314
-0.0268721464003014
-0.10790539730952
-0.130768280269024
-0.142667503568732
-0.113509274827518
-0.00436480540245009
0.14921911265538
-0.0457574905606751
-0.0362121726544447
-0.0132282657337552

-0.119186407719209
 -0.10790539730952
 -0.0915149811213502
 -0.200659450546418
 -0.244125144327509
 -0.275724130399211
 -0.221848749616356
 -0.318758762624413
 0.252853030979893
 0.0934216851622351
 0.178976947293169
 -0.00877392430750515
 0.0413926851582251
 -0.0809219076239261
 0.352182518111362
 0.322219294733919
 0.318063334962762
 0.212187604403958
 0.232996110392154
 0.232996110392154
 0.232996110392154
 0.318063334962762
 0.2405492482826
 0.176091259055681
 0.214843848047698
 0.252853030979893
 0.247973266361807
 0.212187604403958
 0.271841606536499
 0.322219294733919
 0.170261715394957
 0.359835482339888
 0.350248018334163
 0.378397900948138
 0.232996110392154
 0.250420002308894
 0.247973266361807
 0.352182518111362
 0.322219294733919
 0.318063334962762
 0.123851640967086
 0.127104798364808
 0.320146286111054
 0.428134794028789
 0.378397900948138
 0.387211800313731

1;

□

» b=inv(x'*x)*x'*y

b =

1.0e+003 *

0.00711974603445

```

-0.00672394542189
-0.00019568273289
» C=0.00397.*inv(x'*x)
C =
1.0e+004 *
    0.00000553987234   -0.00622969398735    0.00000949595495   -0.00000036703686
   -0.00622969398735    7.62347668325014   -0.01080556069402    0.00029579208267
    0.00000949595495   -0.01080556069402    0.00002769777058   -0.00000064119604
   -0.00000036703686    0.00029579208267   -0.00000064119604    0.00000004680332
»

```

Příloha 9

Matice normovaných proměnných $\bar{z}$

Vlastní vektory $\bar{v}_k$ matice $\bar{z}$

Vlastní čísla l_k matice $\bar{z}$

-0.486476948689654	0.615511383964132	0.172912339500696	0.923118188697416	1.12197948807727
-0.928709571967964	1.07267258367168	0.172912339500696	0.923118188697416	1.12197948807727
-0.270258708321082	0.166395257396705	0.348659307517797	1.31113014215444	1.66109014728666
-0.648640874391013	0.524262191076572	0.348659307517797	1.31113014215444	-0.278156828286668
-0.511598055300113	0.232640828794464	0.348659307517797	1.2735805982715	1.46522620275375
-0.843445135898429	0.702544560060112	0.348659307517797	1.2735805982715	1.46522620275375
-1.55082363532373	1.24580794368852	0.348659307517797	1.2735805982715	1.46522620275375
-1.89257593873535	1.68377047031871	0.348659307517797	1.2735805982715	1.34111439631706
-0.95028380650008	0.62533123207401	0.875900211569099	1.02950856303241	1.37020310095066
-0.910537207838294	0.347115092859023	0.993064856913833	0.99195901914947	1.37020310095066
-1.33969064960004	0.803534002235502	0.993064856913833	0.99195901914947	2.18468683069145
-0.785458491804261	0.430514539052867	1.28597647027567	0.485040176729807	2.18468683069145
-1.55610799431734	1.15121052962703	1.28597647027567	0.485040176729807	1.29263322192773
-1.75844728998783	1.55901596842247	1.81321737432697	1.01699204840476	1.29263322192773
-2.12903093801575	1.94271161140256	1.81321737432697	1.01699204840476	1.29263322192773
-0.793563702672934	0.160106396584501	1.81321737432697	0.891826902128302	1.69599659284698
-1.70288615670865	1.20443568780124	1.81321737432697	0.891826902128302	1.69599659284698
-2.56051147881056	1.82794902788739	1.81321737432697	0.891826902128302	1.69599659284698
-0.659784918042461	0.063075825148841	1.9303820196717	-0.459956677657462	0.865998887301594
-1.58290399108865	1.40050575456566	1.9303820196717	-0.459956677657462	0.865998887301594
-1.47029332276595	1.40050575456566	1.9303820196717	-0.459956677657462	0.865998887301594
-1.89396483777482	1.59452790060701	1.9303820196717	-0.459956677657462	0.865998887301594
-2.09022919524496	1.84609293744649	1.9303820196717	-0.459956677657462	0.865998887301594
-1.969081396328	1.93722205430655	1.9303820196717	-0.459956677657462	0.865998887301594
-1.15415099406143	0.671268322770787	2.28187595570591	-0.366082817950118	0.749644068767194
-1.63779202404536	1.3307286978422	2.28187595570591	-0.366082817950118	0.749644068767194
-1.61187375090841	1.8642640696756	2.28187595570591	-0.366082817950118	0.749644068767194
-1.08388638705369	1.02342844808466	2.51620524639537	1.10460765079828	0.90478382681306
-1.67444438442437	1.29599352564908	2.51620524639537	1.10460765079828	0.90478382681306
-1.35349431665462	0.836837968221407	1.69605272898224	0.322325486570411	0.924176296568793
-1.22047060998567	0.638437418715622	1.34455879294804	1.19848151050563	0.943568766324527
-1.00330130953587	0.605699916947953	1.34455879294804	1.19848151050563	0.943568766324527
-1.2399571723428	0.845178918380292	1.34455879294804	1.19848151050563	0.943568766324527
-0.486697946533198	0.0412812205916416	1.11022950225857	0.854277358245364	0.924176296568793

-0.96199841620026	0.425686395478733	1.11022950225857	0.510073205985099	0.943568766324527
-0.851353511228492	0.55676792353226	1.11022950225857	0.510073205985099	0.943568766324527
-1.19013486310249	0.786917829958661	1.11022950225857	0.510073205985099	0.943568766324527
0.825078073276905	-1.07588980799621	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.656060737662729	-0.977147453286465	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.757675128960659	-0.962966619044802	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.857340211677646	-0.977147453286465	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.850960490119819	-0.977147453286465	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.750710108351243	-0.920311121624663	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.913204250647171	-0.891779585451349	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.640774906547001	-0.791318845859143	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.292463474571938	-0.107034528841614	-0.647240177912442	0.322325486570411	-0.239371888775201
0.333504936841394	-0.259457470628842	-0.647240177912442	0.322325486570411	-0.239371888775201
0.844544826279107	-0.977147453286465	-0.647240177912442	0.322325486570411	-0.239371888775201
0.850960490119819	-1.00545284861804	-0.647240177912442	0.322325486570411	-0.239371888775201
0.805272751127071	-1.01957748409414	-0.647240177912442	0.322325486570411	-0.239371888775201
1.03922768942601	-1.22922848710325	-0.647240177912442	0.322325486570411	-0.239371888775201
1.11779520669435	-1.2568713600926	-0.647240177912442	0.322325486570411	-0.239371888775201
1.17215064566321	-0.934548490703846	-0.647240177912442	-1.22659319860078	-0.654370741547893
1.242323339559574	-1.06183958601998	-0.647240177912442	-1.22659319860078	-0.654370741547893
1.11779520669435	-0.82011765503606	-0.647240177912442	-1.22659319860078	-0.654370741547893
1.05002186806042	-1.06183958601998	-0.647240177912442	-1.22659319860078	-0.654370741547893
0.907130757212468	-1.08992151848103	-0.647240177912442	-1.22659319860078	-0.654370741547893
0.811912870929812	-1.01957748409414	-0.647240177912442	-1.22659319860078	-0.654370741547893
0.686030291489348	-0.439633184301566	-0.647240177912442	-1.22659319860078	-0.654370741547893
0.798593686117517	-0.409808040671853	-0.647240177912442	-1.22659319860078	-0.654370741547893
0.919245523806017	-0.439633184301566	-0.647240177912442	-1.22659319860078	-0.654370741547893
0.0487525244585499	0.654841170492294	-0.647240177912442	-1.88371021655219	-0.551590651842507
0.123863962231454	0.753756850497079	-0.647240177912442	-1.88371021655219	-0.551590651842507
-0.0886158921527013	0.803534002235502	-0.647240177912442	-1.88371021655219	-0.551590651842507
-0.148565381868716	0.753756850497079	-0.647240177912442	-1.88371021655219	-0.551590651842507
-0.179766712256398	0.937326558230831	-0.647240177912442	-1.88371021655219	-0.551590651842507
-0.103309996926369	1.00480370116046	-0.647240177912442	-1.88371021655219	-0.551590651842507
0.182881174106066	0.508043856434198	-0.647240177912442	-1.64276730997001	-0.615585802036426
0.58559843126307	0.491848477679499	-0.647240177912442	-1.64276730997001	-0.615585802036426

0.159640013972366	-0.64740177912442	-0.64740177912442	-1.64276730997001	-0.615585802036426
-0.261728501246815	-0.647240177912442	-0.647240177912442	-1.64276730997001	-0.615585802036426
-0.118196186936163	0.622057017475287	-0.647240177912442	-1.64276730997001	-0.615585802036426
-0.0886158921527013	0.687718925659242	-0.647240177912442	-1.64276730997001	-0.615585802036426
-0.045638062608892	0.803534002235502	-0.647240177912442	-1.64276730997001	-0.615585802036426
-0.331829233641317	0.987897822617352	-0.647240177912442	-1.66154208191148	-0.241311135750775
-0.445802006320264	0.987897822617352	-0.647240177912442	-1.66154208191148	-0.241311135750775
-0.528658708771016	1.05566845103381	-0.647240177912442	-1.66154208191148	-0.241311135750775
-0.387390366020502	1.17521791417151	-0.647240177912442	-1.66154208191148	-0.241311135750775
-0.641501181288015	1.36556595724234	-0.647240177912442	-1.66154208191148	-0.241311135750775
0.857340211677646	-0.572850146688129	-0.647240177912442	-0.585121823333922	0.109692566827997
0.439290228942075	-0.424730743309953	-0.647240177912442	-0.585121823333922	0.109692566827997
0.663627392120335	-0.454515404884778	-0.647240177912442	-0.585121823333922	0.109692566827997
0.171319883741965	0.125580287959716	-0.647240177912442	-0.240917671673658	0.555719371209861
0.302863339726063	0.283375565743133	-0.647240177912442	-0.240917671673658	0.555719371209861
-0.017861628997266	0.315200568397204	-0.647240177912442	-0.240917671673658	0.555719371209861
1.11779520669435	-1.15980367476953	-0.647240177912442	-0.147043811966314	0.24543985511813
1.03922768942601	-1.2568713600926	-0.647240177912442	-0.147043811966314	0.24543985511813
1.02833021564712	-1.22922848710325	-0.647240177912442	-0.147043811966314	0.24543985511813
0.750710108351243	-1.01957748409414	-0.647240177912442	0.165869053724835	-0.200586949263735
0.805272751127071	-1.00545284861804	-0.647240177912442	0.165869053724835	-0.200586949263735
0.805272751127071	-0.977147453286465	-0.647240177912442	0.165869053724835	-0.200586949263735
0.805272751127071	-1.0336834608708	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
1.02833021564712	-1.11792955111982	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.825078073276905	-1.07588980799621	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.656060737662729	-0.977147453286465	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.757675128960659	-0.96296661904802	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.857340211677646	-0.977147453286465	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.844544826279107	-0.977147453286465	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.750710108351243	-0.920311121624663	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.907130757212468	-0.906054832453676	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
1.03922768942601	-0.948766977330672	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
0.640774906547001	-0.791318845859143	-0.647240177912442	0.791694785107134	-1.42231254387493
1.13786228664781	-1.39400872998781	-0.647240177912442	0.885568644814479	-1.4610974833864
1.1127226935426	-1.38037519029063	-0.647240177912442	0.885568644814479	-1.4610974833864

Column 5

0
0
0
0
4.10724903674574

»