

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní



Milan Jelínek

**STUDIU M VLI VU AKTIVNÍHO KYSLÍKU NA  
JAKOST GRAFITICKÝCH LITIN**

Vedoucí diplomové práce : Diplomová práce Konečný, Ota

Rozsah práce s přílohy:

Počet stran: 61

Počet tabulek: 21

Počet obrázků: 49

Počet příloh:

Počet výkresů:

DT

29. květen 1997

---

1997

Technická univerzita v Liberci  
Fakulta strojní

Obor 23-07-8  
Strojírenská technologie

zaměření  
strojírenská metalurgie

Katedra strojírenské metalurgie

**STUDIUM VLIVU AKTIVNÍHO KYSLÍKU NA**  
**JAKOST GRAFITICKÝCH LITIN**

Milan Jelínek

KSM - 457

Vedoucí diplomové práce : Doc. Ing. Lubomír Konečný, CSc.

**Rozsah práce a příloh:**

Počet stran: 61

Počet tabulek: 21

Počet obrázků: 49

Počet příloh: -

Počet výkresů: -

DT

29. květen 1997

# TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra : Katedra strojírenské metalurgie

Školní rok 1996/97

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

pro

**Milana J E L Í N K A**

obor

Strojírenská technologie

Vedoucí katedry Vám ve smyslu zákona č.172/1990 Sb. o vysokých školách určuje tuto diplomovou práci :

Název tématu : **Studium vlivu aktivního kyslíku na jakost grafitických litin.**

### Zásady pro vypracování :

- 1.Studium působení plynů v železe a jeho slitinách (ocelích a litinách) .
- 2.Zhodnocení významu stanovení obsahu kyslíku a aktivního kyslíku u slitin železa na jejich výslednou jakost.
- 3.Měření aktivního kyslíku u vybraného druhu grafitické litiny
- 4.Zhodnocení výsledků měření a návrh využití v praxi.

V 60/97 S

KSM/s.  
GPA.



Rozsah grafických prací :

Rozsah průvodní zprávy : tabulky, grafy, schemata

Seznam odborné literatury : cca 50 stran

- [1] HUMMER, R.: Praktische Anwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Gusseseisen mit Kugelgraphit. Giesserei, 78, 1991, č.24, s.884-889
- [2] STRAPKO, J.: Využitie merania aktivity kyslíka v oceli pre hodnotenie taviaceho procesu. VŠDS Žilina, 1986
- [3] Informační zpravodaj ze slévárenství. VUT FS ÚMI Brno, SVÚM - Slévárenský výzkum Brno

Vedoucí diplomové práce :

Konzultant :

Doc.Ing.Lubomír Konečný, CSc

Zadání diplomové práce :

7. 10. 1996

Termín odevzdání diplomové práce :

30. 5. 1997



Prof. Ing. Jaroslav Exner, CSc

Vedoucí katedry

Prof. Ing. Jaroslav Exner, CSc

Děkan

12.12. 96

V Liberci dne 19



Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval  
samostatně s použitím uvedené literatury

V Liberci, dne 29.5.1997

*Milan Jelínek*

## Poděkování

Děkuji Doc. Ing. Lubomíru Konečnému, CSc. za cenné rady a pomoc při zpracování diplomové práce.

Dále děkuji p. Jaroslavu Vorlovi a p. Evě Pokorné za pomoc při zpracování vzorků.

Podpis *Milan Jelínek*

## Poděkování

Děkuji Doc. Ing. Lubomíru Konečnému, CSc. za cenné rady a pomoc při zpracování diplomové práce.

Dále děkuji p. Jaroslavu Vorlovi a p. Evě Pokorné za pomoc při zpracování vzorků.

Podpis

Podpis *Milan Zelinka*

# Obsah

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. ÚVOD .....                                                                                                           | 2  |
| 2. TEORETICKÁ ČÁST .....                                                                                                | 3  |
| 2.1 PŮSOBENÍ KYSLÍKU V ŽELEZE A JEHO SLITINÁCH .....                                                                    | 3  |
| 2.1.1 Kyslík v roztaveném železe .....                                                                                  | 3  |
| 2.1.1.1 Vliv prvků na rozpustnost a aktivitu kyslíku v roztaveném železe .....                                          | 3  |
| 2.1.2 Kyslík v oceli .....                                                                                              | 5  |
| 2.1.2.1 Tvorba bublin a bodlin v ocelových odlitcích .....                                                              | 6  |
| 2.1.2.2 Vliv kyslíku na tvorbu zapečení .....                                                                           | 7  |
| 2.1.2.3 Oxidické vměstky v oceli .....                                                                                  | 9  |
| 2.1.3 Chování kyslíku v litině .....                                                                                    | 9  |
| 2.1.3.1 Zdroje kyslíku v litině .....                                                                                   | 10 |
| 2.1.3.2 Oxidace povrchu taveniny při kontaktu s okolní atmosférou .....                                                 | 11 |
| 2.1.3.3 Role kyslíku při očkovaní .....                                                                                 | 12 |
| 2.1.4 Reakce kyslíku s modifikátorem .....                                                                              | 15 |
| 2.1.4.1 Modifikace litiny hořčíkem .....                                                                                | 15 |
| 2.1.4.2 Vzájemné působení kyslíku a modifikátoru na bázi kovů vzácných zemin (KVZ) .....                                | 21 |
| 2.2 ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ AKTIVITY A CELKOVÉHO OBSAHU KYSLÍKU .....                                                       | 23 |
| 2.2.1 Zařízení pro měření aktivity kyslíku .....                                                                        | 23 |
| 2.2.2 Zařízení pro měření celkového obsahu kyslíku a oxidického spektra .....                                           | 24 |
| 2.3 ZHODNOCENÍ VÝZNAMU STANOVENÍ OBSAHU KYSLÍKU A AKTIVNÍHO KYSLÍKU U SLITIN ŽELEZA NA JEJICH<br>VÝSLEDNOU JAKOST ..... | 25 |
| 2.3.1 Význam stanovení aktivity kyslíku při výrobě oceli .....                                                          | 25 |
| 2.3.2 Význam stanovení aktivity kyslíku při výrobě litiny .....                                                         | 25 |
| 2.3.3 Závěr z průzkumu literatury .....                                                                                 | 26 |
| 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....                                                                                            | 28 |
| 3.1 CÍLE MĚŘENÍ .....                                                                                                   | 28 |
| 3.2 VOLBA ZKUŠEBNÍCH ODLITKŮ .....                                                                                      | 28 |
| 3.3 METODIKA ZPRACOVÁNÍ VÝSTUPNÍHO SIGNÁLU SONDY .....                                                                  | 28 |
| 3.4 MĚŘENÍ AKTIVITY KYSLÍKU V TAVENINĚ PRO VÝROBU LKG .....                                                             | 29 |
| 3.4.1 Technologie výroby LKG v podniku TRANSPORTA Chrudim .....                                                         | 29 |
| 3.4.1.1 Použitá zařízení .....                                                                                          | 29 |
| 3.4.1.2 Vsázkové materiály .....                                                                                        | 29 |
| 3.4.1.3 Postup výroby LKG .....                                                                                         | 30 |
| 3.4.2 Měření aktivity kyslíku v pánvi po modifikaci hořčíkem a grafitizačním očkovaní .....                             | 30 |
| 3.4.2.1 Vedení tavby .....                                                                                              | 30 |
| 3.4.2.2 Naměřené hodnoty aktivity .....                                                                                 | 32 |
| 3.4.2.3 Mikrostruktura odebraných vzorků .....                                                                          | 37 |
| 3.4.3 Měření aktivity kyslíku v peci po modifikaci .....                                                                | 46 |
| 3.4.3.1 Vedení tavby .....                                                                                              | 46 |
| 3.4.3.2 Naměřené hodnoty aktivity kyslíku .....                                                                         | 47 |
| 3.4.3.3 Mikrostruktura vzorků .....                                                                                     | 49 |
| 4. DISKUSE VÝSLEDKŮ .....                                                                                               | 55 |
| 5. ZÁVĚR .....                                                                                                          | 59 |
| 6. SEZNAM LITERATURY .....                                                                                              | 60 |



**Použité symboly a zkratky**

- $a_o$  - aktivita kyslíku
- $e_o^x$  - interakční koeficient
- EIP - elektrická indukční pec
- EMN - elektromotorické napětí
- $f_o^x$  - aktivitní koeficient kyslíku v ternární soustavě Fe-O-X
- K - rovnovážná konstanta reakce
- LČG - litina s červíkovitým grafitem
- LKG - litina s kuličkovým grafitem
- LLG - litina s lupínkovým grafitem
- t - teplota [°C]
- T - teplota [K]
- $\Delta G_T^0$  - standartní změna volné entalpie při reakci při teplotě T
- $\varepsilon$  - šířka konfidenčního intervalu
- %(X) - obsah prvku X [%]

## 1. Úvod

Trendem vývoje materiálové struktury odlitků je v současnosti růst podílu odlitků z grafitických litin. Výroba odlitků z LLG se udržuje na přibližně stejné úrovni, ale v uplynulých patnácti letech došlo ke značnému rozšíření produkce tvárné litiny a to především na úkor ocelových odlitků. LKG má přibližně stejné mechanické vlastnosti jako litá ocel, přičemž její slévárenské vlastnosti jsou daleko příznivější.

Přestože je litina ve slévárenství velmi rozšířeným materiálem, nebyla doposud plně zvládnuta její provozní kontrola, která je nutná pro udržení vysoké kvality produkce.

Ke kontrole jakosti taveniny se dnes běžně používá stanovení chemického složení pomocí kvantometru, dále přístrojů pro stanovení obsahu C a Si, a pro kontrolu účinnosti očkovaní se provádí zákalková zkouška. Méně používanou metodou provozní kontroly vlastností taveniny litiny je termická analýza.

Na jakost taveniny má mimo chemické složení velký vliv také množství a druh vazby kyslíku v tavenině. Metody stanovování obsahu a vazby kyslíku v tavenině litiny jsou v současné době ve fázi výzkumu, a provozně zatím nejsou používány. Stanovování aktivity kyslíku se však v současné době běžně používá při výrobě oceli ke stanovení stupně dezoxidace a obsahu uhlíku. Měření aktivity je velmi rychlé (trvá cca 20 s) a vyhodnocení probíhá okamžitě na místě, kde bylo měření provedeno. Tato metoda kontroly jakosti taveniny by mohla být používána při výrobě LKG nebo LČG pro stanovení tendence ke tvoření kuličkového, respektive červíkovitého grafitu. Touto tematikou se zabývala například práce [1], kde je uvedeno, že měřením aktivity kyslíku lze rozlišit tvar grafitu.

LKG je v současnosti perspektivní materiál, který si zasluhuje patřičnou pozornost. Stále však chybí spolehlivá metoda, která by mohla určit tendenci ke tvorbě kuličkového grafitu. Tyto důvody vedly ke zpracování této diplomové práce.

*efb v kol DP - 2*



## 2. Teoretická část

### 2.1 Působení kyslíku v železe a jeho slitinách

#### 2.1.1 Kyslík v roztaveném železe

Kyslík nacházející se v plynné fázi nad roztaveným železem v molekulární formě je v roztaveném železe nejpravděpodobněji rozpuštěn atomárně.

V roztaveném železe předpokládáme těsnou vazbu mezi jedním atomem kyslíku a jedním atomem železa. Mimoto zde mohou existovat "komplexy" mezi FeO a sousedními atomy železa, v nichž se příslušné atomy pravděpodobně neustále mění, takže v každý časový okamžik každému atomu železa přísluší jiný atom kyslíku a naopak. Zjištěný pokles součinitele aktivity kyslíku s růstem okysličujícího potenciálu plynné fáze svědčí o zvětšování vazebných sil mezi kyslíkem a železem v tavenině, čímž se zvětšuje mocenství železa v oxidu. Zvyšováním teploty se zeslabují vazby mezi atomy železa a kyslíku. Tím se součinitel aktivity kyslíku opět začíná přibližovat jedné.

Maximální rozpustnost kyslíku v železe při teplotě tání železa je 0,21%. Zředěný roztok kyslíku v železe se řídí Henryho zákonem jen tehdy, je-li obsah kyslíku nižší než 0,06% [2]. Jiné prameny uvádí platnost Henryho zákona do obsahu kyslíku 0,1% [3,4].

Rozpustnost kyslíku v železe lze vyjádřit v závislosti na teplotním intervalu dvěma rovnicemi [3]:

$$\log \% (O) = - 6629 / T + 2,939 \quad (1508 - 1850 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$\log \% (O) = - 9830 / T + 4,496 \quad (1850 - 2046 \text{ } ^\circ\text{C})$$

nebo jednou rovnicí, která platí do 1900 °C [4]:

$$\% (O) = 0,16 + 2,781 \cdot 10^{-4} \cdot (t - 1523) + 3,523 \cdot 10^{-6} \cdot (t - 1523)^2$$

##### 2.1.1.1 Vliv prvků na rozpustnost a aktivitu kyslíku v roztaveném železe

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



- a) snížením rozpustnosti kyslíku, neboť disociační napětí oxidu  
 dezoxidačního prvku je vždy nižší než FeO
- b) snížením hodnoty součinitele aktivity kyslíku, neboť přítomností tohoto prvku v  
 tavenině se zesilují vazby mezi atomy kyslíku a atomy tohoto prvku

Pro aktivitu kyslíku v roztaveném železe s přísadou prvku X platí vztah :

$$a_o = \% (O) \cdot f_o^x$$

kde  $f_o^x$  je součinitel aktivity kyslíku v tavenině železa s prvkem X. Při nízkých koncentracích prvku X v tavenině lze  $f_o^x$  vyjádřit rovnicí

$$\log f_o^x = e_o^x \cdot \% (X)$$

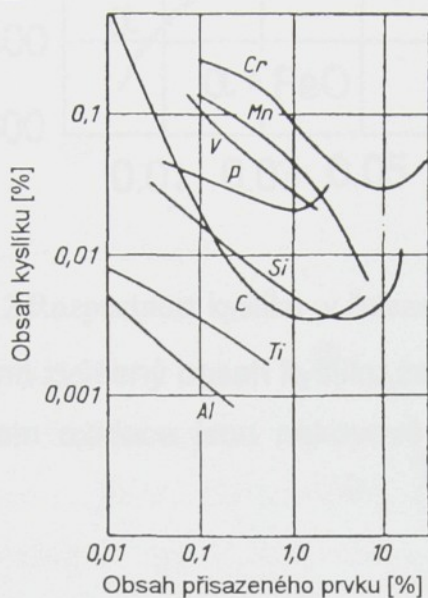
kde  $e_o^x$  je interakční koeficient. Hodnoty interakčních koeficientů  $e_o^x$  jsou pro různé prvky známy, ovšem dosti podstatně se liší podle autora, jak ukazuje tab.1.

| X  | $e_o^x$          |                               |               |
|----|------------------|-------------------------------|---------------|
|    | uvedeno v [3]    |                               | uvedeno v [4] |
|    | průměrné hodnoty | hodnoty pro $X \rightarrow 0$ |               |
| Al | 1.15             | 10.6                          |               |
| Ca | 60               | 550                           | 0.15          |
| C  |                  |                               | 3.31          |
| Ce | 1                | 9                             |               |
| Mg | 60               | 550                           | 0.085         |
| Mn |                  |                               | 0.2           |
| Si | 0.1              | 0.3                           |               |
| Ti | 0.75             | 4.8                           |               |
| V  | 0.15             | 0.4                           |               |

Tab.1 Hodnoty  $e_o^x$  v železe při teplotě 1600 °C

Pořadí dezoxidační schopnosti prvků v podstatě odpovídá jejich normální

chemické afinitě ke kyslíku. Dezoxidační schopnost prvku závisí nejen na rozdílných chemických vlastnostech vyjadřujících schopnost slučovat se s kyslíkem, ale i na rozsahu snížení aktivity prvku následkem případné tvorby intermetalických sloučenin s rozpouštědlem [2].



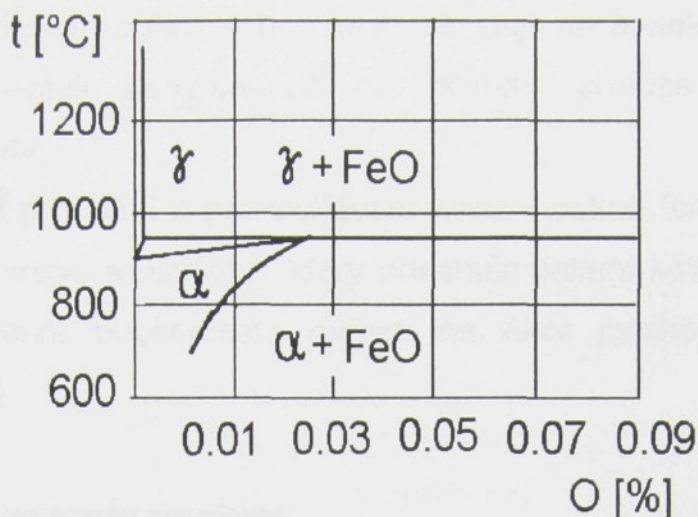
Obr.1 Dezoxidační schopnost jednotlivých prvků při 1600 °C [2]

### 2.1.2 Kyslík v oceli

Kyslík je prvek, který se vyskytuje v oceli po celou dobu výroby. Kyslík rozpuštěný v oceli mění výrazně celou řadu vlastností, například mechanické, magnetické, elektrické a spolu se sírou způsobuje lámavost oceli za červeného žáru. Rozpustnost kyslíku v oceli je několikanásobně menší než v železe a s klesající teplotou se výrazně snižuje (obr.2). Tato skutečnost se nepříznivě projevuje precipitačními procesy a vznikem mezikystalických napětí.

Mezikystalická napětí vznikají i při přeměně  $\text{FeO}$  na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  při teplotě 570°C.





Obr.2 Rozpustnost kyslíku v železe  $\alpha$  a  $\gamma$  [3]

Při odlévání může mít zvýšený obsah kyslíku za následek tvorbu bublin, bodlin a zapečenin. Produktem oxidace jsou nekovové vměsky, které snižují čistotu oceli.

#### 2.1.2.1 Tvorba bublin a bodlin v ocelových odlitcích

Za tvorbu bublin v ocelových odlitcích odpovídají v hlavní míře vodík a dusík. Kyslík se projevuje spíše při společném působení těchto plynů, kdy nemusí být dosaženo mezní rozpustnosti jednotlivých plynů v oceli, a přesto může být překročena mez kritická pro tvorbu bublin. V práci [6] bylo odvozeno, že společný účinek uvedených plynů na tvorbu bublin lze popsat nerovnicí :

$$0,9389 \cdot \left( \frac{H[ppm]}{7,8} \right)^2 + 0,737 \cdot \left( \frac{N[ppm]}{246} \right)^2 + 0,0471 \cdot \left( \frac{C[\%] \cdot O[\%]}{0,00347} \right) > 1$$

Při splnění této nerovnosti budou odlitky bublinaté. Z nerovnosti plyne, že nebezpečí vodíku a dusíku roste se čtvercem jejich koncentrace v oceli, zatímco u kyslíku, který působí prostřednictvím CO, roste lineárně [6].

Vliv kyslíku je dominantní při tvorbě bodlin. Bodliny však mohou vznikat i u dobře dezoxidované oceli v důsledku sekundární oxidace při průtoku formou. Ta probíhá jednak od formy (zejména syrové), jednak od ovzduší. Čelo proudu oceli protékající syrovou formou může na své cestě formou pojmout tolik kyslíku, že může vstupovat do formy jako neuklidněné. Při povrchu se snadno vyčerpá vazba kyslíku na Al, Si, Mn, proto se zde tvoří FeO. FeO v místech, kde vzniká, reaguje s uhlíkem za vzniku bublinek CO, které do sebe pojímají další rozpuštěné

plyny v oceli (zejména vodík), a ty v nich asociují na molekulární formu. Tím bubliny rostou, avšak nevyplovají na povrch, protože jsou obklopeny dendritickými skelety.

Při turbulentním proudění a promíchávání kovu v dutině formy dojde k reakci FeO z povrchové vrstvy s hliníkem, který obsahuje ostatní kov. Tím se předejde nebezpečí endogenní bublinatosti, ovšem na úkor jistého zvýšení obsahu vměstků v oceli [7].

#### 2.1.2.2 Vliv kyslíku na tvorbu zapečenin

Mechanismus probíhá v případě, kdy kov proniká mezi zrna formovací směsi nebo když oxidy kovu reagují s formou nebo rozpouštějí formovací materiál. Při lití oceli a litiny se předpokládá, že oxidem kovu je FeO, který se slučuje s SiO<sub>2</sub> z písku do formy přiléhavé nízkotavitelné sklovité fáze. V práci [4] bylo odvozeno, že pronikání kovu mezi zrna formovací směsi lze popsat rovnicí:

$$\Delta p = (2/r) \cdot \gamma_{lv} \cdot \cos \alpha + \rho \cdot g \cdot h + R_p \cdot \rho \cdot \sqrt{2 \cdot (H - h)} - p_g$$

kde:  $r$  ... průměrná velikost póru ve formě

$\gamma_{lv}$  ... povrchová energie mezi plynou a tekutou fází

$\alpha$  ... kontaktní úhel

$\rho$  ... hustota taveniny

$g$  ... gravitační zrychlení

$H$  ... výška hladiny kovu

$h$  ... výška formy

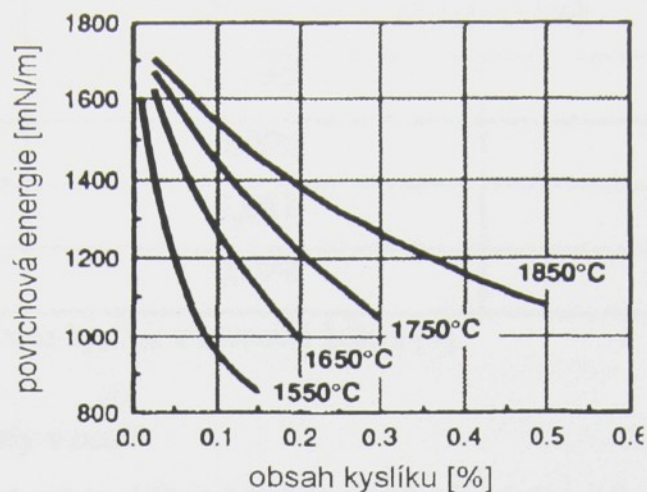
$p_g$  ... tlak expandujících plynů ve formě

K proniknutí kovu do formy dojde v případě, že  $p > 0$ .

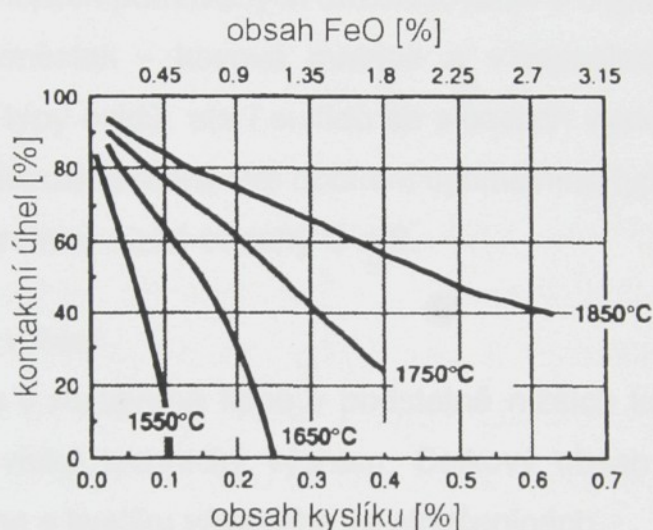
Na kontaminaci kovu kyslíkem závisí člen  $(2/r) \cdot \gamma_{lv} \cdot \cos \alpha$

Pravděpodobnost vzniku zapečenin poroste se snižováním úhlu smáčení i povrchové energie taveniny. Všeobecně se věří tomu, že tato pravděpodobnost poroste se zvyšujícím se obsahem kyslíku. Povrchová energie taveniny klesá s rostoucím obsahem kyslíku i s teplotou, jak je znázorněno na obr.3. Také kontaktní úhel se zmenšuje s rostoucím obsahem kyslíku, ale roste s teplotou (obr.4) [4].





Obr.3 Povrchová energie taveniny v závislosti na obsahu O při různých teplotách [4]



Obr.4 Kontaktní úhel v závislosti na obsahu O při různých teplotách [4]

V tab.2 jsou kritické hodnoty koncentrace kyslíku, nad kterými se kontaktní úhel stává menší než 90° nebo 50,7°. Jestliže je obsah kyslíku při dané teplotě vyšší, než je kritická hodnota, dojde k zapečení [4].

| t [°C] | obsah O [%]         |                       |
|--------|---------------------|-----------------------|
|        | $\alpha < 90^\circ$ | $\alpha < 50,7^\circ$ |
| 1550   | 0,006               | 0,060                 |
| 1650   | 0,017               | 0,146                 |
| 1750   | 0,024               | 0,260                 |

Tab.2 Kritické koncentrace kyslíku v tavenině železa [4]

2.1.2.3 Oxidické vměstky v oceli

Druhotným účinkem dezoxidace oceli je vznik různých typů oxidických vměstků. Podle současných představ podmiňuje typ vznikajících vměstků především místní změna aktivity nejsilnějších používaných dezoxidovadel a odpovídající mezifázové napětí na hranici vměstek - kovová matrice a v neposlední řadě i rychlost ochlazování. Různé typy oxidů, ale i sulfidů se v ocelích vyskytují v závislosti na aktivitách kyslíku a dezoxidovadla. Pro docílení optimálního typu sulfidů a oxidů je nutné dosáhnout extrémně nízké obsahy O a S.

2.1.3 Chování kyslíku v litině

Kyslík je obsažen v roztavené litině v podstatně nižších koncentracích než v oceli, nicméně má velký technický význam. Celkový obsah kyslíku sestává z podílu kyslíku volného a kyslíku vázaného ve sloučeninách.

$O_{celk} = O_{vol} + O_{váz}$

Volný kyslík označujeme jako metalurgicky aktivní kyslík a jeho koncentraci jako aktivní koncentraci, čili aktivitu [8]. Aktivita kyslíku v tavenině LLG se pohybuje v průměru okolo 4ppm, někdy až 8ppm, při celkovém obsahu kyslíku 20 - 40ppm, po očkování prudce klesá, většinou pod 1ppm. Obsah celkového a rozpuštěného kyslíku závisí na chemickém složení a teplotě taveniny. Mezi celkovým obsahem kyslíku v tavenině LLG a rozpuštěným aktivním kyslíkem nebyl nalezen žádný vztah. Mimo rozpuštěný a vázaný kyslík se může kyslík nacházet v litině i v podobě struskových nebo jiných exogenních vměstků nebo i v adsorbované podobě na různém povrchu (odlitku, hranic fází apod.) [9].

Působení kyslíku v litině lze shrnout do následujících bodů [8]:

- 1) Vázaný jako SiO2 snižuje podchlazení eutektika Fe - C.



- 2) Očkování se vykládá jako důsledek dezoxidačních procesů, jejichž produkty poskytují v daném časovém okamžiku cizí zárodky pro grafitizaci.
- 3) Ovlivňuje povrchové napětí taveniny a mezifázové napětí na hranici grafit - tavenina.
- 4) Ve formě vyloučených silikátů může kyslík přes reakci s uhlíkem způsobit podpovrchové bodliny.
- 5) Reakce kyslíku s modifikátorem snižuje využití modifikátoru a nekovové vměstky z této reakce mohou být příčinou vzniku černých míst.

Kyslík má přes svůj malý obsah (obvyčně pod 60 ppm), analyticky přitom obtížně zjištělný, velký vliv na jakost taveniny i na jakost materiálu v odlitcích. Kyslík, vzhledem ke své velké afinitě k ostatním prvkům, má výrazně odlišné chování než další dva běžné plyny v LLG - dusík a vodík. V závislosti na chemickém složení, teplotě taveniny a tlaku se mohou tvořit tuhé, kapalné nebo plynné oxidy, které mohou ovlivňovat jakost materiálu v odlitcích.

Většina metalurgických vad a strukturních anomálií vzniká během procesu tuhnutí litiny. Příčiny vzniku těchto druhů vad i anomálií ve struktuře jsou zpracovány v odborné literatuře na společném základě - schopnosti litinové taveniny k oxidaci (vznik tuhého  $\text{SiO}_2$ , tvorba a složení oxidických plen, vměstků apod.). Nejdůležitější prostředek k ovlivnění různých jevů při tuhnutí litiny je dezoxidace, která je současně hlavním doprovodným jevem očkování. Dezoxidací se mění poměry mezi obsahem kyslíku v různých oxidech v tavenině. Bylo zjištěno, že ztuhlá LLG odlitku obsahuje v normálních případech vázaný kyslík převážně jako  $\text{SiO}_2$  vedle menšího množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (příp. jiného oxidu silného dezoxidačního prvku) a křemičitanu. Obsahy  $\text{FeO}$  a  $\text{MnO}$  jsou nízké. Vylučování tuhého  $\text{SiO}_2$  v tavenině je ovlivňováno jak úrovní obsahu kyslíku v tavenině, tak i úrovní ostatních prvků, které mohou s kyslíkem reagovat. Velký vliv na průběh procesů má také nabídka kyslíku během tavení, zpracování taveniny a odlévání [10].

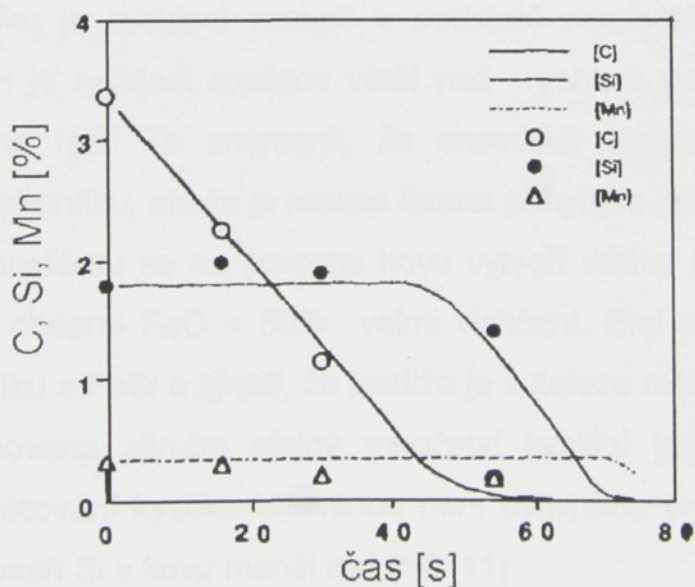
#### 2.1.3.1 Zdroje kyslíku v litině

Množství kyslíku v tavenině je ovlivňováno především:

- 1) Obsahem kyslíku ve vsázkových surovinách. Zvláště bohatým zdrojem kyslíku jsou produkty koroze ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na vsázkových surovinách. Určitý podíl kyslíku může být vnesen do taveniny i vlhkostí vsázkových surovin.
- 2) Použitou struskou a vyzdívkou
- 3) Příchodem kyslíku z okolní atmosféry, hlavně při míchání a přelévání taveniny.

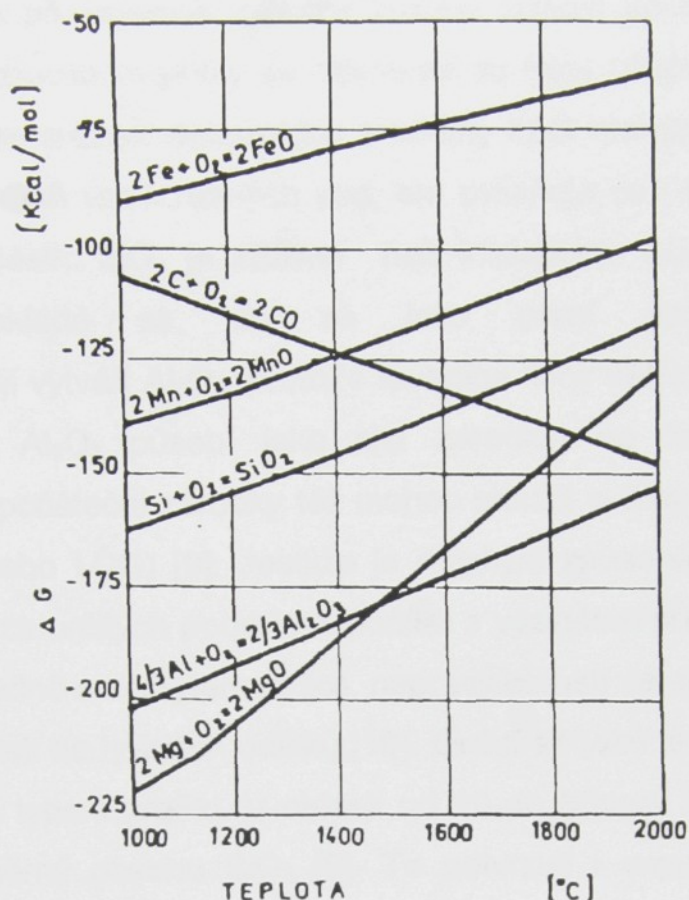
### 2.1.3.2 Oxidace povrchu taveniny při kontaktu s okolní atmosférou

Pořadí oxidace různých prvků je dána jejich afinitou ke kyslíku. Změny volných entalpií oxidačních reakcí v závislosti na teplotě jsou uvedeny na obr.6. Při teplotách nad  $1600^\circ\text{C}$  je termodynamicky upřednostněna oxidace uhlíku před křemíkem a manganem, to znamená, že pro slitiny Fe - C - Si - Mn bude nejprve oxidovat uhlík a oxidace křemíku a manganu bude následovat až při nižším obsahu uhlíku. Při nižší teplotě bude oxidace křemíku upřednostněna před uhlíkem a manganem, proto bude nejprve oxidovat křemík, a teprve po snížení jeho koncentrace bude oxidovat uhlík a mangan. Příklad závislosti oxidace prvků v povrchové vrstvě na čase je na obr.5 a platí pro teplotu  $1630^\circ\text{C}$ .



Obr.5 Závislost obsahu prvků na povrchu taveniny při  $1600^\circ\text{C}$  na čase [11]





Obr.6 Závislost změny volných entalpií na teplotě u oxidačních reakcí [8]

Při oxidaci uhlíku je rychlost reakce v podstatě nezávislá na teplotě. Při vysokých teplotách je rychlost oxidace větší než rychlost pohybu reaktantu v tekuté nebo plynné fázi. To znamená, že chemická reakce není limitujícím faktorem pro oxidaci uhlíku, ale že je reakce řízena pohybem látky.

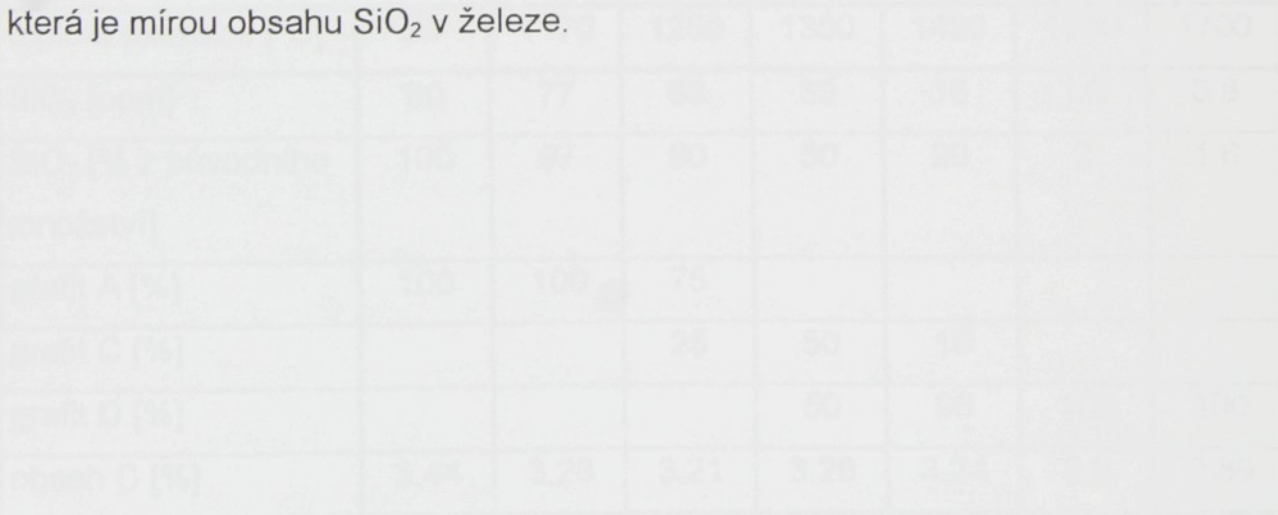
Při reakci s atmosférou se na povrchu kovu vytvoří vrstva strusky bohatá na  $\text{SiO}_2$ , která je při obsahu  $\text{FeO} < 50\%$  velmi viskózní. Emi a Phelke studovali reakci čistého kyslíku s  $\text{FeSi}$  a zjistili, že jestliže je v železe méně Si než 3% hm., je slitinou absorbováno zhruba stejné množství kyslíku jako čistým Fe. To naznačuje, že pohlcování kyslíku taveninou není ovlivněno vrstvou vytvořených oxidů, jestliže je obsah Si v kovu menší než 3% [11].

### 2.1.3.3 Role kyslíku při očkování

Nepříznivý z hlediska výskytu vad je jak nedostatečný, tak nadměrný obsah silných dezoxidačních prvků v tavenině (u běžné LLG je to obvykle Al). Nebezpečnost nevhodného obsahu silných dezoxidačních prvků vystupuje do

popředí především při zvýšené nabídce kyslíku během zpracování taveniny a odlévání. Silné dezoxidační prvky se dostávají do litiny především při očkování taveniny. Průběhem srážecí dezoxidace taveniny LLG křemíkem s vylučováním  $\text{SiO}_2$  není ovlivněn jen vznik různých vad, ale ovlivňuje se i tvorba zárodků pro grafit. Vyloučení částic  $\text{SiO}_2$  je ztíženo bez iniciujícího účinku heterogenních zárodků. Předpokládá se, že se jako první produkt dezoxidace nejpravděpodobněji vytváří  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , protože tavenina litiny většinou obsahuje určité množství hliníku.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  působí jako cizí zárodky, na kterých  $\text{SiO}_2$  lehce krystalizuje. Jako počáteční zárodky též mohou sloužit sulfidy nebo nitridy (např. při výrobě LKG nebo LČG) [9]. Jestliže je nějakým způsobem vylučování  $\text{SiO}_2$  bráněno, je třeba za určitých podmínek počítat s výskytem přechlazeného grafitu ve struktuře (případně s výskytem feritu), nepravidelností ve sklonu ke stahování, i s výskytem zákalek na hranách odlitků [10]. Uvádí se také těsná souvislost mezi množstvím  $\text{SiO}_2$  a typem grafitu. V oblasti od 10 do 80ppm  $\text{SiO}_2$  je podíl grafitu typu A přímo úměrný obsahu  $\text{SiO}_2$  [9]. To potvrzují i experimenty provedené Marinčekem a Feichtingerem.

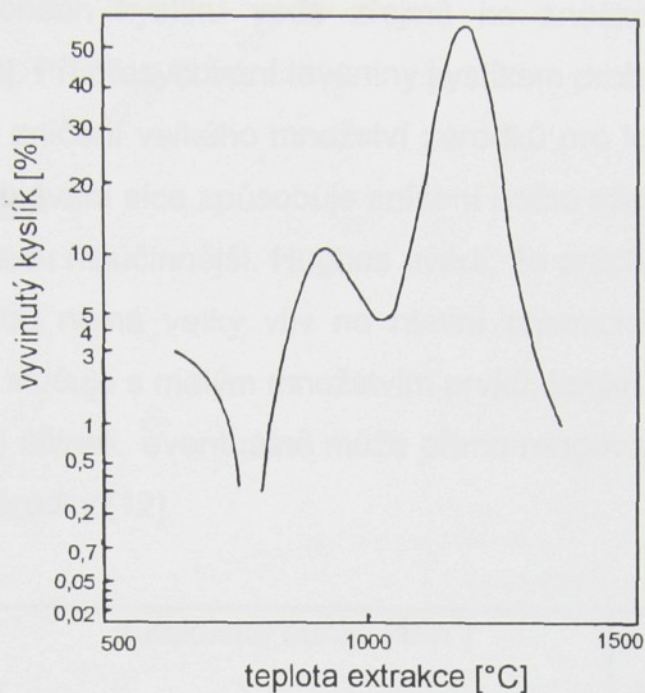
Marinček a Feichtinger poukázali na to, že jestliže je kyslík odstraněn z litiny tavením ve vakuu, je množství kyslíku, uvolněného z litiny, závislé na teplotě extrakce. To se vztahuje k teplotě rozkladu  $\text{SiO}_2$  a jiných oxidů. Diagram na obr.7 znázorňuje vyvíjení kyslíku, které dosahuje maxima okolo  $1350^\circ\text{C}$ , což je hodnota, která je mírou obsahu  $\text{SiO}_2$  v železe.



Tab. 3 Obsah  $\text{SiO}_2$  a jeho vliv na obsah kyslíku [12].

Vysoký obsah rozpustitelného kyslíku (vysoký obsah  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) v litině k přechlazení při solidifikaci krystalizaci, ale i k tvorbě grafitu.





Obr. 7 Závislost množství vyvinutého kyslíku na teplotě extrakce [12]

Při vakuovém tavení se ukázala závislost mezi extrakční teplotou a strukturou grafitu LLG, která souvisí s procentem  $\text{SiO}_2$  zbývajícím v litině a částečně i s teplotou přehřátí. Tab.3 ukazuje, že podíl grafitu typu A byl vyšší při vysokém obsahu  $\text{SiO}_2$  zbývajícím v litině, avšak jakmile byla překročena teplota  $1350^\circ\text{C}$ , byla odstraněna větší část  $\text{SiO}_2$  a grafit typu A byl nahrazen grafitem D [12].

| teplota extrakce [°C]                   | 20   | 1170 | 1250 | 1350 | 1420 | 1630 | 1700 |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\text{SiO}_2$ [ppm]                    | 80   | 77   | 63   | 39   | 16   | 1.6  | 0.8  |
| $\text{SiO}_2$ [% z původního množství] | 100  | 97   | 80   | 50   | 20   | 2    | 1.6  |
| grafit A [%]                            | 100  | 100  | 75   |      |      |      |      |
| grafit C [%]                            |      |      | 25   | 50   | 10   |      |      |
| grafit D [%]                            |      |      |      | 50   | 90   | 100  | 100  |
| obsah C [%]                             | 3.44 | 3.28 | 3.21 | 3.28 | 3.24 | 3.3  | 2.89 |

Tab.3 Obsah  $\text{SiO}_2$  a struktura taveniny [12]

Vysoký obsah rozpuštěného kyslíku (=vysoký obsah  $\text{FeO}$  a  $\text{MnO}$ ) vede nejen k přechlazení při eutektické krystalizaci, ale i k rušení krystalizace dendritů



austenitu. Vysoký obsah kyslíku vede zřejmě ke zneškodnění zárodků pro krystalizaci grafitu [9]. Při přesycování taveniny kyslíkem probubláváním čistým O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> bylo zjištěno zničení velkého množství zárodků pro krystalizaci. Jakékoliv míchání nebo probublávání sice způsobuje snížení počtu efektivních zárodků, ale kyslík je v tomto ohledu nejúčinnější. Hughes uvádí, že průchod malého množství kyslíku tekutou litinou nemá velký vliv na hlavní chemické složení, ale že je možné, že se kyslík slučuje s malým množstvím prvků, jakým je např. hliník, který může mít grafitizující účinek, eventuálně může přímo reagovat s částicemi grafitu, které by jinak byly zárodky [12].

| úprava                   | eutektické buňky [1/in <sup>2</sup> ] |           | eutektické buňky [% z pův. množství] |
|--------------------------|---------------------------------------|-----------|--------------------------------------|
|                          | před úpravou                          | po úpravě |                                      |
| polování                 | 6270                                  | 3750      | 59                                   |
| CO <sub>2</sub> po 2 min | 7930                                  | 3860      | 49                                   |
| O <sub>2</sub> po 2 min  | 7590                                  | 1950      | 26                                   |
| 20 min v klidu           | 9580                                  | 7430      | 78                                   |

Tab.4 Vliv probublávání různých plynů předem naočkovanou tekutou litinou na nukleaci grafitu podle Fullera [12]

### 2.1.4 Reakce kyslíku s modifikátorem

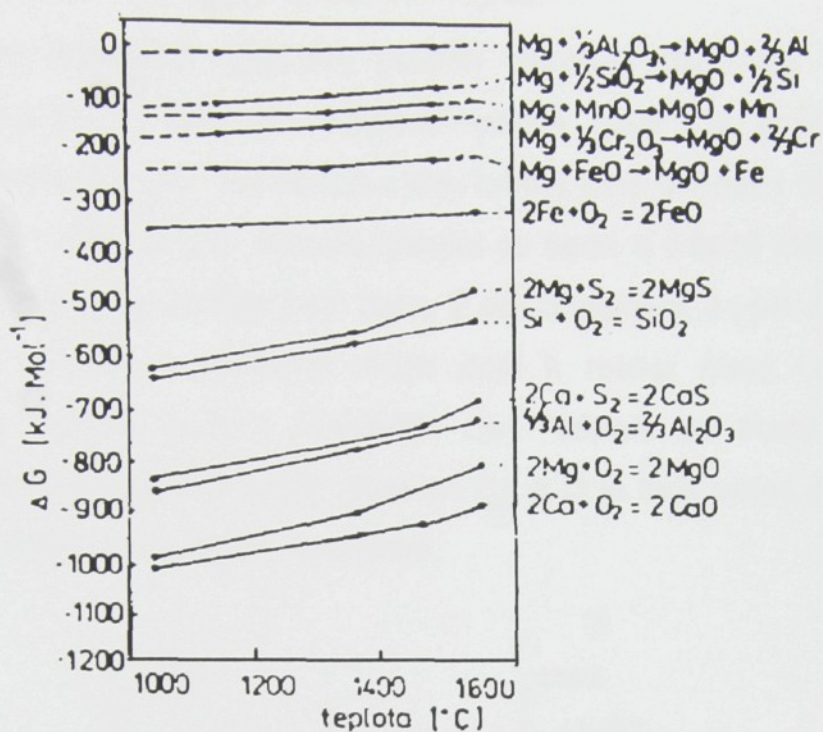
#### 2.1.4.1 Modifikace litiny hořčíkem

Cílem modifikace je změna tvaru grafitu lupínkového na kuličkový. Tuto změnu dosahujeme v současnosti především hořčíkem, který je základní složkou modifikátoru. Pro tvorbu kuličkového grafitu je nutné rozpustit v litině 0,03 - 0,06% Mg. Při zpracování však přidáváme modifikátor v určitém přebytku. Tento přebytek má krýt jak ztráty způsobené bouřlivým průběhem reakce Mg s litinou tak ztráty Mg způsobené reakcí s doprovodnými prvky. Využití hořčíku obvykle vyjadřujeme vztahem :

$$\text{využití Mg} = \text{Mg}_{\text{zbyt}} / \text{Mg}_{\text{vsaz}} \cdot 100$$

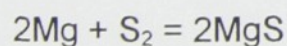
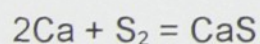
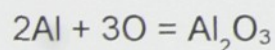
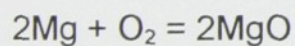
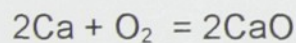


Při modifikaci budou probíhat reakce, které jsou nejpravděpodobnější za předpokladu přítomnosti jednotlivých prvků s ohledem na hodnotu  $\Delta G_p$ .



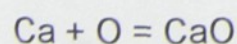
Obr.8 Termodynamické podmínky reakcí Mg s přítomnými prvky v tavenině [13]

V tavenině budou tedy probíhat reakce :



Hliník a vápník v této bilanci je nutno uvažovat proto, že jsou obsaženy v modifikátorech na bázi předslutin a jejich množství se pohybuje v různém rozsahu dle údajů příslušných výrobců modifikátorů.

Vazba Ca na  $\text{O}_2$

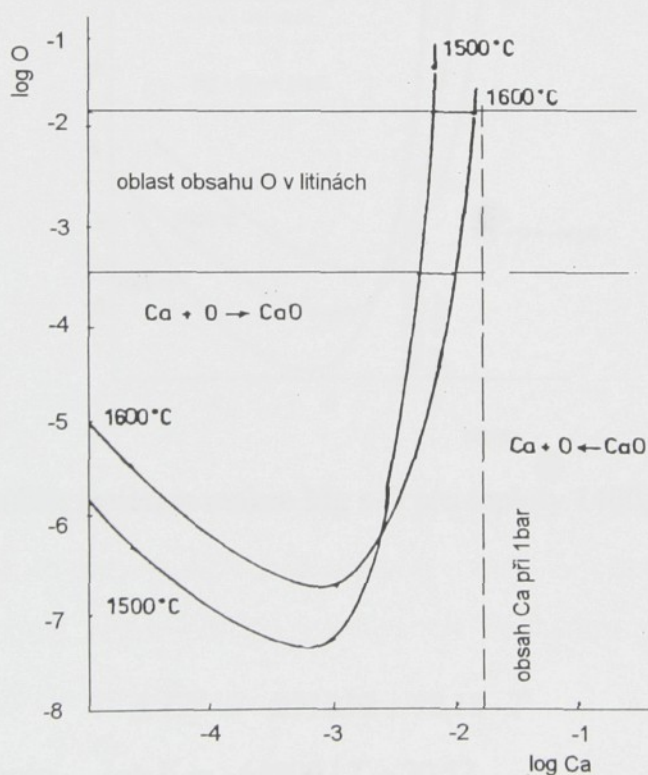


$$\Delta G_T^O = -1506060 + 37,41 \cdot T$$

Rovnovážná konstanta :  $\log K = -34104 / T + 8,175$

Interakční koeficient:  $\log(-e_o^{Ca}) = 11949 / T - 3,761$

Na obr.9 je znázorněn grafický průběh izoterem Ca - O<sub>2</sub>. Jejich průběh vykazuje minimum a zjišťuje možnost reakce mezi Ca a O při různých koncentracích obou prvků. Na obrázku jsou kromě toho uvedeny obsahy kyslíku v litinách (získané dle různých autorů) týkající se šedé a tvárné litiny. Dále je zde uveden obsah Ca při atmosférickém tlaku. Z obr.9 vyplývá, že při výše uvedených koncentracích kyslíku v tavenině může dojít k reakci mezi Ca a O již při koncentracích značně nižších (0,0063% Ca). Vápník se bude vypařovat při koncentracích větších než 0,028%. Reakce Ca a O je tedy velmi pravděpodobná již při malém obsahu Ca v roztavené litině.



Obr.9 Grafický průběh izoterem reakce Ca s O pro teploty 1500 a 1600 °C [13]

Vazba Mg na O<sub>2</sub>

Mg + O = MgO

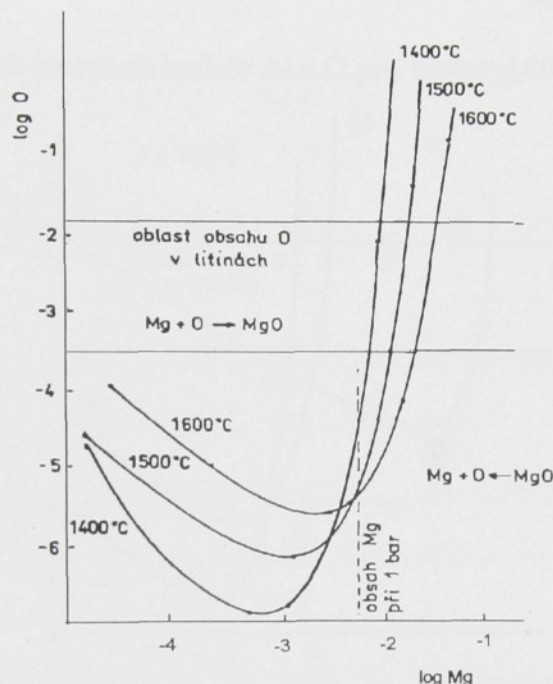
$$\Delta G_T^O = -143572 + 37,56 \cdot T$$



Rovnovážná konstanta :  $\log K = -64900 / T + 20,57$

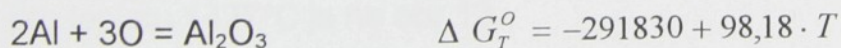
Interakční koeficient :  $\log(-e_O^{Al}) = 6425 / T - 1,293$

Grafický průběh izoterem Mg - O pro teploty 1400, 1500 a 1600°C je uveden na obr.10. Rovněž je zde uveden obsah O a příslušný obsah Mg při tlaku 1 bar (0,0063%). Při tomto obsahu a nižším dochází k reakci Mg a O, avšak budeme-li zvyšovat obsah Mg v roztoku, např. zvětšením tlaku nad hladinou, možnost této reakce klesá a hořík zůstane rozpuštěn v roztoku.



Obr.10 Grafický průběh izoterem reakce Mg s O pro teploty 1400, 1500 a 1600°C [13]

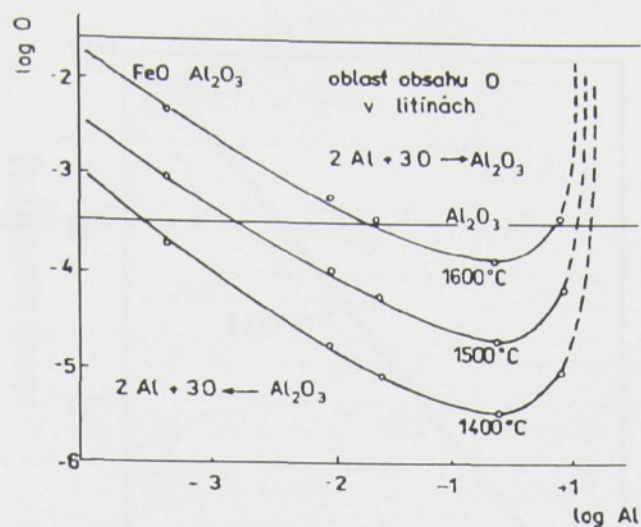
## Vazba Al na O



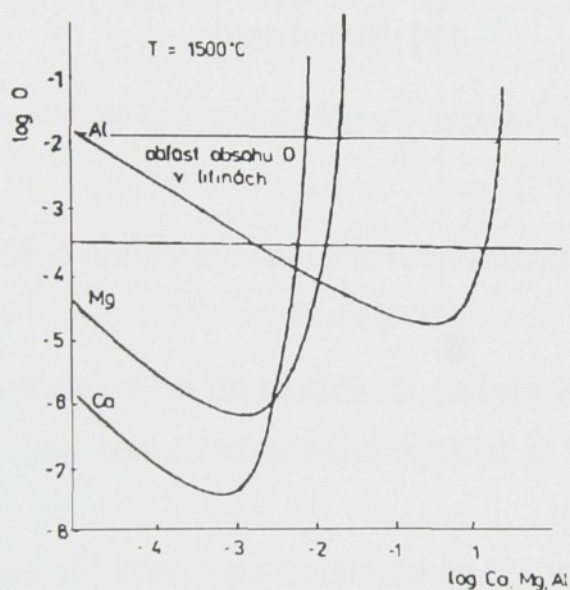
Rovnovážná konstanta  $\log K = -64900 / T + 20,57$

Interakční koeficient  $\log(-e_O^{Al}) = 6425 / T - 1,293$

Průběh izoterem pro teploty 1400, 1500 a 1600°C je znázorněn na obr.11. Z nich je patrné, že v závislosti na koncentraci Al dochází ve velkém rozsahu k jeho vazbě na kyslík. Obr.12 znázorňuje průběh izoterem pro teplotu 1500°C pro Ca, Mg, Al [13].



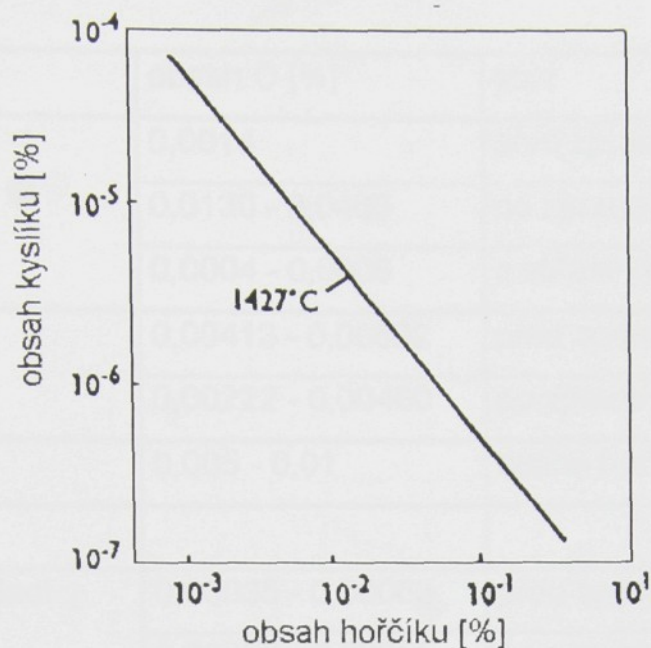
Obr.11 Grafický průběh izoterem reakce Al s O pro teploty 1400, 1500, 1600 °C [13]



Obr.12 Průběh izoterem reakcí O s Ca, Mg a Al při 1500 °C [13]

Po skončení chemických reakcí (dezoxidace a odsíření taveniny) se v roztoku vytvoří rovnováha mezi rozpuštěným kyslíkem a hořčíkem. Rovnovážná přímka pro teplotu 1427 °C je na obr.13.





Obr. 13. Rovnovážná koncentrace Mg - O pro teplotu 1427°C [1]

Pro konstrukci rovnovážné přímky byla použita rovnovážná konstanta ze vztahu:

$$\log K = -24973 / t + 7,36$$

$$K = C_O \cdot C_{Mg}$$

Koncentrace Mg v tavenině se po modifikaci snižuje vlivem tzv. doznívacího efektu, který je způsoben reakcí vzdušného kyslíku s hořčíkem rozpuštěným v tavenině

Obsahy kyslíku v tavenině před a po modifikaci se liší podle autorů.

| autor                                      | obsah O [%]       | stav                       |
|--------------------------------------------|-------------------|----------------------------|
| Vaščenko-Solfroni                          | 0,0014            | před zpracováním           |
|                                            | 0,0130 - 0,0400   | po zpracování              |
|                                            | 0,0004 - 0,0006   | z oblasti bez černých míst |
| Marinček                                   | 0,00413 - 0,00802 | před zpracováním           |
|                                            | 0,00222 - 0,00460 | po zpracování              |
| Hughes                                     | 0,005 - 0,01      | běžné hodnoty v LLG        |
| ČKD                                        |                   |                            |
| Technologie s oxidací<br>(oblouková pec)   | 0,00035 - 0,00063 | před zpracováním           |
|                                            | 0,00029 - 0,00055 | po zpracování              |
| Technologie bez oxidace<br>(oblouková pec) | 0,00034 - 0,00053 | před zpracováním           |
|                                            | 0,00030 - 0,00045 | po zpracování              |
| indukční pec                               | 0,00010 - 0,00034 | po zpracování              |

Tab5. Obsah kyslíku před zpracováním a po zpracování hořčíkem podle literatury [14]

Obsahy kyslíku uvedené v tabulce 5 se liší dle autora až o několik řádů. V tabulce však není uvedeno, zda se jedná o celkový obsah kyslíku, nebo o aktivitu. Hodnota uvedená jako běžná hodnota v LLG je celkový obsah kyslíku [12]. V [8] jsou uvedeny výsledky taveb, kdy byl měřen celkový a volný kyslík těsně před modifikací a bezprostředně po modifikaci. Pokles obsahu kyslíku volného byl o dva až tři řády menší než pokles obsahu kyslíku vázaného. Z toho vyplývá, že Mg redukuje  $\text{SiO}_2$ , popř.  $\text{FeO}$ , za současné tvorby  $\text{MgO}$ . Tato reakce váže podstatnou část hořčíku [8].

#### 2.1.4.2 Vzájemné působení kyslíku a modifikátoru na bázi kovů vzácných zemin (KVZ)

Při reakci KVZ v modifikované litině jsou charakteristické především reakce ceru s dusíkem, sírou a kyslíkem.

Oxidace ceru :

Hlavní oxidační fází při reakci ceru s kyslíkem rozpuštěným v tekuté litině je oxidace ceru na  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  reakcí :  $2\text{Ce} + 3\text{O} = \text{Ce}_2\text{O}_3$

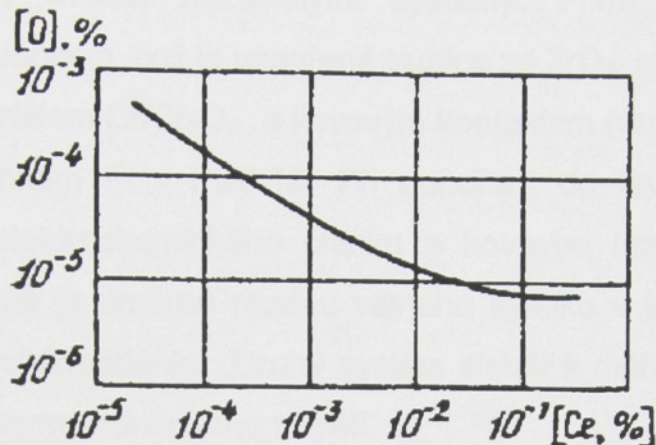


oxidace ceru na  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  reakcí :  $2\text{Ce} + 3\text{O} = \text{Ce}_2\text{O}_3$

Rovnovážná konstanta reakce :  $\log K = -\log a_{\text{Ce}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3 = 75040 / T - 23,173$

Aktivitu kyslíku lze určit z rovnice :  $\log a_{\text{O}} = \log \%(O) - 3,31 \cdot \%(Ce) - 0,888$

Vztah rovnovážných koncentrací kyslíku a ceru v litině ukazuje obr.14.



Obr. 14. Rovnovážné koncentrace kyslíku a ceru v litině [5]

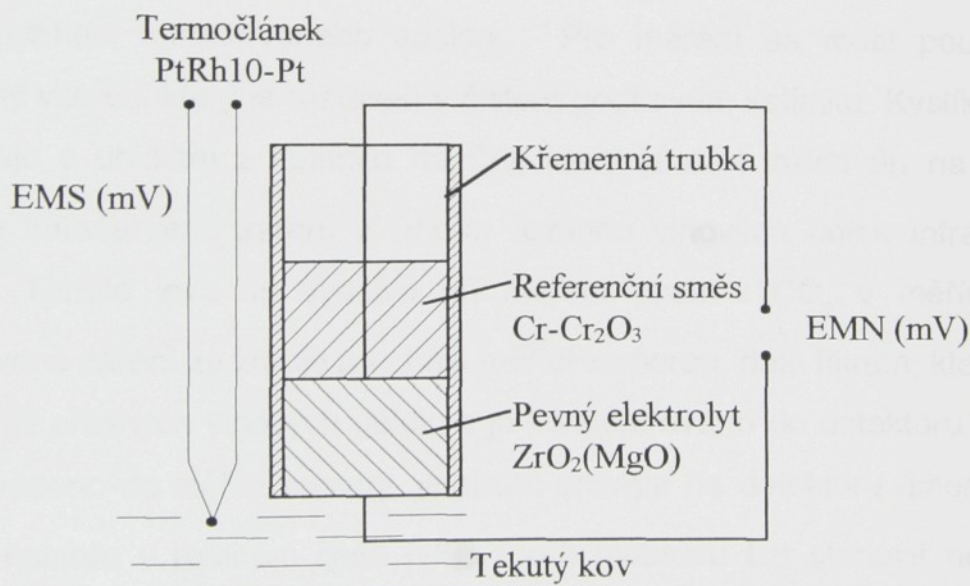
Minimálního obsahu kyslíku v litině se dosahuje po přidání 0,088% Ce. Při reálném obsahu kyslíku v litině dojde přidáním i nepatrného množství ceru ke tvorbě  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Skutečné koncentrace příměsí v litině způsobují nepatrné rovnovážné koncentrace ceru v roztoku. Tyto okolnosti by mohly být důvodem k předpokladu, že mechanismus modifikace nemusí být spojen ani tak s adsorpcí atomů ceru na povrchu rostoucí pevné fáze a snížením rychlosti jejího růstu, jako s tvorbou nekovových vměstků, které jsou centry krystalizace a příčinou změny struktury litiny [5]. Této domněnce však odporuje teorie, uvedená v [15], v jejíž prospěch hovoří množství prací, zabývajících se modifikací litiny cerem.

I u modifikátorů na bázi KVZ má kyslík dominantní vliv na časový účinek modifikace. Pro vznik modifikovaného grafitu je potřebné určité množství aktivních KVZ, představovaných cerem. Při modifikaci se část modifikátoru spotřebuje na desulfurizaci a dezoxidaci. Obsah kyslíku však s časem roste vlivem reoxidace. Podíl aktivních KVZ klesá vznikem nových oxidů. Po dosažení kritické hranice je aktivních KVZ nedostatek a grafit krystalizuje jako lupínkový [15].

## 2.2 Zařízení pro měření aktivity a celkového obsahu kyslíku

### 2.2.1 Zařízení pro měření aktivity kyslíku

Pro měření aktivity kyslíku se v současnosti používá kombinovaných sond, které jsou tvořeny dvěma nezávislými systémy. První systém je tvořen elektrochemickým článkem, což je uzavřená trubice ze  $\text{ZrO}_2$  stabilizovaného  $\text{MgO}$  s referenčním materiálem  $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$  a kovovým kontaktem (obr.15). Druhý systém je tvořen termočlánkem Pt - PtRh10. Při ponoření do taveniny vzniká mezi výstupní svorkou elektrochemického článku a kovovou lázní elektromotorické napětí, jehož velikost je úměrná rozdílu volného kyslíku v lázni a v referenční směsi elektrochemického článku. Druhý systém slouží k měření teploty taveniny na principu měření termočlánekového napětí.



Obr.15. Schéma měření aktivity kyslíku [1]

Hodnota aktivity kyslíku nezávisí pouze na hodnotě elektromotorického napětí, ale i na teplotě. Vztahy pro výpočet aktivity se liší podle výrobce. Termosondy Kladno s.r.o. doporučují pro sondy vyráběné v ČR rovnici :



$$\log(a_o) = 4,516 - \frac{13272,35 - 10079,906 \times (E + 0,025)}{T} \quad (1)$$

kde  $T$  je naměřená absolutní teplota [K]

$E$  je EMN [V]

Odchytky od jiných rovnic používaných dalšími předními výrobci činí v oblasti běžného použití  $\pm 15\%$  [16]. Významným světovým výrobcem kyslíkových sond je firma Heraeus Electro - Nite Co, která vyrábí sondy Celox. Sondy jsou určeny pro měření aktivity od 1ppm do 2500ppm a výrobce udává přesnost výpočtu obsahu aktivního kyslíku v rozmezí  $\pm 3\%$  a přesnost měření teploty  $\pm 12,6^\circ\text{C}$  [17]. Firma Heraeus Electro - Nite Co doporučuje pro výpočet aktivity kyslíku rovnici:

$$\log(a_o) = 1,36 + 0,0059 \times [E + 0,54 \times (T - 1550) + 2 \times 10^{-4} \times E \times (T - 1550)] \quad (2)$$

kde  $T$  je naměřená teplota [ $^\circ\text{C}$ ]

$E$  je EMN [mV]

### 2.2.2 Zařízení pro měření celkového obsahu kyslíku a oxidického spektra

Pro stanovení celkového obsahu kyslíku se používá metoda měření obsahu kyslíku pomocí infračerveného spektra. Pro měření se musí použít přesně odvážený vzorek, který je roztaven v čistém grafitovém kelímku. Kyslík ze vzorku se slučuje s uhlíkem z kelímku na CO, který je dále oxidován na CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> pohlcuje infračervené záření v úzkém rozsahu vlnových délek infračerveného spektra. Tohoto jevu se využívá při měření obsahu CO<sub>2</sub> v měřicí komoře. Infračervené záření ze zdroje prochází měřicí komorou, dále filtrem, který propustí jen energii přesných vlnových délek, a je koncentrováno do detektoru. Jakmile je CO<sub>2</sub> přivedeno do měřicí komory, je ztráta energie na detektoru úměrná obsahu CO<sub>2</sub> v komoře v reálném čase [18]. Touto metodou lze stanovit nejen obsah celkového kyslíku, ale i jeho množství vázané v různých oxidech, a to v závislosti na teplotě, kdy jsou podle afinity ke kyslíku postupně redukovány různé oxidy [18].

## 2.3 Zhodnocení významu stanovení obsahu kyslíku a aktivního kyslíku u slitin železa na jejich výslednou jakost



### *2.3.1 Význam stanovení aktivity kyslíku při výrobě oceli*

Měření aktivity kyslíku se začalo používat při výrobě oceli ve snaze snížit nežádoucí vlivy různých faktorů na jakost oceli. Kromě obsahu nežádoucích prvků (např. síry a fosforu) je jakost oceli ovlivňována také množstvím, tvarem a morfologií nekovových vměstků, jejichž množství je závislé hlavně na obsahu kyslíku v tavenině, a to už na počátku dezoxidace. Proto také kontrola aktivity kyslíku v tavenině v průběhu tavby je jedním z opatření, které umožňuje řídit oxidační údobí tak, aby nedocházelo během této fáze k přílišnému sycení lázně kyslíkem, které má za následek v dalším údobí tavby zvýšenou spotřebu dezoxidovadla a pochopitelně také vznik většího množství oxidických vměstků v oceli. Z tohoto hlediska je měření aktivity kyslíku značným přínosem, který poskytuje nejen okamžité informace o množství aktivního kyslíku v oceli v průběhu tavby, ale umožňuje provádět operativně zásahy do průběhu oxidačních reakcí, především oduhličení. Na konci oxidační periody, kdy reakce oduhličení ustává, je možné na základě znalosti hodnoty aktivity kyslíku v lázni určit s dostatečnou přesností obsah uhlíku v lázni, aniž by bylo nutné provádět chemickou analýzu odebraného vzorku. Údaje o aktivitě kyslíku v oceli po dezoxidaci poskytují informaci o stupni provedení dezoxidace [19].

### *2.3.2 Význam stanovení aktivity kyslíku při výrobě litiny*

Aktivita kyslíku v tavenině litiny je o dva až tři řády menší než v oceli, proto nemůže informovat o stavu taveniny s takovou přesností jako u oceli. Kyslík je v roztavené litině přítomen hlavně jako vázaný v různých oxidech. Při změně termodynamických podmínek v tavenině se tyto oxidy mohou redukovat a při opětovné oxidaci mohou způsobovat různé vady (např. bodliny, připečeniny nebo oxidické pleny a vměstky). Při vzniku některých vad se navíc může uplatňovat i kyslík z formy. Z těchto důvodů zřejmě nebude možné předpovědět vznik těchto vad měřením aktivity kyslíku.

Aktivita kyslíku se však značně mění při dezoxidačních procesech (grafitizační očkování a modifikace). Zejména při výrobě LKG a LČG by bylo možné využít měření aktivity kyslíku k provozní kontrole taveniny. Jak uvádí Hummer, měření



aktivitu kyslíku umožňuje rychlé určení stavu ošetření taveniny a informuje o tendenci tvořit globulární grafit, a tím tedy i o tendenci ke tvorbě staženin. Tato informace vzniká na základě závislosti mezi aktivitou kyslíku a obsahem rozpuštěného Mg. K přechodu z lamelárního na globulární grafit dochází při aktivitě kyslíku přibližně při  $a_o=10^{-7}$ . Při použití kyslíkových sond pro určení tendence taveniny ke tvorbě globulárního grafitu stačí určit elektromotorické napětí jako kritérium [1].

Měření aktivity kyslíku v modifikované tavenině by mohlo odstranit možnost výskytu zmetků v důsledku špatné modifikace. Při delší prodlevě před odléváním se lze pomocí měření aktivity kyslíku přesvědčit, zda nedošlo k odeznění modifikačního účinku.

Měření aktivity kyslíku před modifikací by mohlo umožnit přesnější dávkování modifikátoru, případně dezoxidaci taveniny prvkem, který je levnější než modifikátor.

Měření aktivity kyslíku by také mohlo být využito při kontrole účinnosti grafitizačního očkovaní.

### *2.3.3 Závěr z průzkumu literatury*

V současné době jsou na vysoké úrovni teoretické i praktické poznatky o působení kyslíku v ocelích. Při výrobě oceli se dnes běžně používají kyslíkové sondy ke měření aktivity kyslíku. V literatuře je také množství poznatků o vadách ocelových odlitků, na které má vliv zvýšený obsah kyslíku (bubliny, bodliny, zapečeniny, oxidické vměstky).

Naproti tomu jsou poznatky o působení kyslíku v litinách nedostatečné a to i přesto, že se jedná o perspektivní materiál.

V minulosti bylo zjištěno, že kyslík má významnou úlohu při očkovaní, kdy reaguje s křemíkem za vzniku  $\text{SiO}_2$ .  $\text{SiO}_2$  vytváří grafitizační zárodky, snižuje podchlazení eutektika a ovlivňuje povrchové a mezifázové napětí na hranici grafit-tavenina. Také je známo, že kyslík může způsobit podpovrchové bodliny. Ve starší literatuře nejsou vůbec rozlišovány pojmy celkový obsah kyslíku a aktivita kyslíku. Nyní je sice teoreticky popsán význam volného kyslíku v tavenině

grafitických litin, ovšem dosud chybí praktické ověření těchto poznatků. Při výrobě tvárné litiny se zpočátku uvažoval pouze vliv síry. V současné době je však i působení kyslíku na modifikaci. Teoreticky jsou zpracovány termodynamické podmínky modifikace v pracích Vondráka. [ ]

Pokusy, vedoucí k uplatnění kyslíkových sond při kontrole taveniny LKG jsou uvedeny v práci Hummera. [ ] ? klauz



### **3. Experimentální část**

#### **3.1 Cíle měření**

Cílem experimentální části bylo měření aktivity kyslíku v tavenině pro litinu se zrnitým grafitem v různých stadiích zpracování a sledování reoxidace namodifikované taveniny. Tato měření měla nejprve ověřit funkčnost metodiky měření aktivity kyslíku, vypracované na TU Liberec. Ověřování metodiky bylo prováděno v podniku Ferex v Liberci a v podniku Transporta Chrudim ve spolupráci s firmou TERMOSONDY Kladno. Ověřováním metodiky se podrobně zabývá diplomová práce Hájka [20]. Měření měla dále zjistit některé souvislosti mezi aktivitou kyslíku v tavenině a případnými změnami struktury tvárné litiny, které by mohly vést k případnému použití kyslíkových sond k provozní kontrole jakosti taveniny.

#### **3.2 Volba zkušebních odlitků**

V průběhu měření byly odebírány vzorky pro hodnocení mikrostruktury. Jako zkušební odlitky pro hodnocení mikrostruktury vzorků, odebíraných z pece, byly zvoleny tyčky  $\varnothing 30 \times 150 \text{ mm}$ . Pro hodnocení mikrostruktury litiny z pánve byly z provozních důvodů použity struskovány ze zkušebních odlitků. Vzorky pro sledování mikrostruktury byly oddělovány pilou, nebo rozbrušovacím kotoučem za stálého chlazení (vzorky s obsahem cementitu). Místo odběru vzorku bylo asi 40 mm od čela odlitku.

Vybroušení vzorku bylo prováděno pod vodou na brusných papírech o různé zrnitosti. Vzorky byly leptány 3% leptadlem NITAL. Pro sledování a fotografování vzorků byl použit metalografický mikroskop NEOPHOT 21. Chemické složení bylo zjišťováno kvantometrem.

#### **3.3 Metodika zpracování výstupního signálu sondy**

Pro vyhodnocování naměřených hodnot elektromotorických napětí a teploty byla použita metodika vyvinutá na TU Liberec. Měřicí aparatura sestává z měřicí tyče, na kterou se nasouvá sonda, ze dvou D/A převodníků, konvertoru, počítače



a z propojovacích kabelů a konektorů. Výpočet aktivity kyslíku byl prováděn podle rovnic ČSAV Ostrava (1), doporučené firmou TERMOSONDY Kladno, a CELOX (2), doporučené firmou HERAEUS ELECTRO - NITE c.o. pro sondy CELOX. Měření byla prováděna sondami TSO - FS a TSO6 - S, které jsou vyráběny firmou TERMOSONDY Kladno. Podrobně se touto metodikou zabývá práce Hájka [20].

### 3.4 Měření aktivity kyslíku v tavenině pro výrobu LKG

#### 3.4.1 Technologie výroby LKG v podniku TRANSPORTA Chrudim

##### 3.4.1.1 Použitá zařízení

Pro tavení vsázky byly použity středofrekvenční indukční pece ISTOL, vyzděné kyselou vyzdívkou SURACIT.

Modifikace taveniny probíhala v konvertoru firmy GEORG FISHER, který je určen pro 800 - 1200kg taveniny. Konvertor byl vyzděn kyselou vyzdívkou NOVOBET 1600.

Po ukončení modifikace se tavenina přelévala do 1t pánve se spodní výpustí, vyzděné kyselou vyzdívkou ACYKUP.

##### 3.4.1.2 Vsázkové materiály

Vsázkové materiály použité pro všechna měření jsou uvedeny v tab.6.

|                          | 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.6 Chemické složení použité vsázky



#### 3.4.1.3 Postup výroby LKG v podniku TRANSPORTA Chrudim

Vsázka je roztavena v elektrické indukční peci, tavenina je ohřáta až na teplotu přibližně 1520°C. Výdrž na této teplotě trvá asi 15min. Po stažení strusky se odebírá vzorek pro určení chemického složení spektrální analýzou, které je nutné pro případnou úpravu chemického složení, a také pro určení množství modifikátoru. 5min před odpichem tavby se provádí první stupeň očkování, a to přidáním 0,4% zrnitého SiC do pece. Po naočkování je opět stažena struska a tavenina se přelije z pece do konvertoru +GF+, ve kterém probíhá modifikace. Modifikátorem je čistý hořčík. Modifikace v konvertoru trvá cca 1min. Množství použitého modifikátoru se určuje podle obsahu síry ve výchozí tavenině, který se zjišťuje pomocí spektrální analýzy. Podle zkušeností firmy je účinnost modifikace 30% po dlouhodobějším odstavení konvertoru (např. na začátku směny), pro následující modifikace se účinnost zvýší na 36%.

Při přelévání taveniny z konvertoru +GF+ do pánve se provádí druhý stupeň očkování přídatkem 0,3% zrnitého FeSi75 do proudu taveniny. Třetí stupeň očkování probíhá přímo ve formě. Ve vtokové soustavě formy je umístěno 0,1% GERMALLOY, který se rozpouští v proudu protékající taveniny.

Tavenina se odlévá do pískových forem s furanovými pojivy. Výroba forem probíhá na formovacím automatu GEORG FISHER, formovací směs je zhutňována metodou gas impact.

#### 3.4.2 Měření aktivity kyslíku v pánvi po modifikaci hořčíkem a grafitizačním očkování

Aktivita kyslíku v pánvi po modifikaci hořčíkem a grafitizačním očkování byla proměřována v tavbách č.1 a č.2 v podniku TRANSPORTA Chrudim.

##### 3.4.2.1 Vedení tavby

Množství použitých vsázkových materiálů je v tab.7, chemické složení použité vsázky je uvedeno v tab.6.



| vsázkový materiál   | Množství vsázkového materiálu v příslušné tavbě [kg] |           |
|---------------------|------------------------------------------------------|-----------|
|                     | Tavba č.1                                            | Tavba č.2 |
| Vratný materiál     | 770                                                  | 1600      |
| Surové železo       | 1950                                                 | -         |
| ocelové plechy      | 310                                                  | 400       |
| nauhličovadlo ODRAX | -                                                    | 35        |
| FeSi75              | 20                                                   | 10        |

Tab. 7. Množství vsázky

Tavba č.1 byla po dobu 30min udržována na teplotě 1540°C. Před odpichem tavby byla tavenina očkovaná 0,4% SiC. Chemické složení taveniny před modifikací je uvedeno v tab.8, chemické složení taveniny po modifikaci je v tab.10. Průběh modifikace udává tab.9. Po modifikaci byly určeny mechanické vlastnosti materiálu z klínu Y2:  $R_m = 481\text{MPa}$ ,  $R_{p0,2} = 350\text{MPa}$ ,  $A_5 = 24\%$ , 171HB

Tavba č. 2 byla po dobu 20min udržována na teplotě 1480°C. Před odpichem tavby byla tavenina očkovaná 0,4% SiC. Chemické složení taveniny před modifikací je uvedeno v tab.8, chemické složení taveniny po modifikaci je v tab.10. Průběh modifikace udává tab.9. Po modifikaci byly určeny mechanické vlastnosti materiálu z klínu Y2:  $R_m = 600\text{MPa}$ ,  $R_{p0,2} = 370\text{MPa}$ ,  $A_5 = 3\%$ , 200HB

| Tavba      | Chemické složení tavby |      |      |       |     |       |      |       |       |
|------------|------------------------|------|------|-------|-----|-------|------|-------|-------|
|            | C                      | Si   | Mn   | P     | Mg  | S     | Cu   | Cr    | Al    |
| Tavba č.1  | 3,67                   | 1,97 | 0,1  | 0,037 | 0,0 | 0,013 | 0,05 | 0,011 | 0,008 |
| Tavba č. 2 | 3,57                   | 2,20 | 0,27 | 0,040 | 0,0 | 0,009 | 0,41 | 0,020 | 0,009 |

Tab.8. Chemické složení tavby před modifikací

|                       | Tavba č.1 | Tavba č.2 |
|-----------------------|-----------|-----------|
| množství taveniny     | 1000kg    | 1000kg    |
| množství modifikátoru | 1,7kg     | 1,2       |
| doba modifikace       | 1min      | 1min      |

Tab.9 Průběh modifikace tavby č.1 a č.2



Při přelévání taveniny do pánve bylo do proudu taveniny přisazeno 0,3% FeSi75.

| Tavba      | Chemické složení tavby |      |      |       |       |       |      |       |       |
|------------|------------------------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
|            | C                      | Si   | Mn   | P     | Mg    | S     | Cu   | Cr    | Al    |
| Tavba č. 1 | 3,47                   | 2,52 | 0,1  | 0,037 | 0,044 | 0,006 | 0,05 | 0,011 | 0,008 |
| Tavba č. 2 | 3,5                    | 2,46 | 0,27 | 0,04  | 0,05  | 0,002 | 0,41 | 0,02  | 0,009 |

Tab.10. Chemické složení namodifikované taveniny

3.4.2.2 Naměřené hodnoty aktivity

*Hodnoty aktivity kyslíku, naměřené v tavbě č. 1:*

Aktivita kyslíku byla proměřována v peci před odpichem tavby, výsledky těchto měření jsou uvedeny v tab.11 a tab.12. Čas byl měřen od okamžiku prvního měření v příslušné peci. Aktivita kyslíku v namodifikované tavenině byla měřena v pánvi a naměřené hodnoty jsou v tab.13. Čas byl měřen od okamžiku přelití taveniny z konvertoru do pánve.

| Čas [min] | t [°C] | EMN[mV] | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. CELOX | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. `CSAV |
|-----------|--------|---------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0         | 1513   | -176    | 1,63                             | 1,71                             |
| 1         | 1512   | -172    | 1,71                             | 1,78                             |
| 1,5       | 1510   | -171    | 1,71                             | 1,77                             |
| 2         | 1506   | -136    | 2,66                             | 2,67                             |
| 2,5       | 1501   | -132    | 2,71                             | 2,67                             |

Tab.11. Výsledky měření aktivity kyslíku v EIP č.3, tavba č.1

| Čas [min] | t [°C] | EMN[mV] | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. CELOX | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. `CSAV |
|-----------|--------|---------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0         | 1523   | -163    | 2,08                             | 2,25                             |
| 1         | 1530   | -174    | 1,88                             | 2,1                              |
| 2         | 1528   | -173    | 1,88                             | 2,08                             |
| 3         | 1521   | -129    | 3,24                             | 3,42                             |

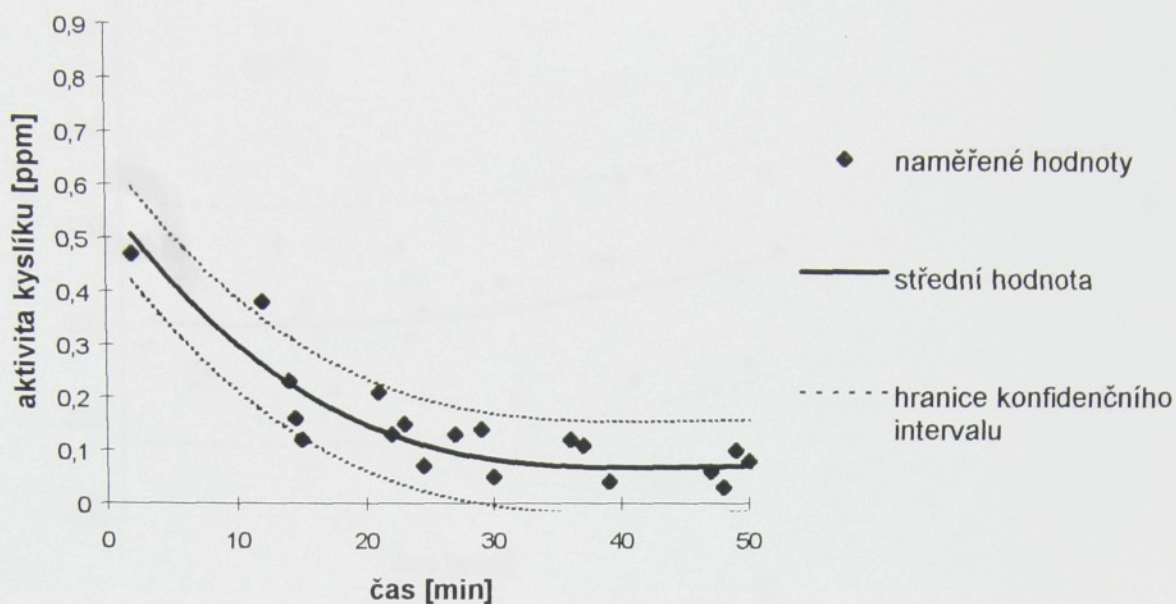
Tab.12. Výsledky měření aktivity kyslíku v EIP č.2, tavba č.1

| Čas [min] | t [°C] | EMN[mV] | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. CELOX | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. CSAV |
|-----------|--------|---------|----------------------------------|---------------------------------|
| 2         | 1440   | -211    | 0,62                             | 0,47                            |
| 12        | 1363   | -159    | 0,72                             | 0,38                            |
| 14        | 1359   | -190    | 0,47                             | 0,23                            |
| 15        | 1348   | -206    | 0,36                             | 0,16                            |
| 16        | 1353   | -233    | 0,26                             | 0,12                            |
| 21        | 1319   | -160    | 0,53                             | 0,21                            |
| 22        | 1334   | -205    | 0,33                             | 0,13                            |
| 23        | 1329   | -193    | 0,37                             | 0,15                            |
| 25        | 1326   | -241    | 0,19                             | 0,07                            |
| 27        | 1308   | -181    | 0,37                             | 0,13                            |
| 29        | 1309   | -178    | 0,39                             | 0,14                            |
| 30        | 1305   | -240    | 0,17                             | 0,05                            |
| 36        | 1286   | -166    | 0,39                             | 0,12                            |
| 37        | 1280   | -167    | 0,37                             | 0,11                            |
| 39        | 1280   | -228    | 0,17                             | 0,04                            |
| 47        | 1251   | -176    | 0,27                             | 0,06                            |
| 48        | 1254   | -220    | 0,16                             | 0,03                            |
| 49        | 1219   | -119    | 0,45                             | 0,1                             |
| 50        | 1247   | -160    | 0,32                             | 0,08                            |

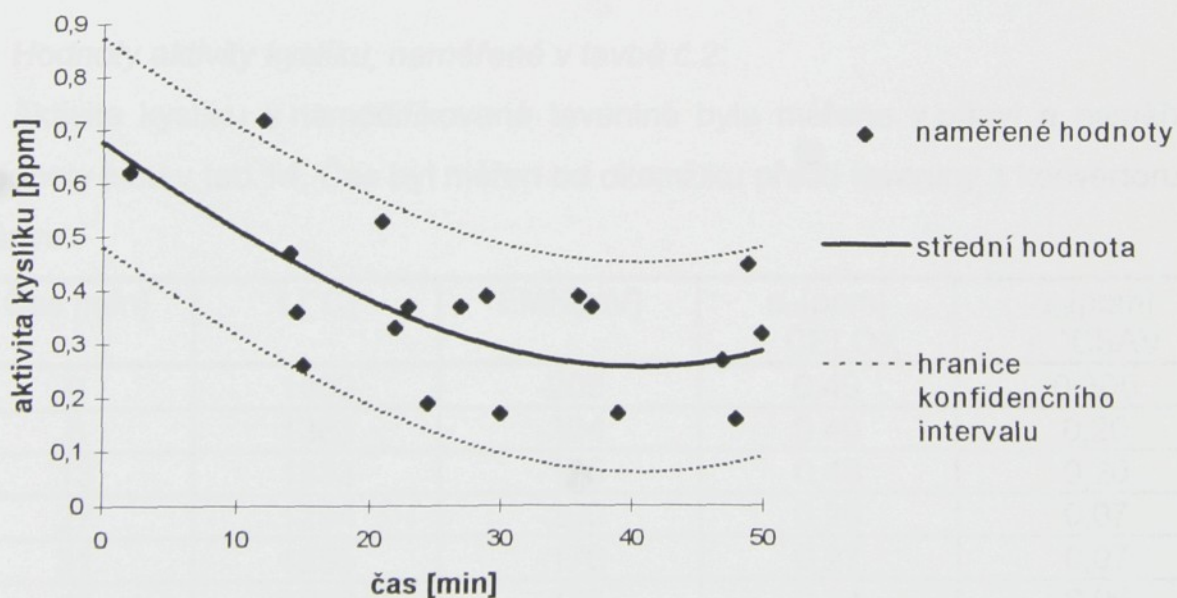
Tab.13. Výsledky měření aktivity kyslíku v pánvi po modifikaci a grafitizačním očkování, tab. č.1

Zpracování grafů a regresní analýza je provedena pomocí programu Microsoft EXCEL. Regresní křivky jsou polynomy 3. stupně. Oboustranné konfidenční intervaly jsou spočteny pro 95% interval spolehlivosti, jako výběrový soubor je uvažováno jedno měření.

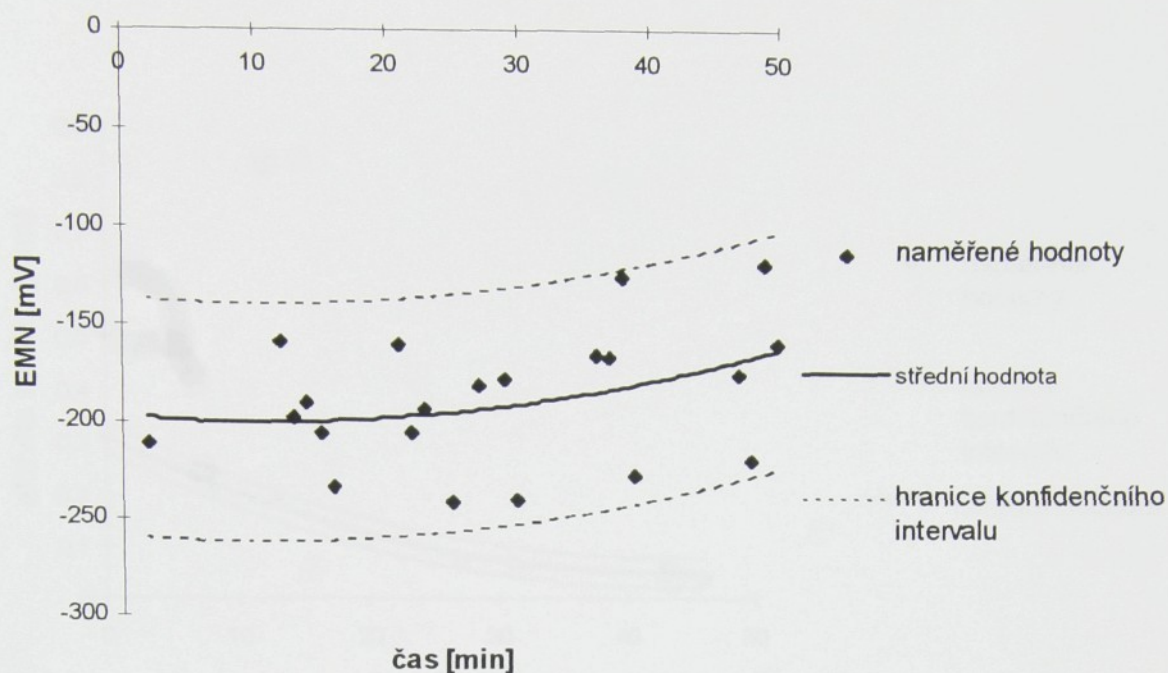




Obr.16. Průběh aktivity kyslíku v pánvi po modifikaci a grafitizačním očkování (rovnice ČSAV, tavba č.1), šířka konfidenčního intervalu  $\varepsilon = 0,088$



Obr.17. Průběh aktivity kyslíku v pánvi po modifikaci a grafitizačním očkování (rovnice CELOX, tavba č.1), šířka konfidenčního intervalu  $\varepsilon = 0,2$



Obr.18. Průběh elektromotorického napětí na koncentračním článku kyslíkové sondy v pánvi po modifikaci a grafitizačním očkování, tavba č.1, šířka konfidenčního intervalu  $\varepsilon = 61$

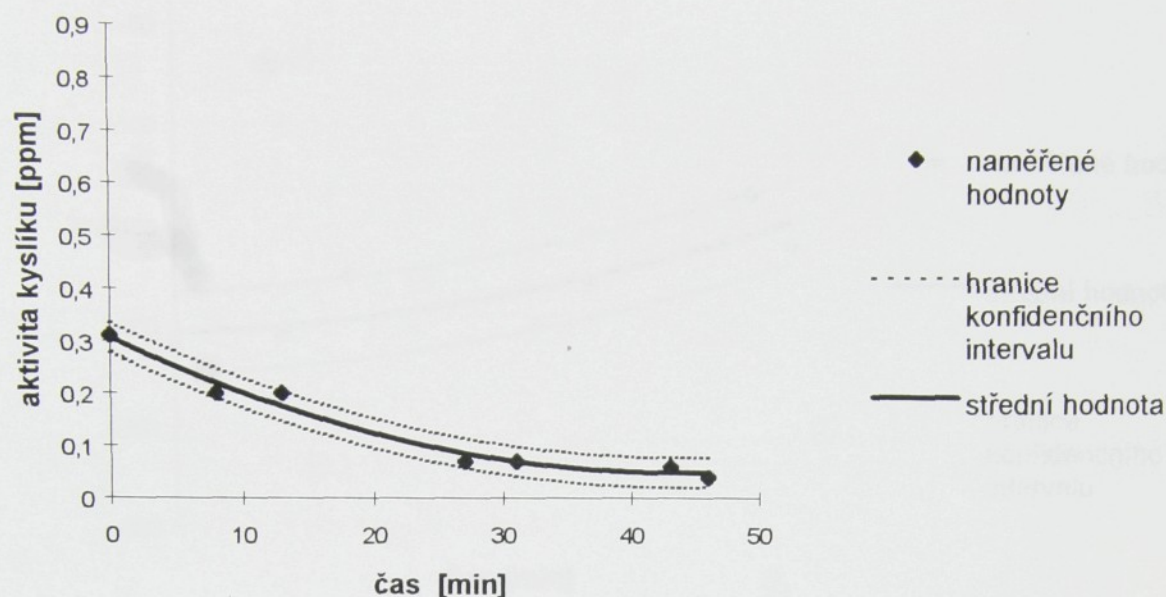
*Hodnoty aktivity kyslíku, naměřené v tavbě č.2:*

Aktivita kyslíku v namodifikované tavenině byla měřena v pánvi a naměřené hodnoty jsou v tab.14. Čas byl měřen od okamžiku přelití taveniny z konvertoru do pánve.

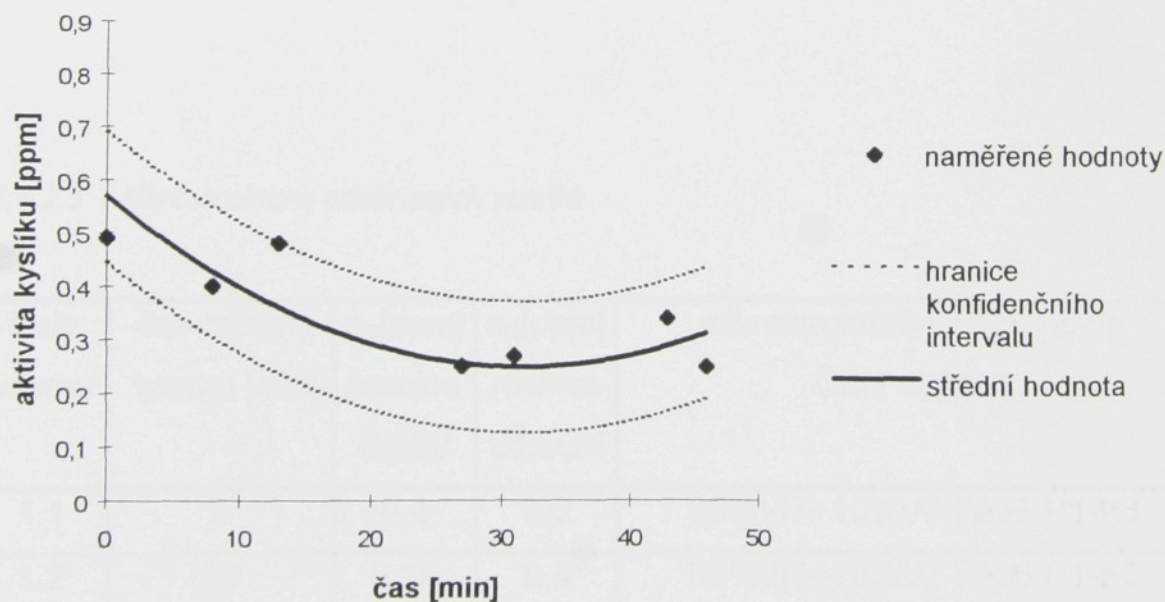
| Čas [min] | t [°C] | EMN[mV] | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. CELOX | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. CSAV |
|-----------|--------|---------|----------------------------------|---------------------------------|
| 0         | 1402   | -209    | 0,49                             | 0,305                           |
| 8         | 1363   | -204    | 0,40                             | 0,20                            |
| 13        | 1333   | -175    | 0,48                             | 0,20                            |
| 27        | 1284   | -200    | 0,25                             | 0,07                            |
| 31        | 1255   | -178    | 0,27                             | 0,07                            |
| 43        | 1208   | -135    | 0,34                             | 0,06                            |
| 46        | 1208   | -160    | 0,25                             | 0,04                            |

Tab.14. Naměřené hodnoty aktivity kyslíku v pánvi po modifikaci - Tavba č.2

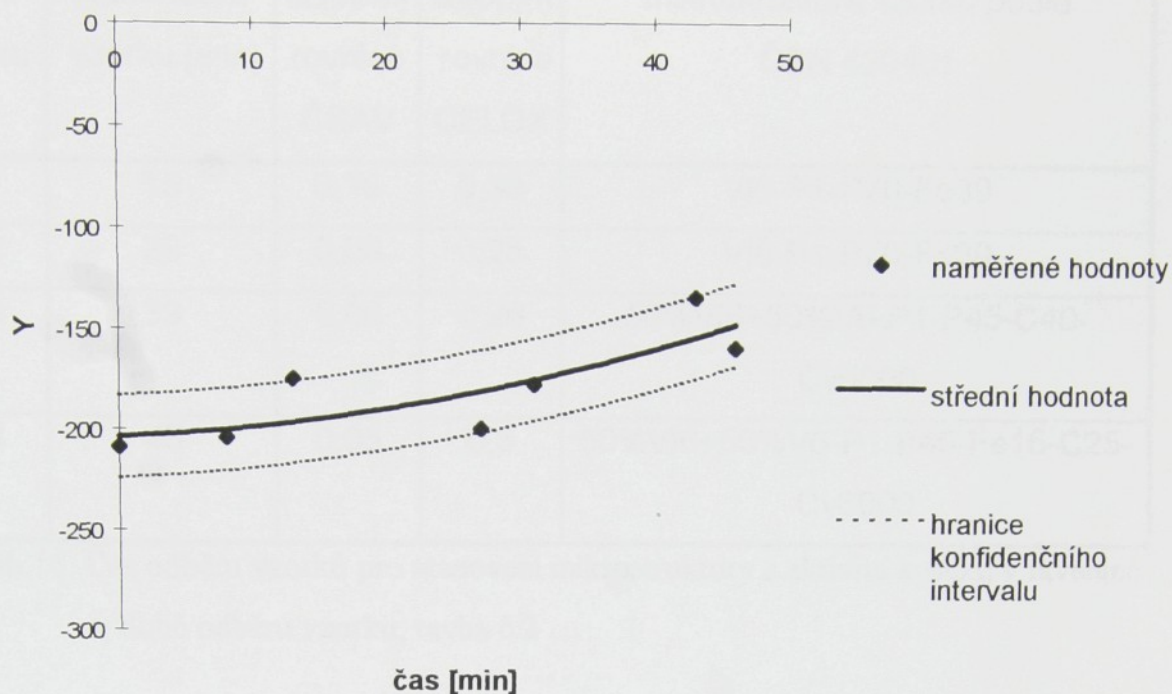




Obr.19. Průběh aktivity kyslíku v pánvi po modifikaci a grafitizačním očkování (rovnice ČSAV, Tavba č. 2), šířka konfidenčního intervalu  $\varepsilon = 0,028$



Obr.20. Průběh aktivity kyslíku v pánvi po modifikaci a grafitizačním očkování (rovnice CELOX, Tavba č. 2), šířka konfidenčního intervalu  $\varepsilon = 0,14$



Obr.21 Průběh elektromotorického napětí na koncentračním článku kyslíkové sondy v pánvi po modifikaci a grafitizačním očkování, Tavba č. 2, šířka konfidenčního intervalu  $\varepsilon = 20$

### 3.4.2.3 Mikrostruktura odebraných vzorků

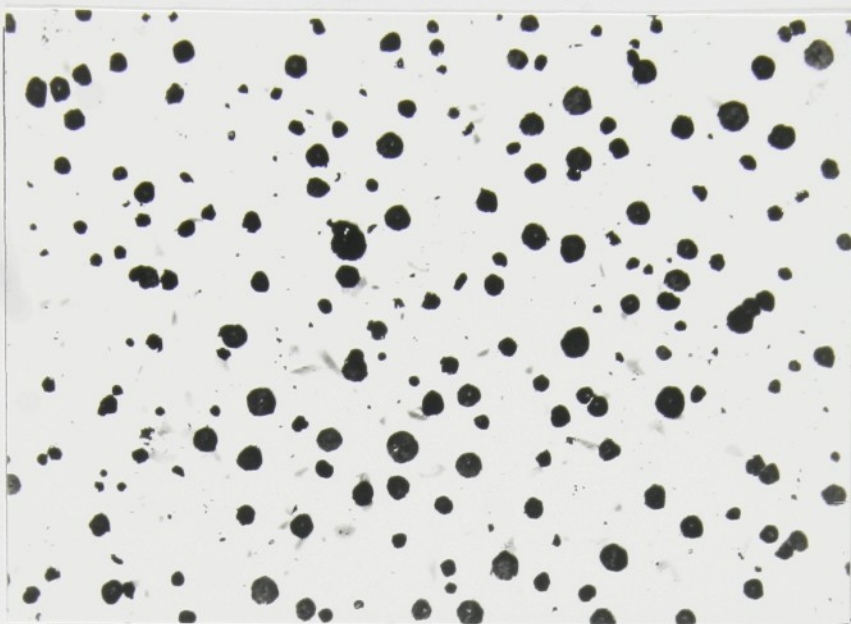
| číslo vzorku | čas odběru vzorku [min] | $a_o$ [ppm] rovnice ČSAV | $a_o$ [ppm] rovnice CELOX | mikrostruktura vzorku podle ČSN 420461 |
|--------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------------|
| 1.1          | 5                       | 0,4                      | 0,6                       | 90%VI7+10%V7-Fe96-P1-P6                |
| 1.2          | 20                      | 0,15                     | 0,4                       | 90%VI7+10%V7-Fe96-P1-P6                |
| 1.3          | 35                      | 0,07                     | 0,3                       | 70%VI7+30%V7-Fe96-P1-P6                |

Tab.15. Čas odběru vzorků pro stanovení mikrostruktury a aktivita kyslíku v tavenině v době odběru vzorku, tavba č.1

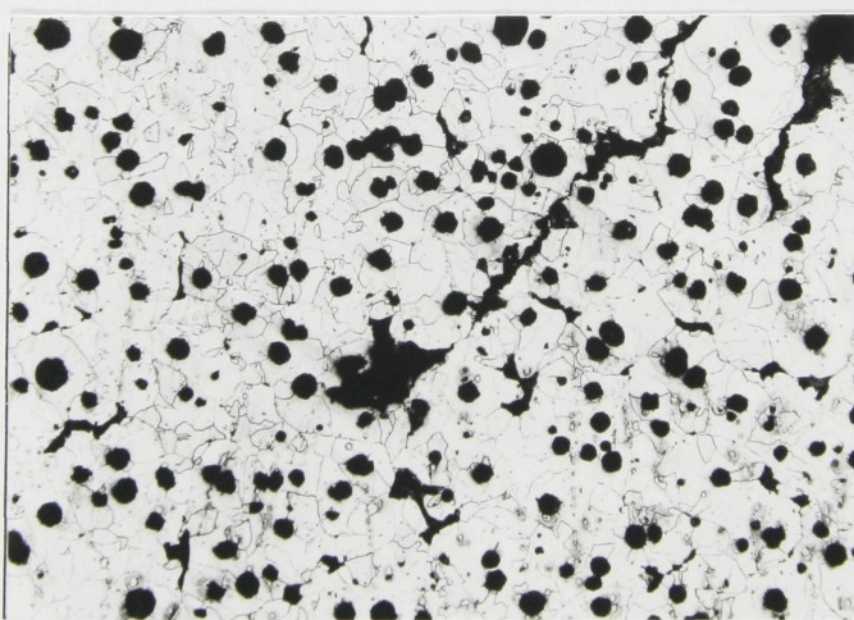


| číslo<br>vzorku | čas odběru<br>vzorku [min] | $a_o$ [ppm]<br>rovnice<br>ČSAV | $a_o$ [ppm]<br>rovnice<br>CELOX | mikrostruktura vzorku podle<br>ČSN 420461 |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|
| 2.1             | 15                         | 0,16                           | 0,33                            | VI6-P1-P70-Fe30                           |
| 2.2             | 29                         | 0,08                           | 0,25                            | VI6-P1-P70-Fe30                           |
| 2.3             | 39                         | 0,06                           | 0,26                            | 50%VI6+50%V6-P1-P45-C40-<br>Cv6000        |
| 2.4             | 45                         | 0,05                           | 0,3                             | 50%VI6+50%V6-P1-P45-Fe15-C25-<br>Cv6000   |

Tab.16. Čas odběru vzorků pro stanovení mikrostruktury a aktivita kyslíku v tavenině  
v době odběru vzorku, tavba č.2



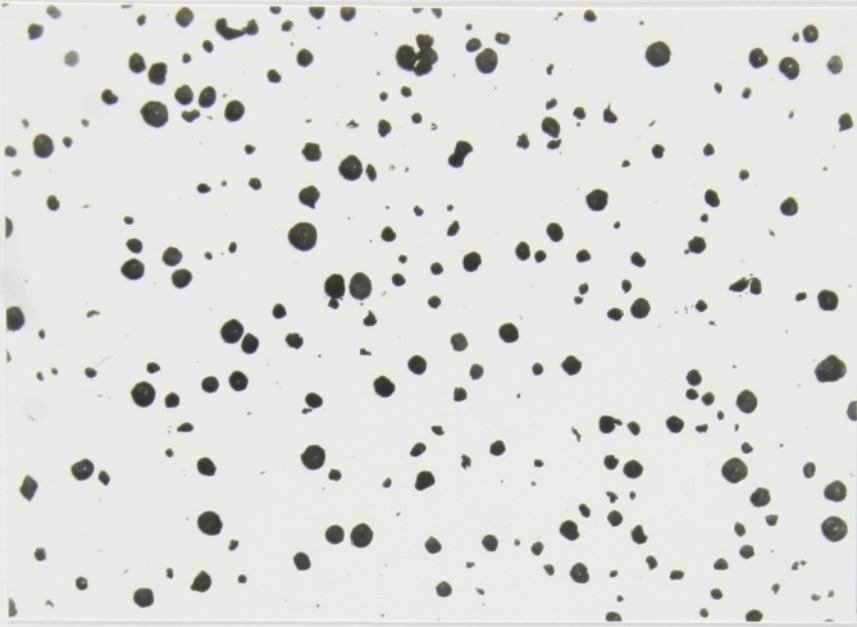
Obr. 22a. Struktura grafitu vzorku 1.1: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 7, neleptáno, zvětšeno 100 ×



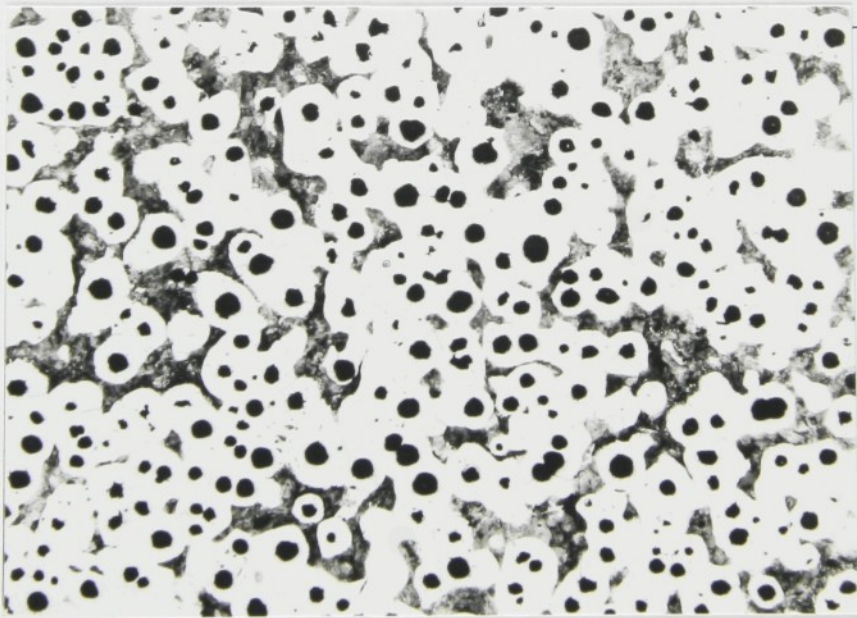
Obr.22b. Mikrostruktura vzorku 1.1: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 7, kovová hmota feriticko - perlitická, s obsahem feritu 95%, perlit lamelární o obsahu 5%, výskyt volného cementitu nulový, leptáno 3% Nitalém, zvětšeno 100 ×

*Sachet se nepoplatuje fotu!*





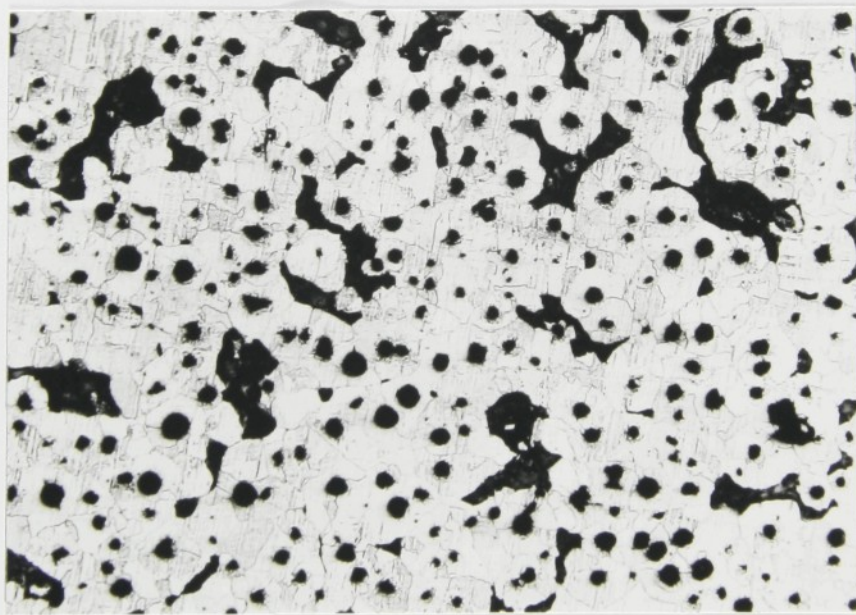
Obr. 23a. Struktura grafitu vzorku 1.2: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 7, neleptáno, zvětšeno 100 ×



Obr.23b. Mikrostruktura vzorku 1.2: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 7, kovová hmota feriticko - perlitická, s obsahem feritu 85%, perlit lamelární o obsahu 15%, výskyt volného cementitu nulový, leptáno 3% Nitalem, zvětšeno 100 ×

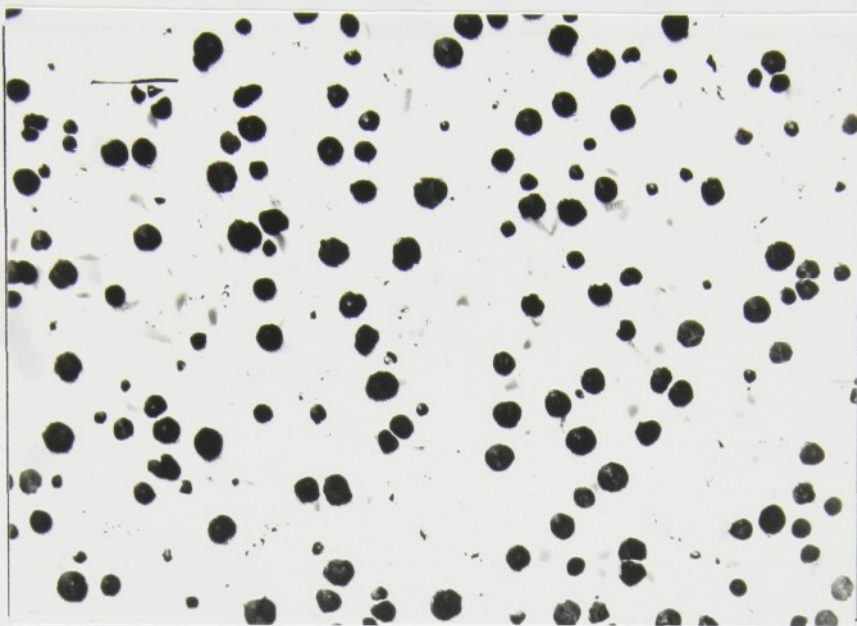


Obr. 24a. Struktura grafitu vzorku 1.3: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 7, nelepáno, zvětšeno 100 ×

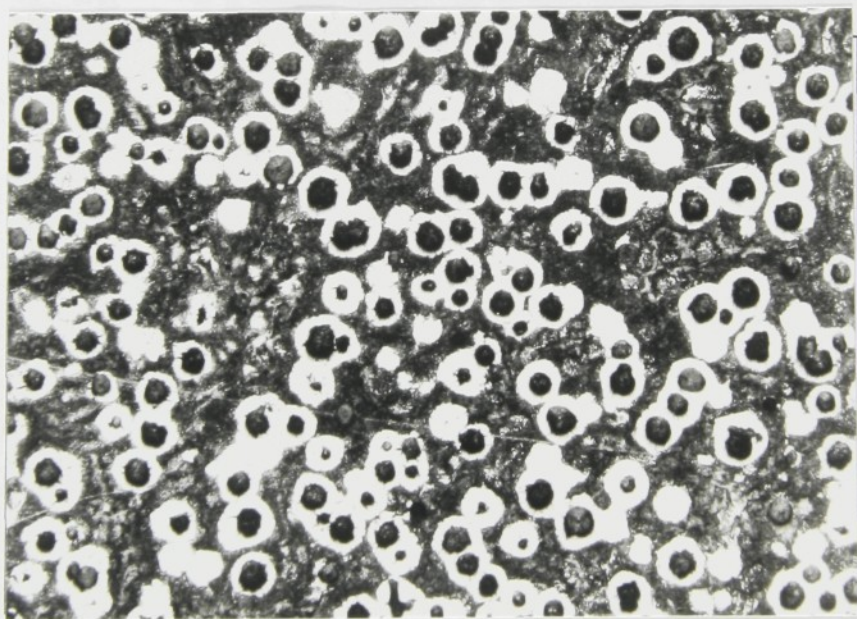


Obr.24b Mikrostruktura vzorku 1.3: Grafit ze 70% globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 7, z 30% nepravidelně zrnitý V, velikost 7, kovová hmota feriticko - perlitická, s obsahem feritu 90%, perlit lamelární o obsahu 10%, výskyt volného cementitu nulový, leptáno 3% Nítalem, zvětšeno 100 ×

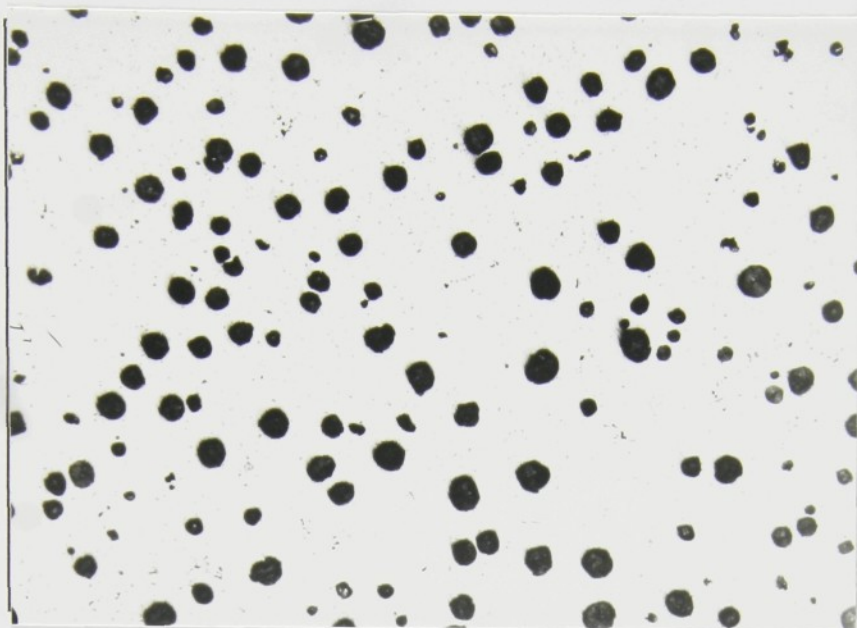




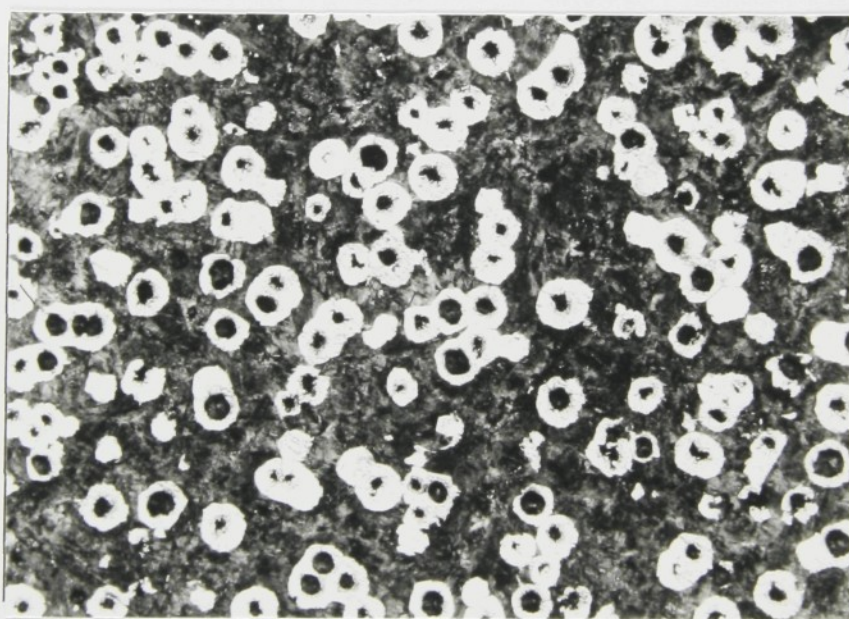
Obr. 25a. Struktura grafitu vzorku 2.1: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, neleptáno, zvětšeno 100 ×



Obr.25b. Mikrostruktura vzorku 2.1: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, kovová hmota perliticko - feritická, s obsahem lamelárního perlitu 70%, obsah feritu 30%, výskyt volného cementitu nulový, leptáno 3% Nitalém, zvětšeno 100 ×

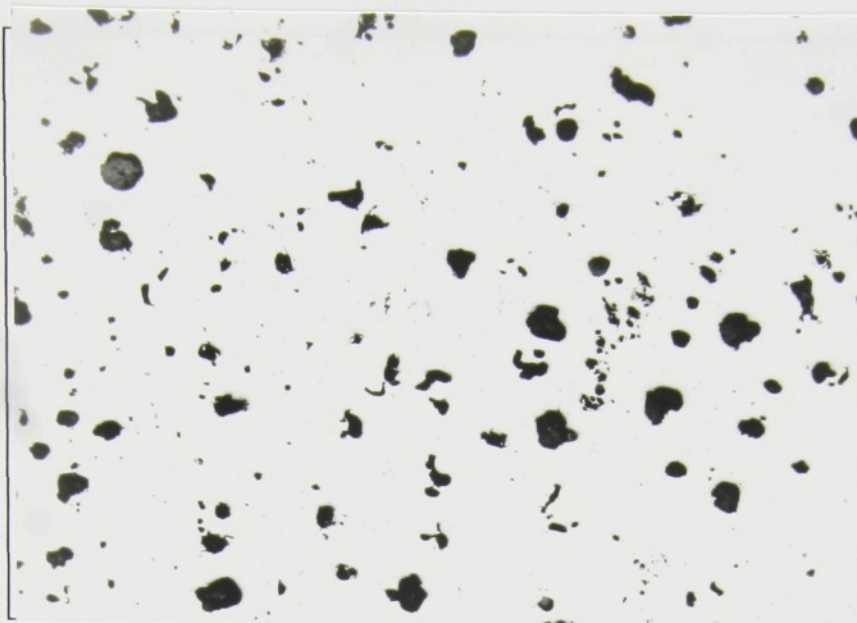


Obr. 26a. Struktura grafitu vzorku 2.2: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, neleptáno, zvětšeno 100 X

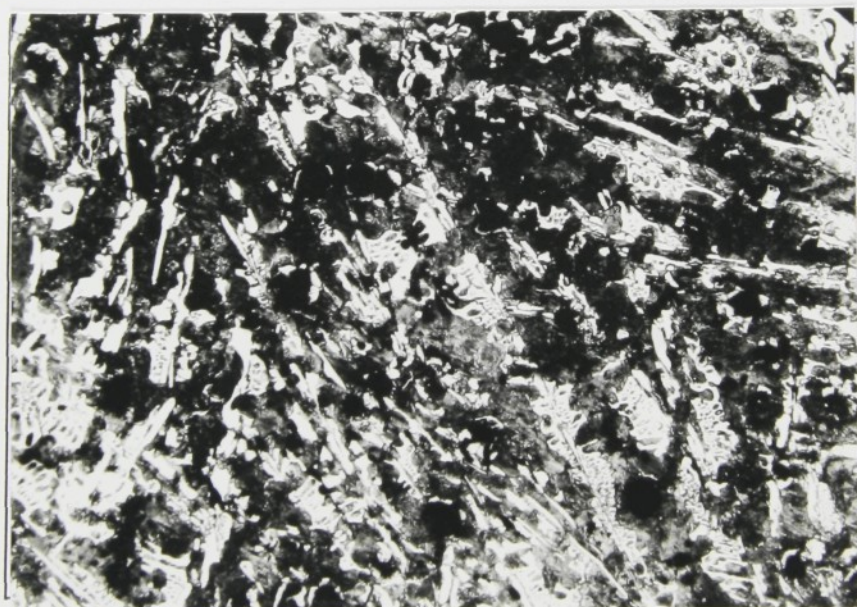


Obr.26b. Mikrostruktura vzorku 2.2: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, kovová hmota perliticko - feritická, s obsahem lamelárního perlitu 70%, obsah feritu 30%, výskyt volného cementitu nulový, leptáno 3% Nitalem, zvětšeno 100 X





Obr. 27a. Struktura grafitu vzorku 2.3: Grafit z 50% globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, z 50% nepravidelně zrnitý V, velikost 6, neleptáno, zvětšeno 100 ×

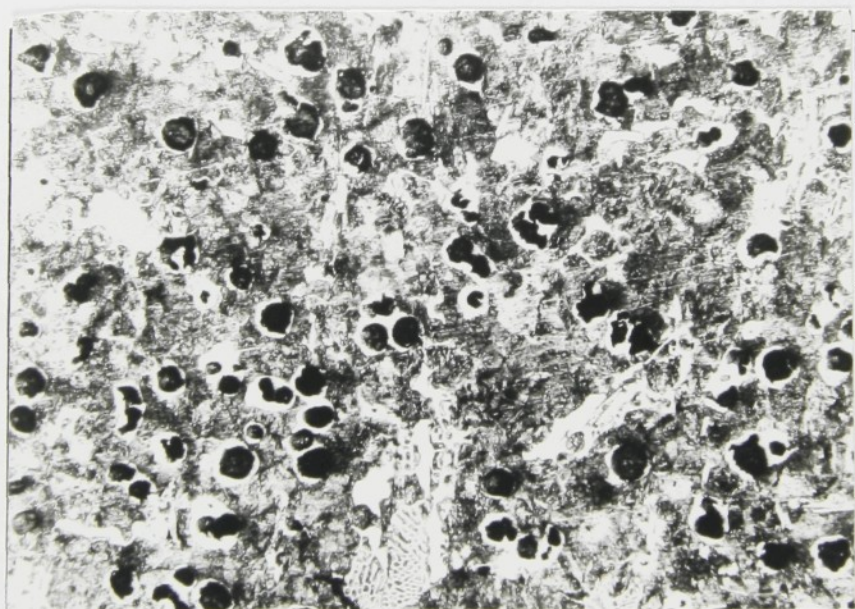


Obr.27b. Mikrostruktura vzorku 2.3: Grafit z 50% globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, z 50% nepravidelně zrnitý V, velikost 6, kovová hmota s obsahem lamelárního perlitu 50%, výskyt cementitu v množství 50%, velikost největších útvarů cementitu nepřesahuje  $6000 \mu\text{m}^2$ , leptáno 3% Nítalem, zvětšeno 100 ×





Obr. 28a. Struktura grafitu vzorku 2.3: Grafit z 50% globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, z 50% nepravidelně zrnitý V, velikost 6, neleptáno, zvětšeno 100 ×



Obr.28b. Mikrostruktura vzorku 2.4: Grafit z 50% globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, z 50% nepravidelně zrnitý V, velikost 6, kovová hmota s obsahem lamelárního perlitu 60%, obsah feritu 10%, výskyt cementitu v množství 30%, velikost největších útvarů cementitu nepřesahuje  $6000 \mu\text{m}^2$ , leptáno 3% Nitalem, zvětšeno 100 ×



3.4.3 Měření aktivity kyslíku v peci po modifikaci

Cílem tohoto měření bylo sledování reoxidace namodifikované taveniny v peci. Protože v pánvi je reoxidace příliš pomalá a ke změně tvaru grafitu nedojde, nechali jsme taveninu reoxidovat v elektrické indukční peci při zapnutém buzení. Zapnutím buzení pece došlo k intenzivnímu promíchávání taveniny a zároveň k udržování teploty na výšce přibližně 1480°C. Tím se podstatně urychlila reoxidace a zároveň se odstranilo nebezpečí ztuhnutí taveniny. Udržováním teploty taveniny na přibližně stejné hodnotě jsme se zároveň vyhnuli zkreslení výsledků vlivem změny aktivity se změnou teploty.

3.4.3.1 Vedení tavby

V elektrické indukční peci byla natavena vsázka o hmotnosti 2000kg.

- Složení vsázky: vratný materiál: 1600kg
- ocelové plechy: 400kg
- FeSi75: 10kg
- nauhličovadlo ODRAX: 35kg

Chemické složení vsázkových materiálů je uvedeno v tab.6.

1t nataveného materiálu byla normálně odlita, na zbývajících 1t jsme prováděli vlastní měření. Chemické složení taveniny před modifikací je v tab.17.

| Chemické složení vzorku [%] |     |      |      |     |      |      |      |       |
|-----------------------------|-----|------|------|-----|------|------|------|-------|
| C                           | Si  | Mn   | P    | Mg  | S    | Cu   | Cr   | Al    |
| 3,57                        | 2,2 | 0,28 | 0,04 | 0.0 | 0,02 | 0,41 | 0,02 | 0,009 |

Tab.17. Chemické složení taveniny před modifikací

Tavba byla po dobu 15min udržována na teplotě 1520°C

- Průběh modifikace: množství modifikované taveniny: 1000kg
- množství modifikátoru: 1,9kg
- dobu modifikace: 1min



Při přelévání z konvertoru zpět do pece nebyla tavenina očkovaná, ve formách pro odběr vzorků nebyla umístěna očkovací tělíska GERMALLOY. Na aktivitu kyslíku měla vliv pouze dezoxidace hořčíkem a reoxidace vzdušným kyslíkem. Nedošlo ani k ovlivnění struktury vzorku očkováním ve formě. Tavenina byla udržována v peci na teplotě  $1480^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ . Přibližně každých 5min byla změřena aktivita kyslíku a odebrán vzorek pro metalografii. 1.vzorek pro určení chemického složení byl odebrán z pece okamžitě po přelití do pece, druhý vzorek 12min po modifikaci. Chemické složení těchto vzorků je v tab.18.

| vzorek    | Chemické složení vzorku [%] |     |      |      |       |      |      |      |       |
|-----------|-----------------------------|-----|------|------|-------|------|------|------|-------|
|           | C                           | Si  | Mn   | P    | Mg    | S    | Cu   | Cr   | Al    |
| 1. vzorek | 3,57                        | 2,2 | 0,28 | 0,04 | 0,032 | 0,02 | 0,41 | 0,02 | 0,009 |
| 2.vzorek  | 3,57                        | 2,2 | 0,28 | 0,04 | 0,012 | 0,02 | 0,41 | 0,02 | 0,009 |

Tab.18. Chemické složení taveniny po modifikaci

3.4.3.2 Naměřené hodnoty aktivity kyslíku

Aktivita kyslíku byla měřena v peci před modifikací (tab.19) a po modifikaci. Hodnoty aktivity kyslíku naměřené v peci po modifikaci jsou uvedeny v tab.20, čas byl měřen od okamžiku přelití taveniny z konvertoru do pece.

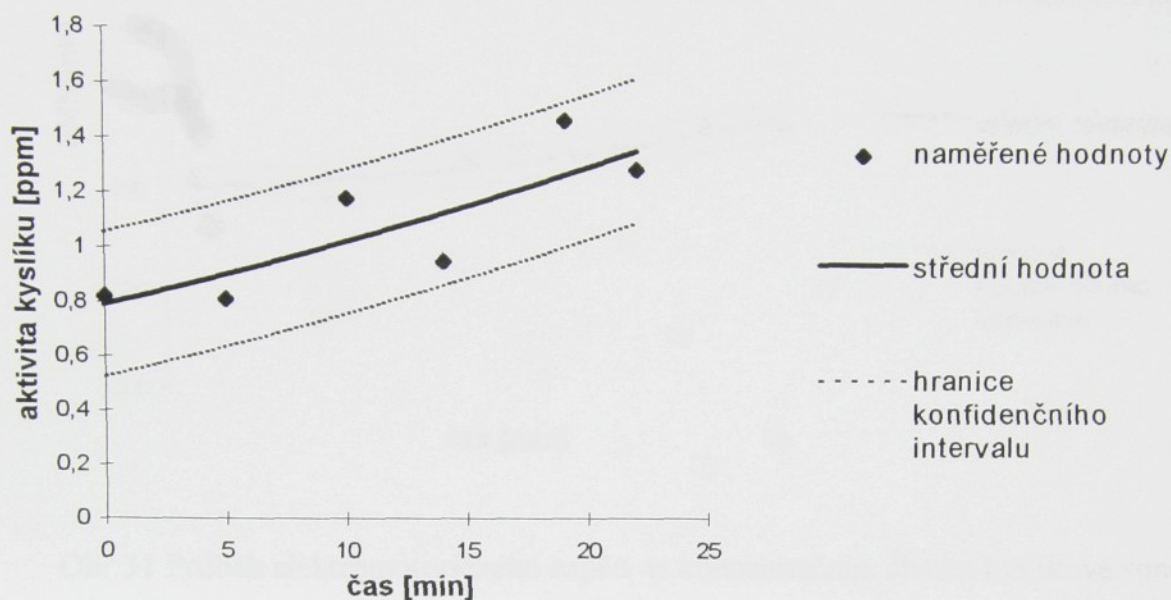
| t [°C] | EMN[mV] | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. CELOX | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. `CSAV |
|--------|---------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1461   | -165    | 1,33                             | 1,13                             |
| 1451   | -160    | 1,34                             | 1,09                             |
| 1527   | -165    | 2,09                             | 3,30                             |
| 1527   | -146    | 2,68                             | 2,91                             |

Tab.19. Aktivita kyslíku v EIP č.1 před modifikací

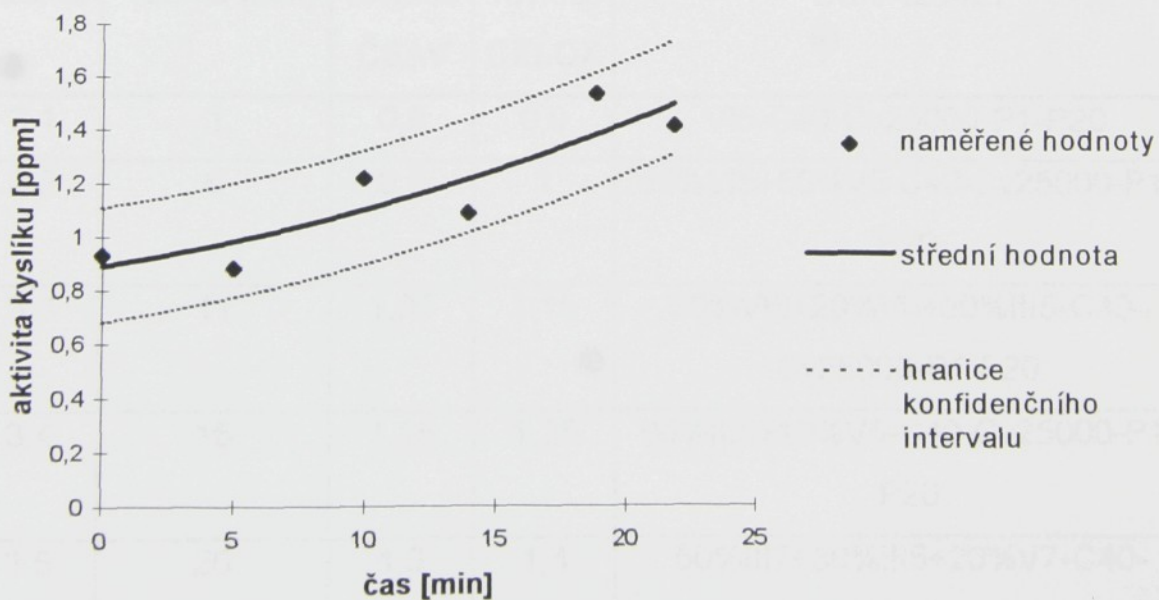
| Čas [min] | t [°C] | EMN[mV] | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. CELOX | a <sub>o</sub> [ppm]<br>r. `CSAV |
|-----------|--------|---------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0         | 1470   | -196    | 0,93                             | 0,82                             |
| 5         | 1479   | -204    | 0,88                             | 0,81                             |
| 10        | 1490   | -186    | 1,22                             | 1,18                             |
| 14        | 1467   | -183    | 1,09                             | 0,95                             |
| 19        | 1490   | -168    | 1,54                             | 1,47                             |
| 22        | 1477   | -168    | 1,42                             | 1,29                             |

Tab.20. Aktivita kyslíku v elektrické indukční peci č.1 po modifikaci při zapnutém buzení

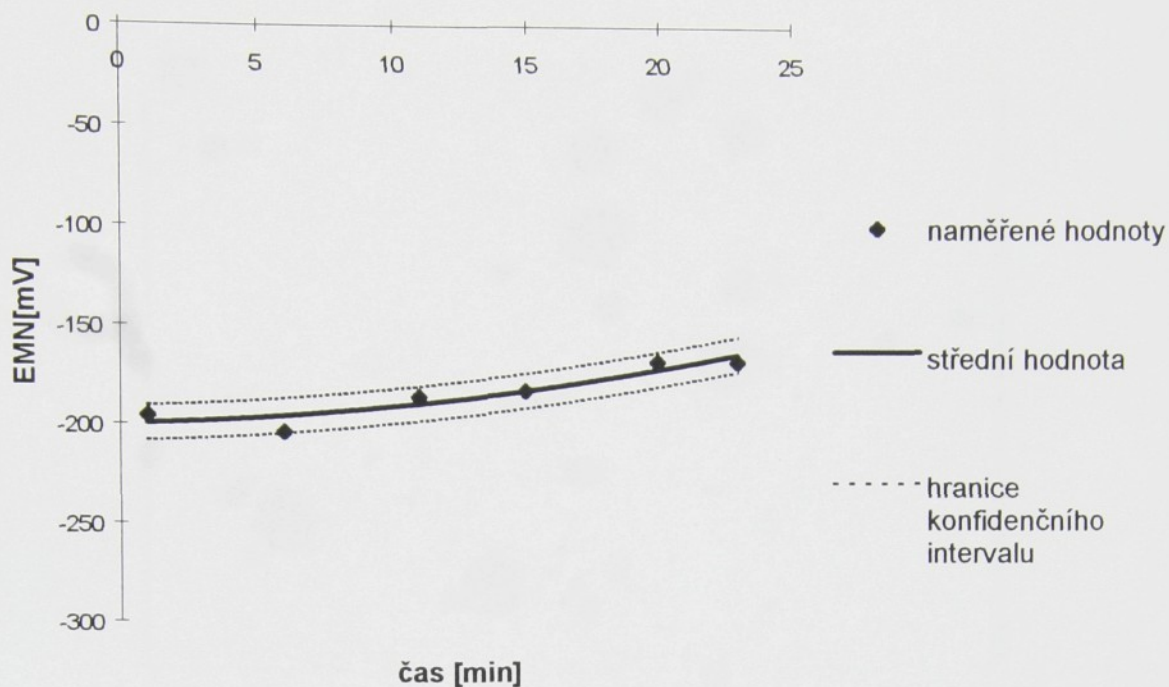




Obr.29 Průběh aktivity kyslíku v peci po modifikaci (r. ČSAV), šířka konfidenčního intervalu  $\varepsilon = 0,27$



Obr.30 Průběh aktivity kyslíku v peci po modifikaci (r. CELOX), šířka konfidenčního intervalu  $\varepsilon = 0,22$



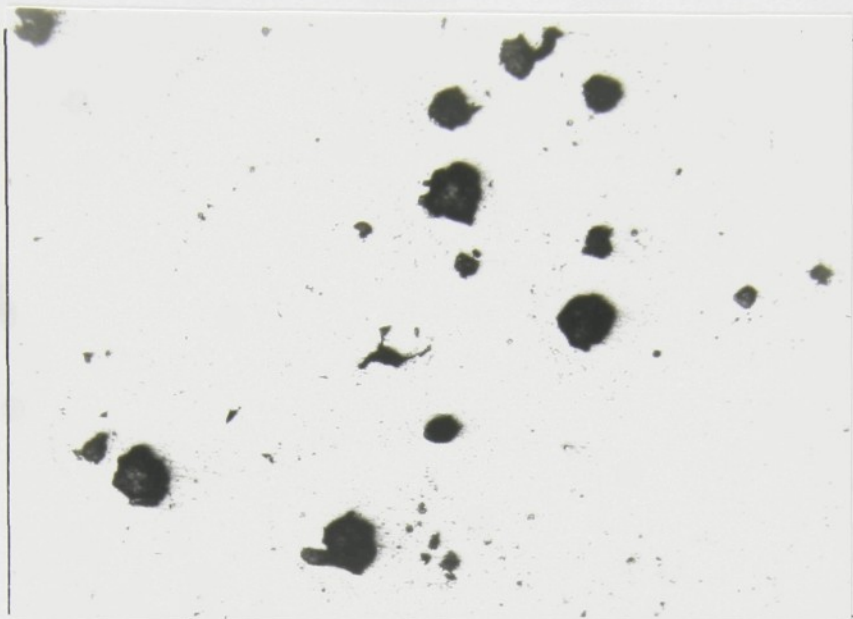
Obr.31 Průběh elektromotorického napětí na koncentračním článku kyslíkové sondy v peci po modifikaci Mg, šířka konfidenčního intervalu  $\varepsilon = 9$

### 3.4.3.3 Mikrostruktura vzorků

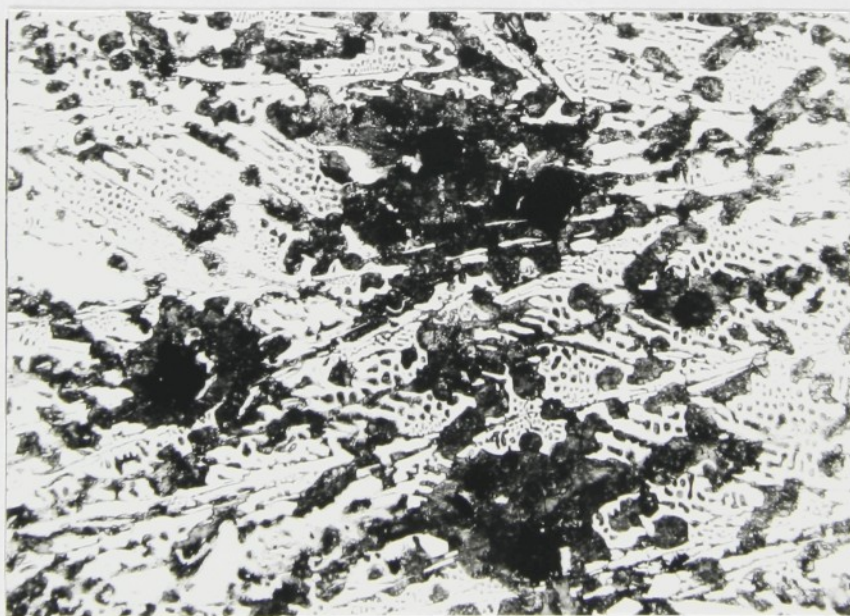
| číslo vzorku | čas odběru vzorku [min] | $a_o$ [ppm] rovnice ČSAV | $a_o$ [ppm] rovnice CELOX | mikrostruktura vzorku podle ČSN 420461   |
|--------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------------------|
| 3.1          | 1                       | 0,8                      | 0,9                       | VI5-C40-Cv25000-P1-P20                   |
| 3.2          | 6                       | 0,9                      | 1                         | 50%VI5+50%V5-C40-Cv25000-P1-P20          |
| 3.3          | 11                      | 1,05                     | 1,15                      | 30%VI6+20%V6+50%III5-C40-Cv25000-P1-P20  |
| 3.4          | 15                      | 1,15                     | 1,25                      | 90%III5+10%V5-C40-Cv25000-P1-P20         |
| 3.5          | 20                      | 1,3                      | 1,4                       | 50%III7+30%III5+20%V7-C40-Cv25000-P1-P20 |

Tab.21. Čas odběru vzorků pro stanovení mikrostruktury a aktivita kyslíku v tavenině v době odběru vzorku



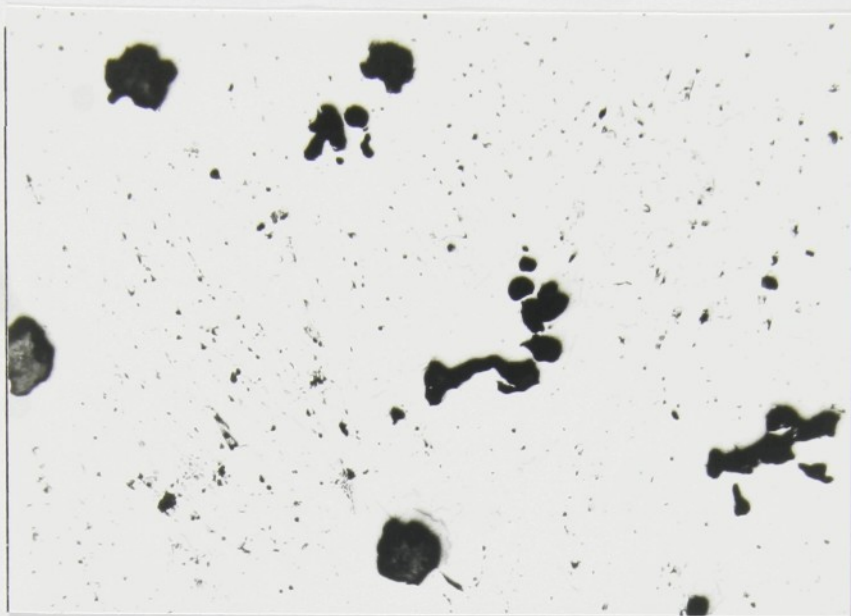


Obr.32a. Struktura grafitu vzorku 2,1: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 5, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, neleptáno, zvětšeno 100 ×

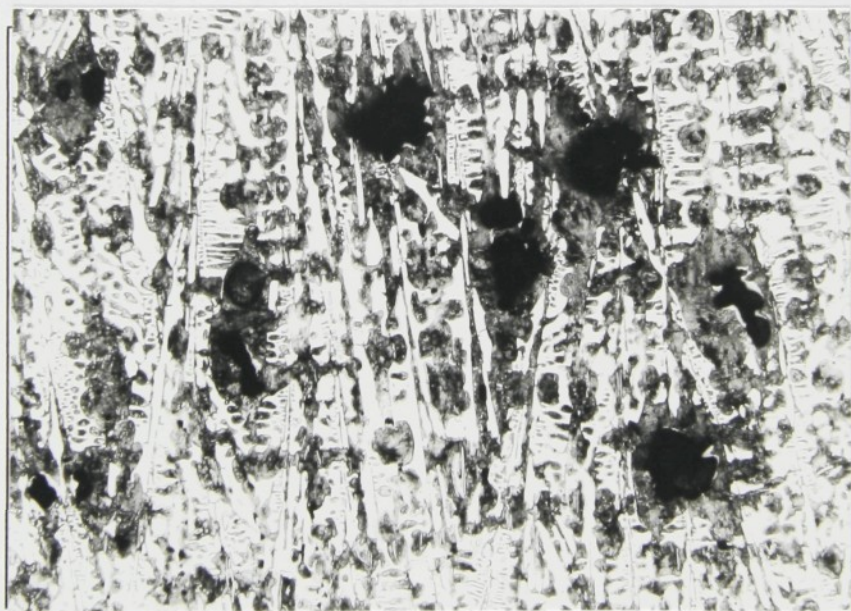


Obr.32b. Mikrostruktura vzorku 3.1: Grafit globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 5, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, kovová hmota z 60% volný cementit, velikost největších útvarů cementitu přesahuje  $25000 \mu\text{m}^2$ , 40% lamelárního perlitu, leptáno 3% Nitemem, zvětšeno 100 ×



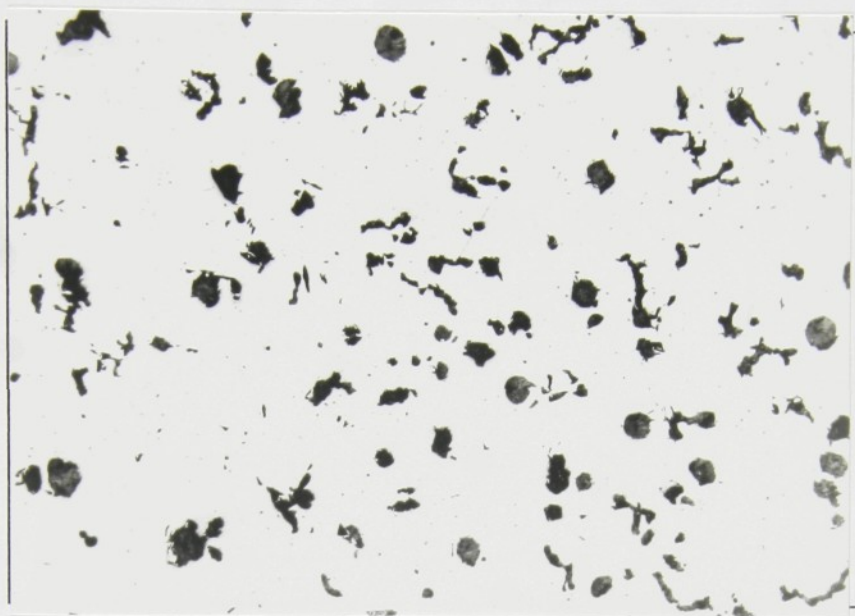


Obr. 33a. Struktura grafitu vzorku 3.2: Grafit z 50% globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 5, z 50% nepravidelně zrnitý V, velikost 5, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, neleptáno, zvětšeno 100 X



Obr.33b. Mikrostruktura vzorku 3.2: Grafit z 50% globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 5, z 50% nepravidelně zrnitý V, velikost 5, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, kovová hmota z 60% volný cementit, velikost největších útvarů cementitu přesahuje  $25000 \mu\text{m}^2$ , 40% lamelárního perlitu, leptáno 3% Nital, zvětšeno 100 X



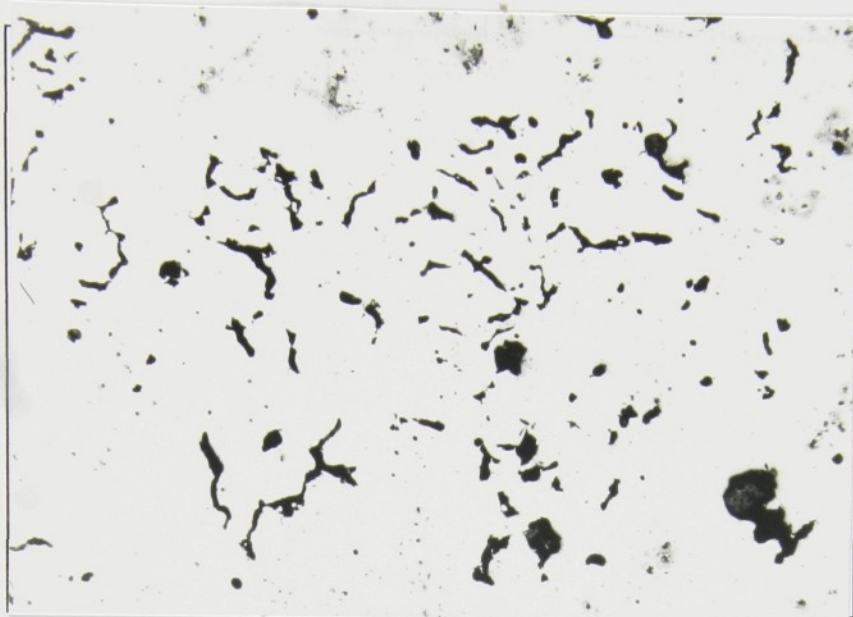


Obr. 34a. Struktura grafitu vzorku 3.3: Grafit z 30% globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, z 20% nepravidelně zrnitý V, velikost 6, z 50% červíkovitý III, velikost 5, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, neleptáno, zvětšeno 100 X

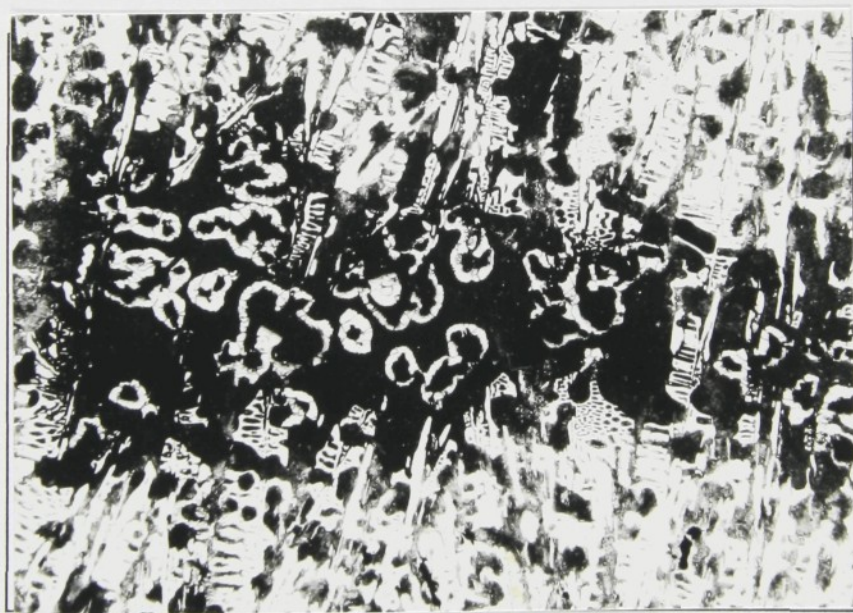


Obr.34b. Mikrostruktura vzorku 3.3: Grafit z 30% globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6, z 20% nepravidelně zrnitý V, velikost 6, z 50% červíkovitý III, velikost 5, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, kovová hmota z 60% volný cementit, velikost největších útvarů cementitu přesahuje  $25000 \mu m^2$ , 40% lamelárního perlitu , leptáno 3% Nitalem, zvětšeno 100 X





Obr. 35a. Struktura grafitu vzorku 3.4: Grafit z 90% červíkovitý III, velikost 5, z 10% nepravidelně zrnitý V, velikost 5, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, neleptáno, zvětšeno 100 X

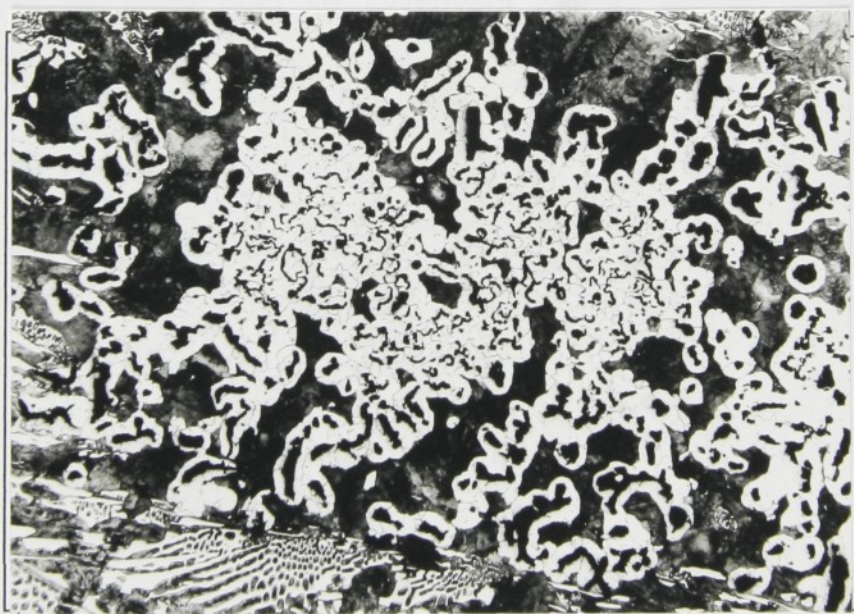


Obr.35b. Mikrostruktura vzorku 3.4: Grafit z 90% červíkovitý III, velikost 5, z 10% nepravidelně zrnitý V, velikost 5, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, kovová hmota z 60% volný cementit, velikost největších útvarů cementitu přesahuje  $25000 \mu\text{m}^2$ , 40% lamelárního perlitu , leptáno 3% Nitalem, zvětšeno 100 X





Obr. 36a. Struktura grafitu vzorku 3.5: Grafit z 50% červíkovitý III, velikost 6, z 50% lupínkový, velikost 7, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, neleptáno, zvětšeno 100 X



Obr.36b. Mikrostruktura vzorku 3.5: Grafit z 50% červíkovitý III, velikost 6, z 50% lupínkový, velikost 7, rozložení grafitu je nerovnoměrné ve shlucích, kovová hmota z 60% volný cementit, velikost největších útvarů cementitu přesahuje  $25000 \mu\text{m}^2$ , 40% lamelárního perlitu, leptáno 3% Nital, zvětšeno 100 X



#### 4. Diskuse výsledků experimentální části

Cílem experimentální části bylo zjištění aktivity kyslíku v tavenině pro výrobu LKG v průběhu její výroby. V druhé fázi měření byla měřena aktivita kyslíku v tavenině namodifikované hořčíkem při reoxidaci v elektrické indukční peci. Aktivita kyslíku byla měřena na tavbě č.1 a č.2 v EIP před modifikací hořčíkem, dále v pánvi po modifikaci hořčíkem a grafitizačním očkovaní. U tavby č.3 byla aktivita kyslíku měřena v elektrické indukční peci před modifikací a po modifikaci hořčíkem. V průběhu měření byly odebírány vzorky pro určení mikrostruktury, na kterých se zjišťovala účinnost modifikace.

Podle teoretických předpokladů by měla aktivita kyslíku po modifikaci prudce poklesnout. Tento pokles je způsoben dezoxidačním účinkem hořčíku. Po dosažení rovnováhy mezi kyslíkem a hořčíkem v tavenině a zastavení poklesu aktivity kyslíku by mělo dojít ke zvyšování aktivity kyslíku vlivem reoxidace vzdušným kyslíkem. Úbytek hořčíku, popřípadě jeho úplné vyhoření má za následek změnu tvaru grafitu z kuličkového na červíkovitý nebo lupínkový.

Po modifikaci hořčíkem a grafitizačním očkovaní došlo u tavby č.1 k poklesu aktivity kyslíku z 2ppm (1) při  $t = 1510^{\circ}\text{C}$  na 0,5ppm (1) při  $t = 1410^{\circ}\text{C}$  těsně po modifikaci. Pokles  $a_o$  se zastavil až po 35min od přelití do pánve na hodnotě 0,07ppm při  $t = 1240^{\circ}\text{C}$ . Podle grafických průběhů znázorněných na obr.16 a obr.17 k růstu  $a_o$  nedošlo ani po 50min, kdy již bylo nutno vylít taveninu zpět do pece.

Pokles  $a_o$  v průběhu modifikace byl způsoben dezoxidací taveniny hořčíkem a poklesem teploty. Na snižování  $a_o$  v pánvi mohlo mít vliv pokračování modifikačního procesu, pokud neproběhl beze zbytku v konvertoru. Dominantní vliv na pokles  $a_o$  měl však zřejmě pokles teploty taveniny. Oxidace hořčíku pokračovala i v pánvi. Jednak probíhala oxidace vzdušným kyslíkem (ta však byla ztížena tím, že tavenina stála v klidu v pánvi, což značně zpomalilo pohyb reaktantů), jednak se snižováním teploty taveniny docházelo k reakci hořčíku a kyslíku i při nižších koncentracích vlivem snižování rozpustnosti těchto prvků.



Po 35min se zastavil pokles  $a_o$ , ačkoliv teplota stále klesala. Ustálení  $a_o$  při pokračujícím poklesu teploty by mohlo být počátkem reoxidace taveniny.

Snížení  $a_o$  po modifikaci tavby č.2 na hodnotu 0,3ppm (1) při  $t = 1402^\circ\text{C}$  bylo větší než u tavby č.1. Tento rozdíl byl zřejmě způsoben nižší teplotou taveniny po modifikaci a větší koncentrací modifikátoru v tavbě č.2 (0,05%Mg v tavbě č.2 oproti 0,044%Mg v tavbě č.1). Rozdíly mezi průběhy  $a_o$  v obou tavbách se vyrovnaly po 30min. Pokles  $a_o$  se v tavbě č.2 zastavil na hodnotě 0,05ppm při teplotě  $1210^\circ\text{C}$ .

Tvar grafitu ve vzorcích z tavby č.1 je kuličkový, pouze ve vzorku 1.3 je zvýšený výskyt nepravidelně zrnitého grafitu, mikrostruktura vzorků 1.1, 1.2 a 1.3 je dokumentována na obr.22, 23 a 24. Nedá se však předpokládat, že by šlo o konec modifikačního účinku vlivem reoxidace. Ve formách pro odběr vzorků byla umístěna očkovací tělíska GERMALLOY, kterými byl proveden 3. stupeň očkování. Chemické složení GERMALLOY neznáme, ale je možné, že obsahuje prvky, které mohou podporovat vznik globulárního grafitu.

Ve vzorcích 2.1 a 2.2 je přítomen pouze pravidelně zrnitý grafit (obr.25 a 26). Větší množství perlitu v kovové matici je způsobeno vyšším obsahem mědi v tavbě č.2. U vzorků z tavby č.2 nebyl proveden 3. stupeň očkování, proto je ve vzorcích menší počet globulí grafitu.

Ve vzorcích 2.3 a 2.4 se vyskytl nepravidelně zrnitý grafit, a to ve množství 50% (obr.27 a 28). Tato změna tvaru grafitu by mohla být počátkem konce modifikačního účinku. Kovová hmota vzorků 2.3 a 2.4 obsahuje volný cementit, jak dokumentuje obr.27b a obr.28b. Výskyt volného cementitu je způsoben ztrátou účinnosti grafitizačního očkování.

V tavenině přelitě okamžitě po modifikaci zpět do elektrické indukční pece se snížila  $a_o$  z původních 1,34ppm při teplotě  $1460^\circ\text{C}$  na 0,8ppm při teplotě  $1470^\circ\text{C}$ . Rozdíl mezi aktivitou před a po modifikaci není tak výrazný jako u tavby č.1 a 2, což je způsobeno jednak tím, že teplota se po modifikaci nesnížila a jednak tím, že ještě před změřením aktivity bylo zapnuto buzení pece a tavenina nebyla očkována. Ihned po zapnutí buzení pece začala  $a_o$  vzrůstat. Intenzivní promíchávání taveniny podstatně urychlilo oxidaci taveniny.



Změna tvaru grafitu ve zkušebních odlitcích byla zaznamenána již po 5min od přelití taveniny z konvertoru do pece. Zatímco ve vzorku 3.1, odebraném 1min po přelití taveniny z konvertoru do pece při  $a_o=0,8\text{ppm}$  a  $t = 1470^\circ\text{C}$  byl ještě globulární grafit, vzorek 3.2, odebraný o 5min později při  $a_o=0,9\text{ppm}$  a  $t = 1479^\circ\text{C}$  obsahoval již 50% nepravidelně zrnitého grafitu. Následující vzorky obsahovaly více než 50% červíkovitého grafitu. Přítomnost velkého množství volného cementitu v kovové hmotě je způsoben vynecháním 2. a 3. stupně očkování. Mikrostruktura vzorků z tavby č.3 je dokumentována na obr.32 až 36.

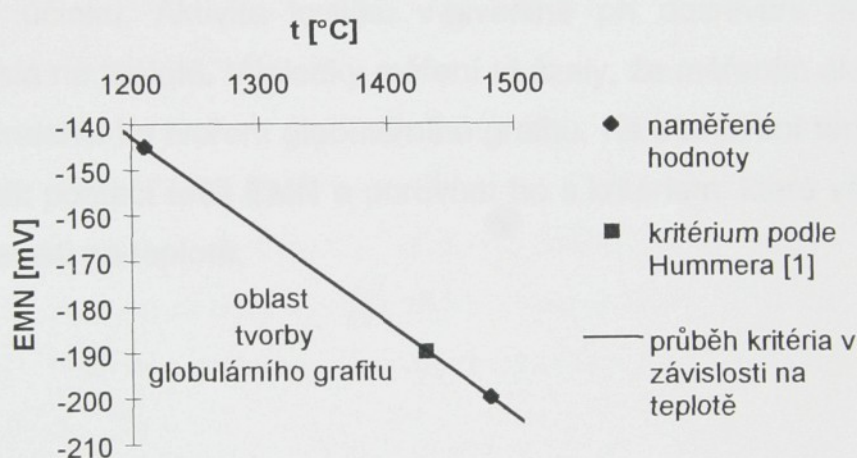
Hodnoty  $a_o$  vypočtené z rovnice CELOX jsou vyšší než aktivity vypočtené z rovnice ČSAV. Čím vyšší je teplota taveniny, tím více se hodnoty  $a_o$  z obou rovnic přibližují. Rovnice CELOX je při teplotách pod  $1350^\circ\text{C}$  citlivější na rozdíl EMN i teploty, proto mají hodnoty  $a_o$  měřené v pánvi a vypočtené podle rovnice CELOX větší rozptyl než  $a_o$  získané z rovnice ČSAV. Při teplotách nad  $1350^\circ\text{C}$  je na změnu teploty citlivější rovnice ČSAV. To se projevilo u měření  $a_o$  v peci po modifikaci, kde se teplota pohybovala okolo  $1470^\circ\text{C}$ , přitom byly hodnoty EMN poměrně stabilní. Hodnoty  $a_o$  naměřené v peci po modifikaci a vypočtené z rovnice ČSAV mají větší rozptyl než hodnoty  $a_o$  spočítané z rovnice CELOX.

Při teplotách vyšších než  $1380^\circ\text{C}$  byla prováděná měření spolehlivější než při teplotách nižších. V průběhu experimentálních prací však byly měřeny aktivity kyslíku i při teplotách, které jsou pro slévárenskou praxi příliš nízké a tedy nepoužitelné. Nízká teplota taveniny při měření  $a_o$  v pánvi (teploty se pohybovaly dokonce pod  $1300^\circ\text{C}$ , jak je uvedeno v tab.13 a v tab.14) byla jednou z příčin zvýšeného rozptylu hodnot  $a_o$ , naměřených v pánvi. Rozptyl hodnot se zvětšil také v důsledku nerovnoměrného ponořování sondy do taveniny a pohybu sondy v tavenině. Výsledné hodnoty  $a_o$ , naměřené v této práci jsou pouze předběžnými výsledky, ze kterých nelze příliš usuzovat na přesnost měření. Pro posouzení přesnosti měření je potřebné daleko větší množství měření zjišťující různé vlivy na přesnost, které zatím nebyly provedeny.

V průběhu měření se byly ve dvou případech naměřeny hodnoty  $a_o$ , které korespondovaly se změnou grafitu z globulárního na nepravidelně zrnitý grafit. K jedné změně tvaru grafitu došlo v tavbě č.3 při teplotě  $1480^\circ\text{C}$  a EMN -200mV, což odpovídá  $a_o$  0,8ppm podle rovnice (1). Další změna tvaru grafitu byla



zaznamenána v tabuli č.2 při teplotě 1210°C a EMN -145mV, což odpovídá  $a_0$  0,05ppm podle rovnice (1). Z těchto výsledků je zřejmé, že jako kritérium pro hodnocení tendence ke tvoření globulárního grafitu nelze použít pouze EMN nebo  $a_0$ . Kritérium by mělo být dáno jako závislost EMN nebo  $a_0$  na teplotě. Při použití dvou bodů, které byly získány v měření by se jednalo o přímku s rovnicí  $EMN = 90,71 - 0,196 \cdot t$ , kde pro EMN, která jsou menší než EMN spočtené z rovnice pro příslušnou teplotu je tendence ke tvoření globulárního grafitu, pro hodnoty vyšší než kritérium bude litina obsahovat podíl nepravidelně zrnitého grafitu, případně grafitu červíkovitého nebo lupínkového (obr.37). Výsledky této rovnice korespondují s výsledky Hummera, který udává jako kritérium  $EMN = -190mV$  pro teplotu 1430°C.



Obr.37 Kritérium pro hodnocení tendence ke tvoření globulárního grafitu získané z výsledků měření  $a_0$  v pánvi po modifikaci tavby č.2 a v peci po modifikaci tavby č.3

## 5. Závěr

Práce obsahuje základní poznatky o působení kyslíku v grafitických litinách. Při experimentálních pracích byla zjišťována aktivita kyslíku v tavenině při výrobě tvárné litiny.

V souladu s teoretickými předpoklady  $a_o$  po modifikaci prudce poklesla a poté následovala reoxidace taveniny.

Při měření  $a_o$  v pánvi po modifikaci hořčíkem a grafitizačním očkovaní nedošlo k úplné reoxidaci z důvodu přílišné zdlouhavosti procesu reoxidace. V peci při zapnutém buzení tavenina reoxidovala okamžitě po modifikaci.

Ve dvou případech byla změřena  $a_o$  v okamžiku, kdy došlo k zeslabování modifikačního účinku. Aktivita kyslíku v tavenině při dozínávání modifikačního účinku je závislá na teplotě. Výsledky měření ukázaly, že měřením aktivity kyslíku lze stanovit tendenci ke tvoření globulárního grafitu. Ke stanovení tendence tvořit globulární grafit postačí určit EMN a porovnat ho s kritériem, které však musí být určeno v závislosti na teplotě.



## 6. Seznam literatury

- [1] Hummer, R. : Praktische Anwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Gusseisen mit Kugelgraphit. Gießerei, 78, 1991, č. 24, s.884 - 889
- [2] Myslivec, T. : Fyzikálně chemické základy ocelářství. SNTL Praha, 1971
- [3] Strapko, J. : Využitie merania aktivity kyslíka v oceli pre hodnotenie taviaceho procesu. (Práce odborné aspirantské zkoušky), VŠDS Žilina, 1985
- [4] Kaptay, G., Stefanescu, D. M. : Theoretical Analysis of the Effect of Oxygen on the Penetration Factor in the Iron/Silica System. Transactions AFS, 100, 1992, s.707 - 712
- [5] Modifikovanie čuguna malými dobavkami ligatury Si - KVZ. Litejnoje proizvodstvo, 10, 1980, s.89 - 92
- [6] Stránský, K., Šenberger, J., Levíček, P., Rek, A. : K problematice tvorby bublin v ocelových odlitcích. Slévárenství, 42, 1994, č.5, s.307 - 309
- [7] Příbyl, J. : Řízené tuhnutí ocelových odlitků, SNTL Praha, 1996
- [8] Picálek, J. : Volný a vázaný kyslík v litině a jeho měření. VŠB Ostrava
- [9] Šlahora, P. : Kontrola jakosti šedé litiny před odléváním. Písemná aspirantská práce, SVÚM
- [10] Šlahora, P., Sedlák, J. : Příspěvek k možnostem kontroly jakosti LLG. Slévárenství 43, 1995, č.5, s.350 - 353
- [11] Sun, H., Phelke, R. D. : Kinetics of Oxidation of Multicomponent Liquid Iron Alloys by Oxidizing Gases. Transactions AFS, 100, 1992, s.371 - 376
- [12] Hughes, I. C. H. : The Role of Gases in the Structure of Cast Iron. Transactions AFS, 1970, s.121 - 133
- [13] Vondrák, V. : Příspěvek k termodynamice hořčíku v roztavené litině. Slévárenství, 38, 1990, č.5, s.184 - 189
- [14] Sýkora, P. : Stav provozní metalurgie tvárné litiny v obloukových pecích. Slévárenství, 19, 1971, č.3, s.150 - 154
- [15] Konečný, L. : Optimálne pôsobenie modifikátora Si - KVZ u liatin s červíkovitým grafitom. 11.metalurgické sympózium, 1.díl, DTZVŠDS Žilina

- [16] TSO F Kombinovaná sonda. (prospekt), Termosondy Kladno s.r.o
- [17] Celox, Temperature/Oxygen Sensors for Molten Metal, (prospekt), Heraeus Electro - Nite Co.
- [18] Lawrenz, D. : Modern Oxygen and Nitrogen Instruments Used in the Metal Industry Transactions AFS, 100, 1992, s. 143 - 146
- [19] Hutla, A., Levíček, P., Stránský, K. : Výpočet aktivity kyslíku v lázni elektrické obloukové pece. Slévárenství, 42, 1994, č.3, s. 161 - 165
- [20] Hájek, M.: Návrh a ověření metodiky měření aktivity kyslíku v grafitických litinách. (diplomová práce). Liberec 1997, TU, FS



Prohlášení k využívání výsledků DP:

Jsem si vědom toho, že diplomová práce je majetkem školy a že s ní nemohu sám bez svolení školy disponovat, a že diplomová práce může být zapůjčena či objednána (kopie) za účelem využití jejího obsahu.

Beru na vědomí, že po 5ti letech si mohu diplomovou práci vyžádat v Univerzitní knihovně TUL v Liberci, kde je uložena.

Jméno a příjmení (-rodné příjmení) : Milan Jelínek

Adresa : Ostřešany 278, Pardubice 2 53002

Podpis : 