

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**STUDIUM VLIVU KYSLÍKU NA EFEKTIVNOST
MODIFIKACE U TVÁRNÝCH LITIN**

MICHAL VRBA

1999

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA STROJÍRENSKÉ METALURGIE

Studijní obor: 23 – 07 - 8
STROJÍRENSKÁ TECHNOLOGIE

Zaměření:
STROJÍRENSKÁ METALURGIE

STUDIUM VLIVU KYSLÍKU NA EFEKTIVNOST MODIFIKACE U TVÁRNÝCH LITIN

Michal Vrba

KSM - 480

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Lubomír Konečný, Csc.
Konzultant diplomové práce: Ing. Milan Jelínek

Rozsah práce a příloh:

Počet stran:	75
Počet tabulek:	38
Počet obrázků:	29
Počet příloh:	-
Počet výkresů:	-

28.květen 1999



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

Katedra strojírenské metalurgie

Studijní rok: 1998/99

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jméno a příjmení

Michal V R B A

obor
zaměření

23 - 07 - 8

**Strojírenská technologie
Strojírenská metalurgie**

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje diplomová práce na téma:

Studium vlivu kyslíku na efektivnost modifikace u tvárných litin.

Zásady pro vypracování:

1. Zhodnotit význam tvárné litiny pro výrobu odlitků.
2. Charakterizovat faktory ovlivňující kvalitu modifikace u tvárných litin se zaměřením na vliv kyslíku.
3. Navrhnout metodiku zkoušek.
4. Experimentální práce
5. Zhodnotit výsledky experimentálních prací a jejich využití.

V 143/99 S

KSM/SM
95 a.

Forma zpracování diplomové práce:

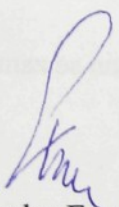
- průvodní zpráva cca 50 stran
- grafické práce výkresy, tabulky a grafy (k doplnění textu)

Seznam literatury :

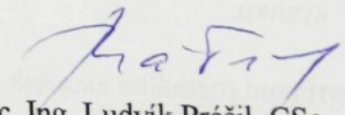
- [1] KARSAY, S.I.: Tvárná litina I výroba, QIT-FER ET TITANE INC; Fompex, spol. s r.o., Trenčín, 1996
- [2] LITOVKA, V.I.: Povyšeni je kačestva vysokopročnovo čuguna v otlivkach, Naukova dumka, Kijev, 1987
- [3] VONDRÁK, V.: Tvárná litina, Tanger s.r.o., 1991 Ostrava
- [4] KONEČNÝ, L., et. al.: Využití EMK sond ke stanovení velmi nízkých aktivit kyslíku u grafitických litin, Metal 97, 6. Mezinárodní metalurgický veletrh a sympozium, 13.-15.května 1997, Ostrava.

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

Konzultant diplomové práce: Ing. Milan Jelínek


Prof. Ing. Jaroslav Exner, CSc.
vedoucí katedry




Doc. Ing. Ludvík Prášil, CSc.
děkan

V Liberci dne 15.2.1999

Platnost zadání diplomové práce je 15 měsíců od výše uvedeného data. Termíny odevzdání diplomové práce jsou určeny pro každý studijní rok a jsou uvedeny v harmonogramu výuky.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**TÉMA: STUDIUM VLIVU KYSLÍKU NA EFEKTIVNOST
MODIFIKACE U TVÁRNÝCH LITIN**

ANOTACE:

Práce shrnuje poznatky o významu tvárných litin pro výrobu odlitku. Charakterizuje faktory ovlivňující kvalitu modifikace u tvárných litin se zaměřením na vliv kyslíku. Dále se práce zabývá sledováním vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a sní spojenou změnou aktivity kyslíku. Výsledky měření jsou zpracovány v experimentální části. Byl prokázán vliv aktivity kyslíku na efektivnost modifikace a vliv křemíku na dezoxidaci taveniny. Pro modifikaci byla používána předslitina VL 4 (FeNiMg) a výsledky těchto experimentů byly porovnány s výsledky předchozích experimentů používajících jiné modifikátory. Žádné změny kyslíku po modifikaci v souvislosti se změnou modifikátoru nebyly zaznamenány.

**SUBJECT: INVESTGATION OF ETECT OF OXIGEN ON
DUCTILE IRON Mg TREATMENT EFFICIENCY**

ABSTRACT:

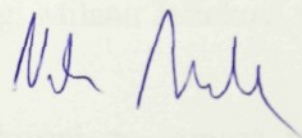
The thesis summarizes knowledge about significance of ductile iron for castings production. Factors affecting quality of Mg treatment are described, particular attention is paid to effect of oxygen. Influence of silicon on melt dezoxidation, resulting in change of oxygen activity has been observed. Influence of oxygen activity on efficiency of Mg treatment has been proved as well as the influence of silicon on melt dezoxidation VL 4 (FeNiMg) alloy has been used for Mg treatment and the results have been compared with results of previous experiments using different alloy. No changes of oxygen activity after Mg treatment in relation to kind of alloy used for Mg treatment have been observed.

PROHLÁŠENÍ

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

V Liberci, 28.dne .6.1999

Podpis:



PODĚKOVÁNÍ

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

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

LKG	litina s kuličkovým grafitem / tvárná litina /
LLG	litina s lupínkovým grafitem / šedá litina /
EMN	elektromoterické napětí v [mV]
EMS	elektromotorická síla [mV]
Mg _S	vazba Mg na S [%]
Mg _{ZTR}	ztráty Mg [%]
Mg _{ZBYT}	nutné zbytkové množství Mg = 0,03 % min.
η Mg	využití Mg (předpokládané)
% Mg _{s1}	množství Mg v předslitině
a _o	aktivita kyslíku [ppm]
M	modul odlitku [cm]
T _L	teplota lití [°C]
0,0861	koefficient tuhnutí pro bentonitovou formu
$\sqrt{250}$	latentní teplo krystalizace tvárné litiny
t	časové ztráty způsobené manipulací s pánví [min.]
q	množství použité předslitiny [%]
P _{celk}	celkový tlak při modifikaci [Bar]
P _{bar}	tlak nad hladinou taveniny [Bar]
P _{met}	metalostatický tlak daný hloubkou ponoření [Bar]
T	teplota [K]
P _{mg}	tlak kondenzace Mg [Bar]
Q _{celk}	celkový obsah kyslíku
Q _{volný}	volný kyslík
Q _{vázaný}	vázaný kyslík ve sloučeninách
ΔG°_T	Gibbsova energie [kJmol ⁻¹]
ΔH°_T	entalpie, reakční teplo reakce [Jmol ⁻¹]
ΔS°_T	změna entropie [Jmol ⁻¹ K]
Rp _{0,2}	smluvní mez kluzu [Mpa]
tab.	tabulka
č.	číslo
n _i	stechiometrické koeficienty

OBSAH:

1.ÚVOD	10
2.TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1.VÝZNAM TVÁRNÉ LITINY PRO VÝROBU ODLITKŮ	12
2.1.1. <i>Ekonomické hledisko použití LKG</i>	12
2.1.2. <i>Mechanické vlastnosti LKG</i>	12
2.1.2.1.Pevnost a rázová houževnatost.....	13
2.1.2.2.Vrubová houževnatost	14
2.1.2.3.Únava materiálu.....	15
2.1.2.4.Útlumová vlastnost LKG	16
2.1.3. <i>Technologické vlastnosti LKG</i>	17
2.1.3.1.Slévárenské vlastnosti LKG	17
2.1.3.1.1.Zabíhavost	17
2.1.3.1.2.Smršťování	18
2.1.3.1.3.Náchylnost LKG ke vzniku vad v odlitku	19
2.1.3.2.Svařitelnost LKG	20
2.1.3.3.Obrobitelnost LKG	21
2.2.METALURGIE LKG	21
2.2.1. <i>Modifikace litiny hořčíkem a jeho předslitinami</i>	22
2.2.2. <i>Ztráty hořčíku při modifikaci</i>	23
2.2.2.1.Ztráty hořčíku vypařováním.....	23
2.2.2.2.Ztráty hořčíku na chemickou vazbu	25
2.2.2.3.Časové ztráty hořčíku	26
2.3.VLIV KYSLÍKU NA KVALITU MODIFIKACE	27
2.3.1. <i>Zdroje kyslíku v litině</i>	27
2.3.2. <i>Forma a působení kyslíku v litině</i>	27
2.3.3. <i>Obsah kyslíku v grafitických litinách</i>	28
2.3.4. <i>Vliv chemického složení na množství a formu kyslíku v litině</i>	29

3.METODIKA MĚŘENÍ.....	34
3.1.PRINCIP MĚŘENÍ	34
3.2.POUŽITÁ MĚŘICÍ ZAŘÍZENÍ A METODIKA MĚŘENÍ.....	36
3.2.1.Kombinovaná sonda TSO – FS.....	36
3.2.2.Vyhodnocovací zařízení.....	37
3.2.3.Metodika měření.....	37
4.SOUČASNÉ POZNATKY O AKTIVITĚ KYSLÍKU	
V GRAFITICKÝCH LITINÁCH	39
4.1.AKTIVITY KYSLÍKU V NEMODIFIKOVANÉ TAVENINĚ.....	39
4.2.AKTIVITA KYSLÍKU PO MODIFIKACI A GRAFITIZAČNÍM OČKOVÁNÍ.	40
5.ZÁVĚR Z PRŮZKUMU LITERATURY	43
6.EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
6.1.CÍL MĚŘENÍ	44
6.2.METODIKA MĚŘENÍ.....	44
6.3.VOLBA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	44
6.3.1.Použitá zařízení.....	45
6.3.2.Vsázkové materiály.....	45
6.4.EXPERIMENTÁLNÍ TAVBY	47
6.4.1.Tavba č.I	47
6.4.1.1.Vedení tavby	47
6.4.2.Tavba č.II.....	49
6.4.2.1.Vedení tavby	49
6.4.3.Tavba č. III.....	52
6.4.3.1.Vedení tavby	52
6.4.4.Tavba č. IV.....	54
6.4.4.1.Vedení tavby	54
6.4.5.Průběhy aktivit kyslíku	57
6.4.6.Vyloučení vlivu křemíku.....	60
6.4.6.1.Tavba č.V.....	60

6.4.6.1.1. Vedení tavby.....	60
6.4.6.2. Tavba č. VI.....	62
6.4.6.2.1. Vedení tavby.....	62
6.4.6.3. Tavba č. VII.....	65
6.4.6.3.1. Vedení tavby.....	65
6.4.7. Průběhy aktivit kyslíku	67
7. DISKUSE VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI	70
8. ZÁVĚR	73
9. POUŽITÁ LITERATURA	74

1. ÚVOD

Litiny dnes tvoří velmi rozsáhlou skupinu strojírenských materiálů s velmi širokou škálou dosažitelných vlastností, které v řadě případů předčí i ocel. Důvodem není jen tato škála užitných vlastností, ale také méně nákladná metalurgie a technologie oproti lité oceli [1].

Litinové odlitky tvoří v současnosti zhruba 85 % celkové světové produkce odlitků. Toto čelní postavení litin je výsledkem dlouholetých výzkumů krystalizace odlitků z litin. Tento výzkum nadále pokračuje a přispívá k zvládnutí procesu krystalizace grafitu v požadovaném tvaru. Důvodem jsou odlišné mechanické, technologické i fyzikální vlastnosti litiny s různým tvarem vyloučeného grafitu od lupínkového přes červíkový k zrnitému.

Tvárná litina zaujímá druhé místo mezi slévárenskými materiály s odhadovaným podílem $20 \div 25$ % z celosvětové produkce odlitků [2,3]. Předpokládá se, že toto číslo neustále poroste. Zvládnutí celé výroby tvárné litiny umožní udržení vysoké kvality odlitků. Proto jsou neustále zvyšovány nároky na kontrolu taveniny tvárné litiny. Mezi standardní kontrolu patří kontrola chemického složení pomocí kvantometru, analytický, nebo metalografický hodnocení mikrostruktury. Tyto metody jsou však nedostačující k popisu a pochopení, jak celý tavící proces skutečně probíhá a neumožňují, v případě potřeby, rychlý zásah do taveniny.

Používá se též kontrola pomocí termické analýzy. Tuto metodu zdokonaluje firma NovaCast, která se snaží své zařízení ATAS stále zdokonalovat a na základě prostředků induktivního učení, umělé inteligence a expertního systému naučit své zařízení interpretovat informace, vytvořit závěr a provést nápravné opatření [4].

Mezi metody, které jsou ve fázi výzkumu, patří měření elektromotorického napětí EMN taveniny, kterou se zabývají práce [5,6].

Další metodou kontroly taveniny, která je ve fázi výzkumu je měření aktivity kyslíku. Měření aktivity kyslíku je metoda velmi rychlá, probíhá přímo na místě

měření. Umožňuje velmi rychle zjistit stav taveniny v průběhu jednotlivých etap výroby litiny a možnost rychlého zásahu do taveniny.

Tato metoda kontroly taveniny se jeví jako velmi perspektivní. Základním problémem pro sledování vlivu kyslíku v grafitických litinách je změřit tento aktivní kyslík s dostatečnou přesností a použitelností měření. Tímto problémem se zabývá Katedra strojírenské metalurgie při TU Liberec.

Je třeba provést více měření a ověření správnosti výsledků této metody. Tento důvod vedl ke zpracování této diplomové práce.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Význam tvárné litiny pro výrobu odlitků

2.1.1. Ekonomické hledisko použití LKG

Pro značný nárůst výroby tvárné litiny hovoří menší náklady na její výrobu a další zpracování. Náklady na výrobu odlitků z tvárných litin činí cca 63 – 67 % nákladů na výrobu odlitků z oceli a přitom realizovaná cena za odlitky z tvárných litin ve sledovaných slévárnách činila v průměru více než 80 % ceny odlitků z nelegovaných ocelí [3].

Pro příklad: pro 1 kg Al - odlitků je potřebí 105 000 kJ energie, na výrobu stejného odlitku z tvárné litiny jen 21 000 kJ. Ve srovnání s ocelí na odlitky a tvářenou ocelí spotřebujeme na výrobu jedné tuny 16,8 GJ energie pro ocel na odlitky, 28 GJ energie pro tvářenou ocel. Pro tvárnou litinu však 14 GJ energie.

Dalších úspor dosáhneme při obrábění. Odlitky z tvárné litiny mají menší přídatky na obrábění než odlitky z oceli. Při obrábění pak odstraňujeme menší objem materiálu z toho plyne úspora:

- času obrábění, energie u strojů, menší opotřebení nástrojů,
- vyšší množství vyrobených kusů, méně odpadu atd.[7].

Další úsporu kterou lze docílit je hmotnost odlitku. Tvárná litina má asi o 8 % menší měrnou hmotnost než ocel. Proto i bez zásahu do konstrukce odlitku dojde k úspoře materiálu. Dalších 10 až 30 % hmotnosti lze ušetřit promyšlenou konstrukcí, která nemusí v tomto případě respektovat omezení daná horšími slévárenskými vlastnostmi oceli [2]. Stručný přehled úspor náhrady základního materiálu tvárnou litinou je v tab.1.[7]. Podrobná ekonomická analýza náhrady výroby lité oceli tvárnou litinou je publikována v [1].

2.1.2. Mechanické vlastnosti LKG

Stručný přehled mechanických vlastností vybraných druhů tvárných litin je pro základní představu uveden v tabulce 2. [8].

odlitek	hmotnost [kg]	materiál		nižší hmotnost surových odlitků	pokles nákladů na obrábění	pokles celkových nákladů	jiné úspory
		původní	LKG ČSN				
píst pracovního válce hydraul. motoru	4	tvářená ocel	422306	30 %	35 %	40 %	uvolnění kapacity strojů pro obrábění
klikový hřídel pro vznětový motor	80	ocelový výkovek	422306	75 %	60 %	80 %	60% mat. náklady, uvolnění kapacity strojů k obrábění
věnc šnekového kola	42	bronz	422306	20 %	zvýšení o 25 %	80 %	80 % mat. náklady
opěrné těleso ložiska	25	červ. kov	422306	20 %	zvýšení o 50 %	70 %	90 % mat. náklady
ojnice kompresoru	22	ocel	42230č	40 %	24 %	27 %	40 % mat. náklady
desky pro vstřikovací lisy na plasty	450 až 1050	litá ocel	422306	20 až 25 %	30 %	30 %	15 % mat. náklady
výstředníkové kolo pro tvářecí lis	3200	litá ocel	422306	50 %	20 %	35 %	45 % mat. náklady
misící rameno stavební míchačky	25	litá ocel	422306	31 %	100 %	45 %	45 % mat. náklady
skříň ložiska	40	litá ocel	422304	14 %	30 %	40 %	14 % mat. náklady

Tab.1: Výhody dosahované přechodem na odlitky z tvárné litiny [7].

2.1.2.1. Pevnost a rázová houževnatost

Pro využití tvárné litiny jako konstrukčního materiálu se často dává důraz na její tvárnost a houževnatost. Tyto vlastnosti však nejsou rozhodující, protože je často převyšuje ocel na odlitky, nebo temperovaná litina.

Ve většině konstrukcí je převážně vycházeno z pevnosti ne z houževnatosti. Konstrukční výpočty většinou vycházejí z meze kluzu s koeficientem bezpečnosti, než z meze pevnosti v tahu. Mez kluzu tvárné litiny bývá obvykle lepší než u litiny šedé, temperované a než u mnoha nelegovaných ocelí na odlitky.

Vzájemné vztahy mezi mezí kluzu a houževnatostí jsou však protichůdné. Chemické složení a mechanické namáhání, které zvyšují mez kluzu, obvykle snižuje odolnost proti rázům. Význam rázové houževnatosti spočívá ve schopnosti plastické deformace. Při vysokých hodnotách tažnosti vykazuje lepší odolnost proti rázům ocel na odlitky, následovaná feritickou, potom perlitickou tvárnou litinou, zatímco odolnost proti rázům šedé litiny je prakticky nulová, viz. obr.1..

Do tažnosti 3 % je však perlitická tvárná litina pod rázovým zatížením spolehlivější než feritická tvárná litina anebo ocel na odlitky [9].

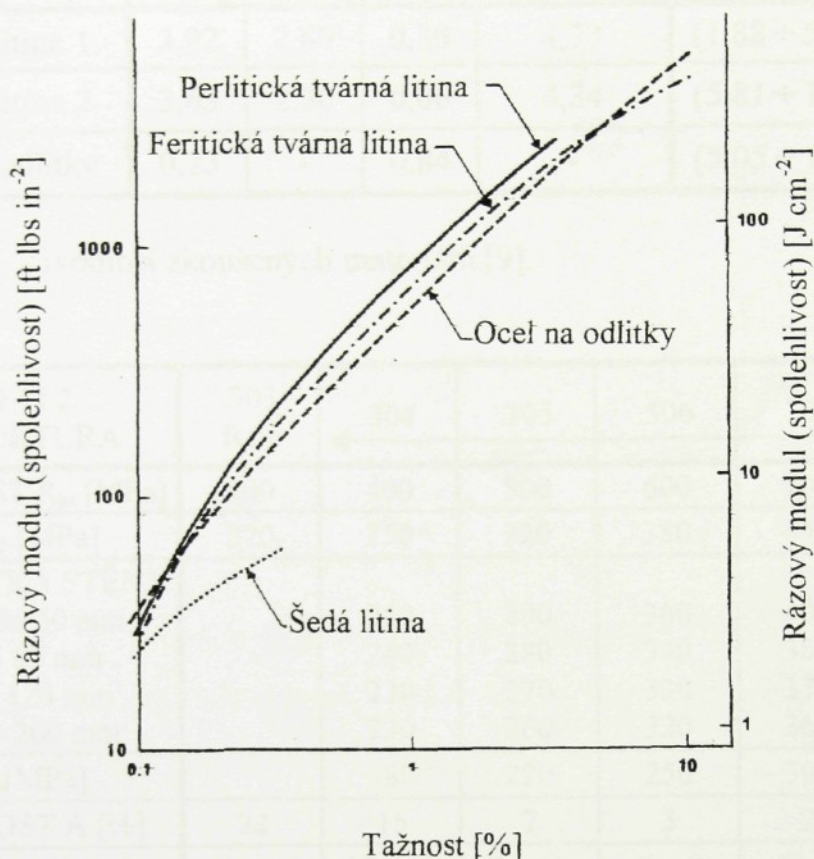
Jestliže plastická deformace nesmí překročit 0,2 %, jak je obvyklé, je pořadí spolehlivosti následující [9,10]:

1. perlitická tvárná litina,
2. feritická tvárná litina,
3. ocel na odlitky,
4. šedá litina .

2.1.2.2. Vrubová houževnatost

Tvar vyloučeného grafitu u tvárných litin má velký význam pro vrubovou houževnatost. Globule grafitu narušuje jen minimálně základní matici litiny. U litiny s lupínkovým grafitem se koncentruje napětí, při zatížení, na špičce lupínku grafitu, které může vést k šíření trhliny a porušení součásti [10]. Zkoušky vrubové houževnatosti jsou normalizovány, avšak podmínky zkoušek jsou většinou pro výrobce tvárné litiny nepřijatelné. Většinou však nejsou požadované.

Zkoušky lomové houževnatosti jsou pro konstruktéry významnější než rázové zkoušky. Dovolují použít okolo 35 až 95 % smluvní meze kluzu $R_{p0,2}$ v závislosti na kvalitě materiálu a nepředvídatelnému množství trhlín vyvolaných zvyšováním napětí v odlitku. Při navrhování odlitku je třeba vyvarovat se chyb, které zvyšují napětí (plynatost, struskovitost, staženiny apod.) a navrhovat rozměry podle konstrukčních výpočtů [9].



Obr. 1. Spolehlivost čtyř různých kovových materiálů pod rázovým zatížením jako funkce plastické deformace [9].

2.1.2.3. Únava materiálu

Neméně důležitou vlastností pro konstruktéry je únava materiálu. Rozsah meze pevnosti v tahu pro ocel a tvárnou litinu byl u zkoušených vzorků mezi 700 – 800 Nmm⁻². Drahá konstrukční ocel byla o 12 až 50 % lepší, tvárná litina odpovídala oceli na odlitky pro 616 Nmm⁻² v případě únavy tah – tlak a pro střídavý ohyb 350 Nmm⁻². M. Sofue a další uvádějí, že s rostoucím počtem kuliček grafitu se zvyšuje odolnost proti únavě. Tento vzájemný vztah však nemusí být přímo úměrný [9].

V Anglii prováděla skupina odborníků porovnávací zkoušky mezi dvěma druhy tvárné litiny a ocelí. Výsledky prokázaly, že se tvárná litina určitého chemického složení, viz. tab. 2, vyrovná v počtu zatěžujících cyklů lité oceli [9].

materiál	chemické složení				únava materiálu [počet cyklů]
	C [%]	Si [%]	Mn [%]	C _e (uhl.ekv)	
tvárná litina 1	3,92	2,60	0,30	4,73	$(1,88 \div 5,66) \times 10^4$
tvárná litina 2	3,63	2,30	0,06	4,34	$(5,81 \div 14,1) \times 10^4$
ocel na odlitky	0,23	-	0,84	-	$(5,05 \div 10,3) \times 10^4$

Tabulka 2. Životnost zkoušených materiálů [9].

LKG 42 2. ... STRUKTURA	.303 ferit	←.304	.305	.306	.307→	.308 perlit
PEVNOST R _m [MPa]	300	400	500	600	700	800
R _{p0,2} [MPa]	220	250	320	380	440	500
TLOUŠŤKA STĚNY						
R _{p0,2} do 50 mm		250	290	360	400	
50 – 80 mm		240	280	340	380	
80 – 120 mm		230	270	330	370	
120 – 200 mm		230	260	320	360	
R _p [MPa]		180	220	250	300	390
TAŽNOST A [%]	22	15	7	3	2	2
KONTRAKCE Z [%]	20 ÷ 35	17 ÷ 32	7 ÷ 20	3 ÷ 8	2 ÷ 6	2 ÷ 4
KCV [Jcm ⁻²]	14	10 ÷ 19	-	3,5 ÷ 10	-	-
TVRDOST HB	110 ÷ 150	135 ÷ 185	170 ÷ 220	200 ÷ 250	235 ÷ 285	270 ÷ 335
E _o × 10 ³ [MPa]			160 ÷ 180			
POISSON konst.		0,21 ÷ 0,29				
σ _{pd} tlak [MPa]	-	700	800	870	1000	1150
DYN NAMÁHÁNÍ tah – tlak [MPa]	± 100	± 110	± 150	± 175	± 200	
OHYB ZA ROTACE [MPa]	± 185	± 200	± 220	± 250	± 280	± 300
KRUT [MPa]	-	± 200	-	± 250	± 300	-

Tabulka 3. Přehled mechanických vlastností tvárných litin [8]

2.1.2.4. Útlumová vlastnost LKG

Další nepřehlédnutelnou vlastností tvárné litiny je schopnost tlumit vibrace. Metodika měření této vlastnosti není dosud sjednocena, protože hodnotu útlumu ovlivňuje jak tvar odlitku, tak frekvenční spektrum. Odlitek z tvárné litiny je schopen absorbovat třikrát více energie než ocelový odlitek. Náhradou ocelového

odlitku odlitkem z tvárné litiny můžeme zklidnit chod strojů a zařízení a omezit jejich hlučnost. Se zklidněním chodu stroje se zvýší také jeho přesnost. Při porovnání feritické a perlitické tvárné litiny má lepší útlumové vlastnosti litina feritická [7].

2.1.3. Technologické vlastnosti LKG

Nejen mechanické vlastnosti materiálu jsou rozhodující pro výběr konstrukčního materiálu pro danou součást. Neméně důležité jsou technologické vlastnosti, které umožní snazší výrobu a zpracování budoucího výrobku.

2.1.3.1. Slévárenské vlastnosti LKG

Sledování a hodnocení slévárenských vlastností tvárné litiny vychází především z metalurgického zpracování taveniny, očkování, sledování naplynění, modifikace, ale také z chemického složení.

2.1.3.1.1. Zabíhavost

Zabíhavost tvárné litiny je velmi dobrá, téměř srovnatelná se zabíhavostí šedé litiny. Zabíhavost se zhoršuje se snížením stupně eutektičnosti. Optimální stupeň eutektičnosti tvárných litin se pohybuje od $0,95 \div 1,05$ [5,8,10,11]. Dobrá zabíhavost umožňuje odlévat tenkostěnné odlitky, avšak musíme dát pozor na rychlost tuhnutí. Při rychlém tuhnutí tenkostěnných odlitků by se ve struktuře mohl objevit cementit. Jedna z metod hodnocení zabíhavosti je spirálová zkouška, kde se měří délka zkušební spirály.

Faktory ovlivňující zabíhavost tvárné litiny [8,9,10]:

- 1) licí teplota - zvýšením licí teploty roste měrné teplo a tím i tekutost taveniny.
- 2) chemické složení litiny – při zvětšujícím se intervalem tuhnutí (interval mezi likvidem a solidem) se zhoršuje tekutost taveniny. V širším intervalu tuhnutí má litina sklon k tvorbě dendritů austenitu na stěnách odlitku. Dendrity intenzivněji odvádějí teplotu a mohou

způsobit zastavení proudu taveniny. Pro uvedené důvody má nejlepší zabíhavost eutektická litina.

- 3) stav tekuté litiny – ovlivňuje rostoucí přehřátí a zchladnutí na lici teplotu, očkování způsobuje rozšíření intervalu tuhnutí (ad.2), dědičné vlastnosti litiny častým přetavováním se zvyšuje obsah plynů a vměstků.
- 4) technologie výroby formy – vliv na zabíhavost má nejen provedení vtokové soustavy a její umístění, ale také tloušťka stěn, rozlehlost nejtenčích stěn, složení formovací směsi, odvod plynů atd..

2.1.3.1.2. Smršťování

Smršťování tvárné litiny má výrazně jiný průběh než u litiny šedé. Oproti uhlíkovým ocelím a šedé litině má tvárná litina výrazné předsmršťovací roztažení (0,6 až 2%). Grafitizace, která probíhá především v období tuhnutí, působí silnou expanzí v celém objemu kovu a tím dochází k zvětšování rozměrů. U šedé litiny je toto předsmršťovací roztažení, vlivem tvaru vyloučeného grafitu, nižší u ocelí k tomuto roztažení nedochází [8].

V důsledku objemového smršťování při tuhnutí vznikají v tepelných osách odlitku nebo v těch částech odlitku, kde odlitek tuhne naposledy, staženiny.

V souvislosti s objemovými změnami je vhodné se zmínit o beználitkové technologii odlévání tvárné litiny, která využívá grafitické expanze pro nahrazení objemového úbytku v celém rozsahu tuhnutí. Tato metoda je určena pro tlustostěnné odlitky s modulem větším než 25 mm. Použití této metody je však spojeno s přísnými metalurgickými podmínkami.

Metalurgické podmínky pro beználitkové odlévání [8,9]:

- vysoká metalurgická kvalita taveniny s malými objemovými změnami v celém rozsahu tuhnutí zajišťuje kompenzaci úbytku taveniny grafitickou expanzí, to vyžaduje uhlíkový ekvivalent v mezích $4,2 \div 4,3$,
- lici teplota nižší než 1350 °C – získání expanze taveniny od odlití až po ztuhnutí taveniny,
- odlévání vysokou lici rychlostí zajišťuje volbu nízké lici teploty, ?

- rozměry zářezů vtokové soustavy musí být pravoúhlé, úzké (výška $13 \div 14$ mm, šířka $4 \times$ výška, délka shodná nebo větší než šířka), aby po odlití ztuhly dříve než nejtenčí část odlitku. Docílíme tak vznik tlaku vyvolaný grafitickou expanzí potřebný pro vyrovnání smrštění,
- je nutné pevně spojit oba díly rámu nebo zatížit horní rám formy, aby nedošlo vlivem vztlaku a grafitické expanze k úbytku kompenzace tuhnoucího objemu.

Na výsledné smrštění odlitku má také nemalý vliv jakost formy [7].

2.1.3.1.3. Náchylnost LKG ke vzniku vad v odlitku

Nedodržení metalurgické i technologické fáze výroby může vést ke vzniku vad. Typickou vadou pro tvárné litiny je degradace zrnitého grafitu nebo výskyt grafitu lamelárního, zvláště u silnostěnných odlitků. Příčinou může být nedokonalý průběh zpracování taveniny hořčíkem nebo přítomnost rušivých prvků. U silnostěnných odlitků s vysokým uhlíkovým ekvivalentem dochází k vyplouvání grafitu do horní části odlitku. Vyplouvání lze potlačit snížením uhlíkového ekvivalentu. U litin s nízkým uhlíkovým ekvivalentem může dendritické tuhnutí vést ke vzniku ředin. Potlačení tohoto jevu docílíme zvýšením uhlíkového ekvivalentu.

Další charakteristickou vadou odlitku je výskyt jemných tmavých až černých vměstků, které se nejčastěji vyskytují v horních částech odlitku. Jde většinou o komplexní oxisulfidy hořčíku. Opatřením je snížení obsahu síry ve výchozí tavenině a zabránění vniknutí strusky do formy.

U tvárných litin se též setkáváme s normální i inverzní zákalkou. Příčinou této vady může být nevhodné složení nebo nedokonalé grafitizační očkování. Vedle těchto vad se mohou vyskytnout i vady další, jako jsou staženiny, bubliny, bodliny, trhliny, vady tvaru, rozměru atd.. Opatřením proti jejich výskytu jsou podobná jako u odlitků z jiných materiálů [8,9].

2.1.3.2. Svařitelnost LKG

Svařování tvárné litiny je podstatně složitější než svařování uhlíkových ocelí, kde při rychlém chladnutí svaru může dojít ke vzniku martenzitu. Zamezit vzniku martenzitu lze volbou oceli s nižším obsahem uhlíku nebo řízením rychlosti chladnutí svaru [12].

Problémy vzniklé při svařování LKG [7,13]:

- tvárná litina má obsah uhlíku v rozsahu $3 \div 4 \%$,
- při rychlém chladnutí taveniny ve svaru se vylučuje uhlík přednostně jako karbid železa – tvrdý, křehký, neobrobitelný,
- uhlíkem nasycený austenit se za běžných podmínek chladnutí svaru transformuje na martenzit,
- při natavení tvárné litiny se vypařuje z taveniny hořčík, jehož přítomnost podmiňuje vyloučení grafitu ve formě kuliček.

Z výše uvedeného je zřejmé, že při tavném svařování může dojít, a zpravidla dochází, z hlediska tvaru grafitu, k nevratným změnám struktury. Jakost kovové matrice je možno tepelným zpracováním upravit. Technologie svařování musí tedy respektovat specifické chování tvárné litiny. Proto se při svařování uplatňují tyto metody [7,8,13]:

- svařování plamenem a jako přídavný materiál se používají tyčinky z tvárné litiny,
- svařování elektrickým obloukem s přídavnými materiály stejného nebo odlišného druhu (především s vysokým obsahem niklu),
- svařování wolframovou elektrodou v inertním plynu, přídavným materiálem je tvárná litina,
- svařováním v inertním plynu s odtavovanou elektrodou na bázi niklu,
- svařování elektrickým obloukem s trubičkovými elektrodami se speciální náplní,
- svařování plazmou,
- stykové metody.

Složení přídatných materiálů by mělo přispívat k potlačení vzniku karbidů a podpořit vznik kuličkového grafitu. Grafitizační schopnost taveniny ve svaru se zvyšuje přidavkem křemíku, proti vzniku karbidů se používá nikl. Úbytek hořčíku je kompenzován z přídatného materiálu [7,13].

2.1.3.3. Obrobitelnost LKG

Nárůst spotřeby odlitků z tvárné litiny způsobuje její dobrá obrobitelnost v porovnání s litou ocelí. Obrobitelnost má vliv na úspory zmíněné v části 2.1.1.

Lepší obrobitelnost tvárné litiny se přičítá grafitu. Nemalý podíl na obrobitelnost má i základní matrice litiny. Perlitické tvárné litiny mají lámavou třísku, která je předpokladem pro práci na obráběcích linkách a automatických strojích. U feritických tvárných litin mohou vznikat jak dlouhé, tak krátké třísky [7].

Při porovnání kvality obrobeného povrchu tvárné litiny a litiny s lupínkovým grafitem je obrobený povrch tvárné litiny kvalitnější a hladší. Přítomnost grafitu, a jeho vhodná orientace, ve tvaru lupínků u LLG zapříčiňuje vylupování celých bloků materiálu. U tvárné litiny tento případ nemůže nastat vlivem tvaru vyloučeného grafitu [9].

2.2. Metalurgie LKG

Při výrobě tvárné litiny jsou kladeny vysoké požadavky na chemické složení taveniny. Vlastnosti taveniny dle V. Vondráka [8] jsou :

- nízký obsah S ($0,01 \div 0,03 \%$),
- nízký obsah P ($0,03 \div 0,06 \%$),
- nízký obsah karbidotvorných prvků, ↓
 - nízký obsah rušivých prvků Pb ($<0,016\%$), Sb ($<0,026\%$), As ($<0,08 \%$), Sn ($<0,13 \%$), Te ($<0,2 \%$), Bi v kombinaci s Ti ($<0,008\%$) [5].

Z hlediska obsahu C a Si volíme $S_C = 0,95 \div 1,05$, tzn. $C_{Ekv} = 4,2 \div 4,3$ jako hodnoty optimální [11].

2.2.1. Modifikace litiny hořčíkem a jeho předslutinami

Základní požadavky při modifikaci [14]:

- 1) spolehlivost modifikace,
- 2) hospodárnost modifikace,
- 3) nízké náklady na modifikaci,
- 4) ekologické podmínky modifikace.

Modifikací ovlivňujeme tvar grafitu při jeho krystalizaci tak, že grafit krystalizuje působením modifikátoru ve tvaru zrn, kuliček. Změna tvaru grafitu se významně podílí na zvýšení mechanických vlastností litiny. Tyto vlastnosti litiny lze dosáhnout v litém stavu nebo tepelným zušlechtěním. Proto má modifikace velký význam pro využití tvárné litiny jako konstrukčního materiálu.

Mechanismus modifikace [5,11,15]:

- 1) při modifikaci dochází k vypařování hořčíku, který se dostává do atomárního stavu a absorbuje na plochách krystalu grafitu, čímž mění rychlost růstu krystalových ploch,
- 2) při modifikaci probíhá desoxidace, odsíření a odplynění taveniny - její rafinace,
- 3) při modifikaci se mění nukleační podmínky grafitizace, zvyšuje se podchlazení, mění se teplota a délka prodlevy.

Avšak průběh modifikace a s ní spojená krystalizace zrnitého grafitu není doposud uspokojivě vysvětlena. Existuje mnoho teorií vzniku zrnitého grafitu, které se dají aplikovat.

V současné době se pro zpracování taveniny nejčastěji používá jako modifikátor hutnický čistý hořčík (99,5 % Mg) (42 % světové výroby tvárné litiny), nebo předslitiny Mg (58 % světové výroby), ve kterých se používá koncentrace od 5 ÷ 35 % Mg a nosné prvky jsou Si, Ni, Fe koncentrace 40 ÷ 55 %. Doprovodné prvky tvoří Ca, Al, Ce příp. KVZ do celkové koncentrace 7 % [11].

Hořčík používaný jako modifikátor má následující fyzikální vlastnosti [11,16]:

- teplota tání: 650 °C,
- teplota vypařování (při tlaku 0,1 MPa): 1103 °C,
- hustota: 1 740 kg.m⁻³,
- atomové číslo: 24.31.

Ke vzniku kuličkového grafitu v průběhu tuhnutí taveniny je třeba tzv. zbytkový hořčík Mg_{ZBYT} , což je obsah hořčíku po modifikaci. Minimální množství Mg na tvorbu kuličkového grafitu je 0,03 %. Protože při modifikaci dochází k jeho určitým ztrátám, musíme množství Mg dodávat v přebytku. Je tedy otázkou, jaké množství hořčíku pro dané podmínky použít, aby modifikace byla efektivní [7,9,17].

2.2.2. Ztráty hořčíku při modifikaci

Při reakci hořčíku s taveninou dochází k jeho ztrátám, které definujeme jako využití hořčíku při modifikaci, určují také ekonomické využití hořčíku.

Využití hořčíku vyjadřujeme vztahem [9,14]

$$\eta_{Mg} = \frac{Mg_{ZBYT}}{Mg_{VS}} 100[\%] \quad (1)$$

kde Mg_{ZBYT} nutné zbytkové množství Mg = 0,03 % min.
 Mg_{VS} množství hořčíku na počátku modifikace určíme ze vztahu (2)[17].

Definování ztrát hořčíku [14]:

1. ztráty fyzikální (vypařování),
2. ztráty chemické (vazba na O, S, N a další),
3. ztráty časové,
4. ztráty mechanické (výhoz, nalepení na stěny pánve ap.).

2.2.2.1. Ztráty hořčíku vypařováním

Z již uvedené teploty vypařování (1103 °C) lze s ohledem na teplotu roztavené litiny konstatovat, že jednoznačně dochází k vypařování hořčíku.

Hořík, který zůstane rozpuštěn v tavenině vytváří podmínky modifikace a vstupuje do chemických reakcí.

Tlak hoříkových par je závislý na teplotě, výpočet dle vztahu [14]:

$$P_{Mg} = -6333/T + 4,666 \quad (2)$$

(vztahy se liší dle autorů, chyba je však zanedbatelná)

Pro danou teplotu lze dle vztahu (2) vypočítat příslušný tlak hoříkových par, tlak, kdy je hořík v tavenině v rovnováze s danou teplotou taveniny. Při zvýšení tohoto tlaku, pro danou teplotu, bude vypařování potlačeno a hořík se bude nacházet v roztoku taveniny. Při nižších tlacích než je rovnovážný stav dojde k zintenzivnění vypařování hoříku, což vede k velkým ztrátám, neekonomičnosti [11,14].

Množství Mg, který je v rovnováze s teplotou taveniny a příslušným tlakem, určíme ze vztahu (3), nebo viz. obr. 2.[14].

$$[Mg] = P_{Mg} \cdot 10^{970/T - 2,804} (\%) \quad (3)$$

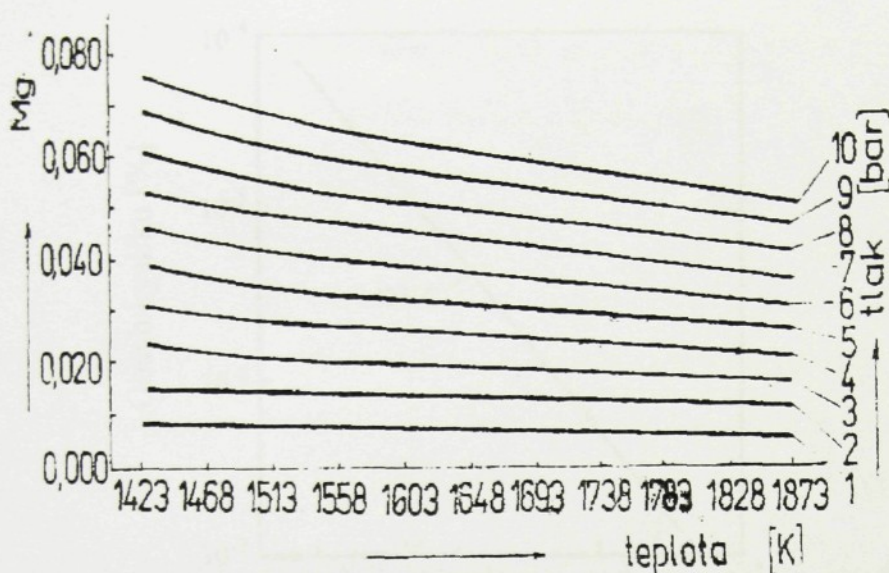
Těmito vztahy jsou definovány podmínky modifikace z hlediska teploty, tlaku a ztráty hoříku z hlediska jeho vypařování.

Při modifikaci však nepůsobí pouze tlak barometrický, ale také tlak metalostatický. Ten je ovlivněn hloubkou a umístěním modifikátoru. Proto uvažujeme tlak celkový [11,14]:

$$P_{celk} = P_{bar} + P_{met} \quad (4)$$

Z dosavadních poznatků lze učinit závěr [14]:

- 1) při modifikaci vytvořit optimální teplotu,
- 2) udržení modifikátoru v určité hloubce s ohledem na tlak a teplotu,
- 3) vytvoření optimálního tlaku modifikace (s ohledem na bod 1,2).

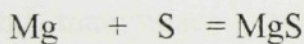
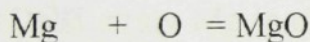


Obr.2. Množství hořčíku v roztoku při dané teplotě a tlaku [14].

2.2.2.2. Ztráty hořčíku na chemickou vazbu

Hlavní ztráty hořčíku jsou dány vazbou na S a O viz obr.4,5..

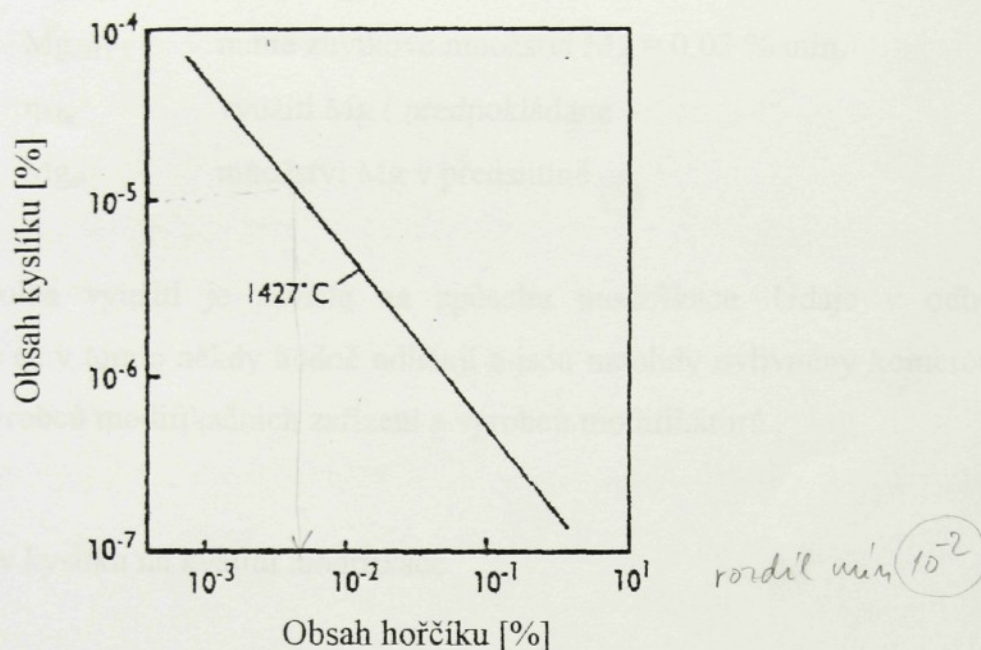
Průběh reakcí:



Při těchto reakcích dochází k dezoxidaci a desulfuraci taveniny. Jestliže pro modifikaci použijeme předslitinu, tak tato obsahuje kromě Mg a Si rovněž Al, Ca a Ce. Jedná se o prvky působící silně dezoxidačním a odsiřujícím účinkem. Jejich přítomnost v modifikátoru jednoznačně podporuje jeho sferoidizační účinek [5,11,18,19].

Při modifikaci je nutné počítat se ztrátami hořčíku Mg_{ZTR} , neboť Mg vázaný na S a O nezpůsobuje sferoidizaci grafitu. Tu způsobuje pouze Mg volný tzn. Mg kovový [11].

Po skončení chemických reakcí (dezoxidace) se v roztoku vytvoří rovnováha mezi rozpuštěným O a Mg. Rovnovážná přímka pro teplotu 1427°C je na obr.3.[6].



Obr.3. Rovnovážná koncentrace Mg – O pro teplotu 1427 °C [6].

2.2.2.3. Časové ztráty hořčíku

Další ztráty Mg vyplývají z časového průběhu modifikace. Po modifikaci je nutná manipulace s modifikovanou litinou a rovněž je nutné uvažovat ztráty způsobené dobou tuhnutí odlitku. Tyto ztráty určíme ze vzorce [11]:

$$Mg_{ztr} = 0,0015 M + (0,0861 + M \sqrt{(T_L - 1150)})^2 0,001 + 0,00015 t \quad (5)$$

kde M modul odlitku v [cm]

T_L teplota lití v [°C]

0,0861 koeficient tuhnutí pro bentonitovou formu

$\sqrt{250}$ latentní teplo krystalizace tvárné litiny

t doba odstátí litiny v pánvi v [min.]

Potřebné množství Mg určíme ze vztahu:

$$Mg_{vs} = \frac{Mg_s + Mg_{ztr} + Mg_{zbyt}}{\eta_{Mg} \times Mg_{sl}} 100[\%] \quad (6)$$

kde Mg_s vazba Mg na S = $0,76S_{výchozí}$

Mg_{ZTR}	ztráty Mg
Mg_{ZBYT}	nutné zbytkové množství Mg = 0,03 % min.
η_{Mg}	využití Mg (předpokládané)
Mg_{sl}	množství Mg v předslitině

Volba využití je závislá na způsobu modifikace. Údaje v odborné literatuře se v tomto někdy hodně odlišují a jsou mnohdy ovlivněny komerčními zájmy výrobců modifikačních zařízení a výrobců modifikátorů .

2.3. Vliv kyslíku na kvalitu modifikace

2.3.1. Zdroje kyslíku v litině

Množství kyslíku v tavenině je ovlivněno především [21]:

1. Obsahem kyslíku ve vsázkových surovinách. Zvláště bohatým zdrojem kyslíku jsou produkty koroze (Fe_2O_3) na vsázkových surovinách. Určitý podíl kyslíku může být vnesen do taveniny i vlhkostí vsázkových surovin.
2. Použitou struskou a vyzdívkou.
3. Přechodem kyslíku z okolní atmosféry, hlavně při míchání a přelévání taveniny.

2.3.2. Forma a působení kyslíku v litině

Kyslík je v roztavené litině obsažen v podstatně nižších koncentracích než v oceli. Přesto má velký technický význam. Celkový obsah kyslíku v litině je ve formě kyslíku volného a vázaného ve sloučeninách.

$$Q_{celk} = O_{vol} + O_{váz} \quad (7)$$

Volný kyslík označujeme jako metalurgicky aktivní a jeho koncentraci jako aktivní koncentraci, čili aktivitu. Obsah celkového a rozpuštěného kyslíku závisí na chemickém složení a teplotě taveniny. Vázaný kyslík je přítomen především ve formě SiO_2 . 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 povrchu odlitku [21,22].

Působení kyslíku v litině lze shrnout do následujících bodů [22]:

- 1) Vázaný jako SiO_2 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 grafít – tavenina.
- 4) Ve formě vyloučených silikátů může kyslík při 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.

2.3.3. Obsah kyslíku v grafitických litinách

Působení kyslíku v grafitických litinách se projevuje především svým vlivem na očkovací procesy a u tvárných litin na modifikaci i grafitizační očkování.

Původně se u grafitických litin určoval obsah celkového kyslíku. Za normální obsah celkového kyslíku v tekutém kovu z kuplovny i z elektrické pece se uvažuje 40 až 60 ppm někdy 20 až 40 ppm, ojediněle až 100 ppm. U litin z kuplovny jsou za předpokladu optimálního režimu tavení hodnoty celkového obsahu kyslíku poměrně stabilní. Stanovení celkového obsahu kyslíku sice umožňuje hodnotit jakost litiny např. v souvislosti se vznikem některých vad v odlitcích, ale nedává dostatečný obraz o jakosti litiny ještě v tekutém stavu .

Kvalitativně vyšší stupeň spolu s celkovým obsahem kyslíku umožňuje stanovení aktivity kyslíku resp. volného kyslíku rozpuštěného v tavenině. Podle různých autorů se aktivita kyslíku v tavenině pohybuje v průměru okolo 4 ppm někdy až 8 ppm při celkovém obsahu kyslíku 20 až 40 ppm. Po očkování a modifikaci aktivita kyslíku prudce klesá [23,24].

2.3.4. Vliv chemického složení na množství a formu kyslíku v litině

Litina je podstatně složitější systém než ocel, značně vzdálený od ideálního stavu. Lze ji považovat za ternární systém Fe – C – Si s rozpuštěnými doprovodnými prvky (S, P, Mg, O a pod.) [22].

Při modifikaci budou probíhat nejpravděpodobnější reakce za předpokladu přítomnosti jednotlivých prvků s ohledem na afinitu chemické reakce. Afinitu prvků ke kyslíku za vzniku oxidů definuje Ellinghamův diagram obr.4 kde platí tyto axiomy [18,19,25]:

- 1) Afinita chemické reakce je záporně vyjádřená změna Gibbsovy energie, která se vyjádří pomocí vztahu (8).
- 2) Čím bude zápornější hodnota Gibbsovy energie pro jednotlivé reakce prvku s kyslíkem, tím mají tyto prvky větší afinitu (slučivost) s kyslíkem a tím je oxid stabilnější.
- 3) Každá reakce prvku s kyslíkem, která má průběh Gibbsovy energie položen níže, může tento prvek redukovat (odnímat kyslík) ze sloučeniny tj. z oxidu, jehož závislost Gibbsovy energie má vyšší polohu v Ellinghamově diagramu. Změna Gibbsovy energie soustavy v průběhu reakce [16,18,19,25]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \times \Delta S_T^0 \quad (8)$$

kde ΔH_T^0 reakční teplo reakce vyjádřené pomocí vztahu (9) [Jmol^{-1}]

ΔS_T^0 změna entropie v průběhu chemické reakce, vztah (10)
[Jmol^{-1}K]

T teplota [K]

Reakční teplo reakce [16,18,19,25]:

$$\Delta H_T^0 = \sum [n_i(\Delta H_{Ti}^0)_{\text{slučovacích}}]_{\text{konečných}} - \sum [n_i(\Delta H_{Ti}^0)_{\text{slučovacích}}]_{\text{výchozích}} \quad (9)$$

kde ΔH_{Ti}^0 reakční teplo reagujících látek - konečných slučovacích, výchozích slučovacích [Jmol^{-1}]

n_i stechiometrické koeficienty

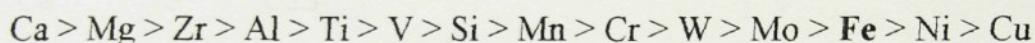
Změna entropie v průběhu chemické reakce [16,18,19,25]:

$$\Delta S^0_T = \sum(n_i \Delta S^0_{Ti})_{\text{konečných}} - \sum(n_i \Delta S^0_{Ti})_{\text{výchozích}} \quad (10)$$

kde ΔS^0_{Ti} absolutní entropie reagujících látek - konečných, výchozích
[Jmol⁻¹K]

n_i stechiometrické koeficienty

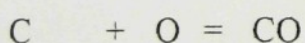
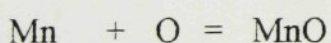
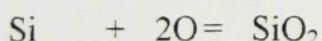
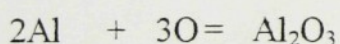
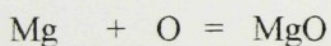
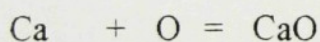
Na základě Gibbsovy energie lze sestavit afinitní řadu kovů ke kyslíku. V sestupném pořadí lze uvést významné kovy:



Tato afinitní řada má praktický význam v desoxidaci kovů, slitin a v redukčních procesech. Pro vznik oxidů změna Gibbsovy energie s teplotou roste. Jedinou výjimkou je CO, jehož změna Gibbsovy energie s teplotou klesá. S rostoucí teplotou roste tedy redukční schopnost uhlíku [5,14,18,19,25].

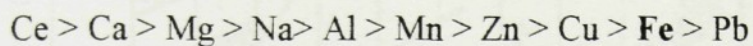
Z uvedeného lze sestavit průběh reakcí kyslíku s prvky obsaženými v litině.

Průběh reakcí:

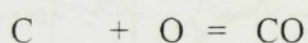
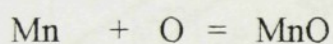
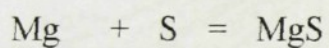
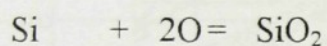
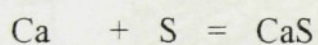
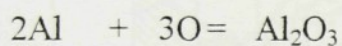
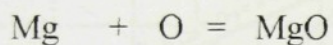
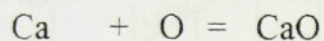


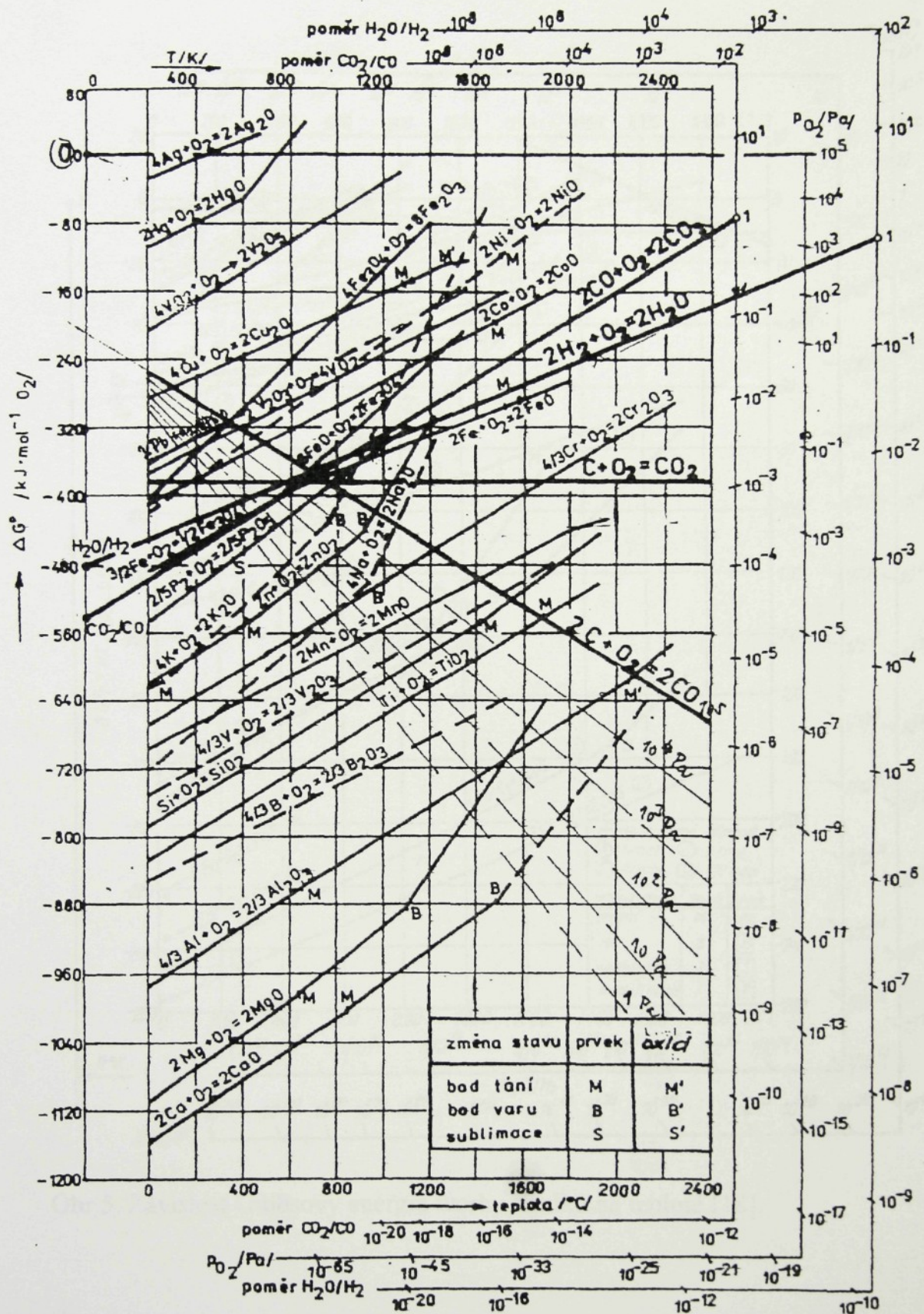
Hliník a vápník v této bilanci je nutno uvažovat proto, že reakce s O probíhají přednostně, a také proto, že jsou obsaženy v modifikátorech na bázi předslitin a jejich množství se pohybuje v různém rozsahu dle údajů příslušných výrobců modifikátorů [14].

Obdobné zákonitosti jako oxidy vykazují také sulfidy. Je možno sestavit opět afinitní řadu sulfidů viz. obr. 5. [18]. Řada je psána sestupně [18,19]:

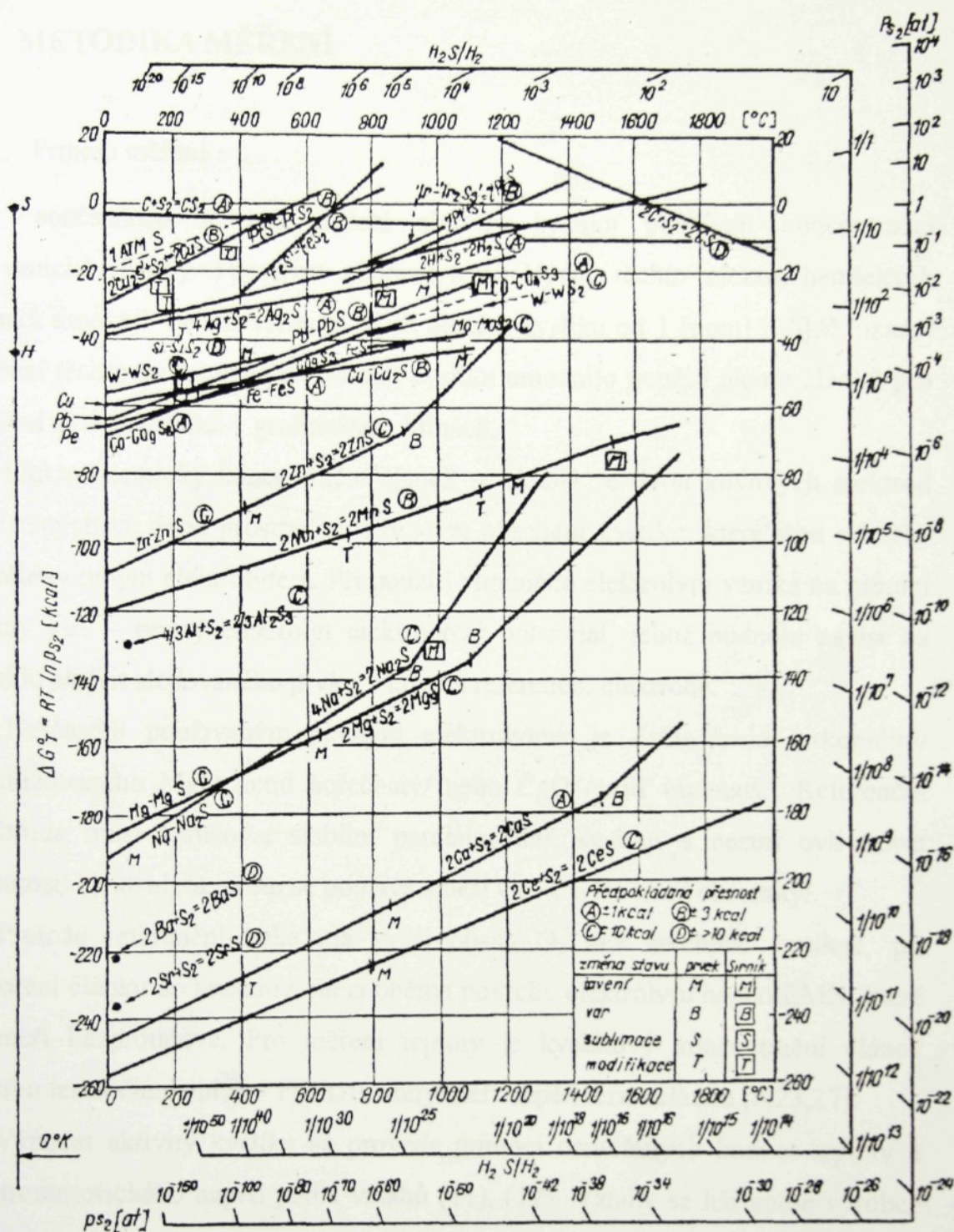


Nyní můžeme napsat reakce tak, jak budou z uvedených zákonitostí probíhat:





Obr.4. Ellinghamův diagram, teplotní závislost hodnot standardní volné entalpie ΔG reakcí vzniku oxidů kovů



Obr.5. Závislost Gibbsovy energie tvorby siřičků na teplotě [18].

3. METODIKA MĚŘENÍ

3.1. Princip měření

V současnosti se pro měření aktivity kyslíku používají koncentrační galvanické články s pevným elektrolytem. Vývoj těchto elektrochemických článků umožnil měření velmi nízkých obsahů kyslíku od 1 [ppm] [26]. Možnost měření těchto velmi nízkých obsahů kyslíku umožnilo použití těchto článků pro měření aktivit kyslíků v grafitických litinách.

Elektrochemický koncentrační článek se skládá ze dvou kovových elektrod umístěných ve dvou prostředích s různým obsahem kyslíku, které jsou od sebe odděleny tuhým elektrolytem. Při použití vhodného elektrolytu vzniká na hranici tekutý kov – pevný elektrolyt elektrodový potenciál, jehož hodnota závisí na rozdílu aktivit sledovaného prvku v kovu a referenční elektrodě.

Nejčastěji používaným pevným elektrolytem je ZrO_2 /oxid zirkoničitý/ stabilizovaného MgO /oxid hořečnatý/ nebo CaO /oxid vápenatý/. Referenční elektroda musí zaručovat stabilní parciální tlak kyslíku a nesmí ovlivňovat vlastnosti elektrolytu, proto se používá směs $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ /oxid chromitý/.

Protože referenční látka má vyšší obsah O_2 než tavenina, vznikne, při ponoření článku do taveniny, mezi oběma povrchy elektrolytu napětí EMN, které se měří bezproudově. Pro měření teploty je kyslíkový koncentrační článek opatřen termočlánkem $\text{Pt} - \text{PtRh10}$, který měří napětí termočlánku [6,23,27].

Výpočet aktivity kyslíku se provede pomocí naměřených hodnot teploty a elektromotorického napětí podle vztahů (11), (12). Vztahy se liší podle výrobce sondy.

Rovnice používané pro výpočet aktivity kyslíku.

Rovnice ČSAV Ostrava, doporučená výrobcem TERMOSONDY Kladno s.r.o.[27]:

$$\log(a_{\text{O}_2}) = 4,516 - \frac{13272,35 - 10079,906 \times (E + 0,025)}{T} \quad (11)$$

kde E elektromotorické napětí EMN [V]

T naměřená absolutní teplota [K]

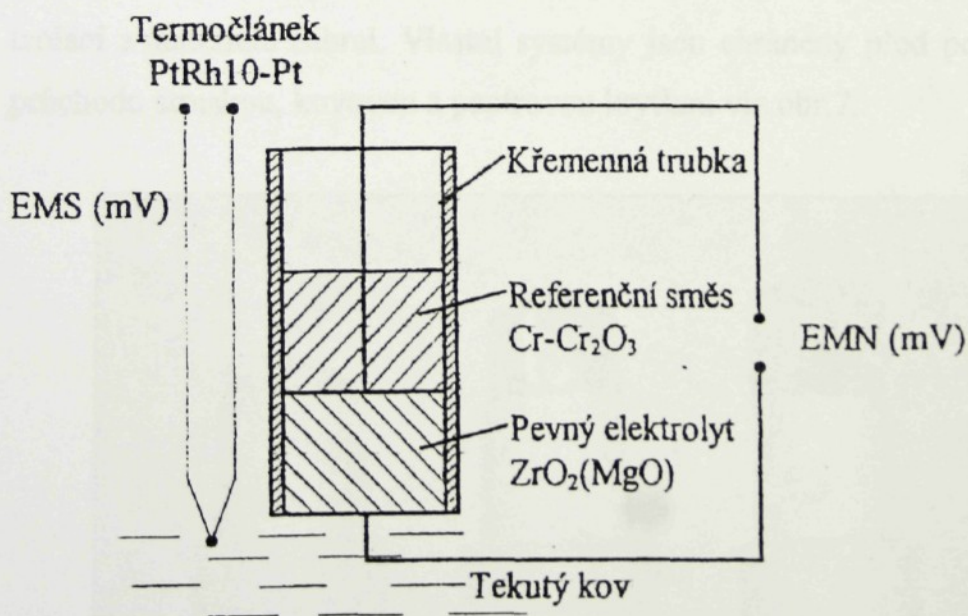
Rovnice firmy Herkules Electro – Nite, výrobce sond CELOX [26]:

$$\log(a_0) = 1,36 + 0,0059 \times [E + 0,54 \times (t - 1550) + 2 \times 10^{-4} \times E \times (t - 1550)] \quad (12)$$

kde E elektromotorické napětí EMN [mV]

t naměřená teplota [°C]

Celkové uspořádání kyslíkového koncentračního článku je patrné ze schématu uvedeného na obr.6.[6,23].



Obr.6. Celkové uspořádání kyslíkového koncentračního článku [6,23,27].

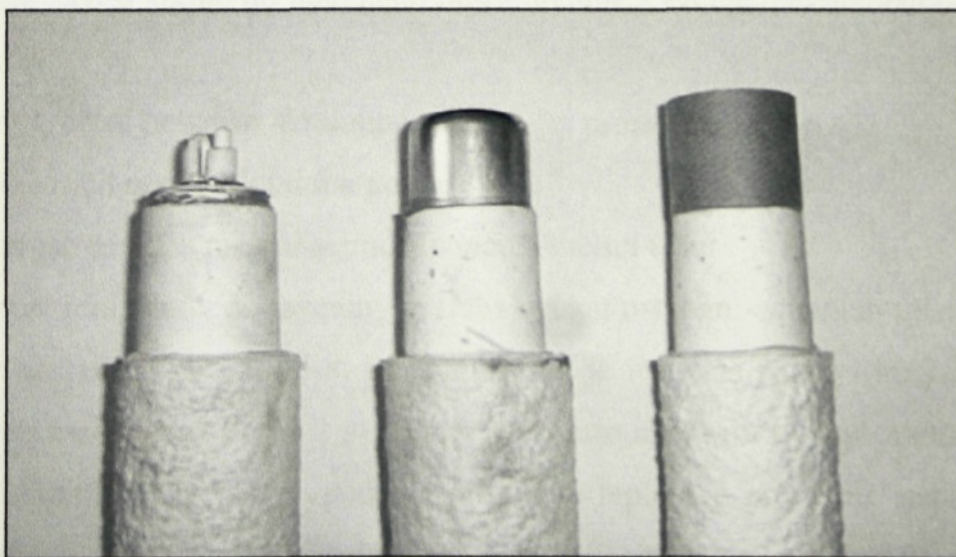
3.2. Použitá měřicí zařízení a metodika měření

Pro měření aktivity kyslíku v grafitických litinách byly použity sondy TOS FS – kombinovaná sonda, firmy Termosondy Kladno s.r.o.. Ostatní měřicí a vyhodnocovací zařízení bylo navrženo na Katedře strojírenské metalurgie ve spolupráci s Katedrou elektrotechniky při Technické univerzitě v Liberci.

3.2.1. Kombinovaná sonda TSO – FS

Sonda je určena pouze k jednorázovému použití. Výstupním signálem je napětí termočlánku a elektromotorické napětí EMN kyslíkového čidla. Vlastní měřicí hlavice je kónusového tvaru se dvěma nezávislými měřicími systémy. První systém je tvořen elektrochemickým článkem, což je uzavřená trubice se ZrO_2 /oxid zirkoničitý / stabilizovaného MgO / oxid hořečnatý / s referenční látkou $Cr - Cr_2O_3$ /oxid chromitý/ a kovovým kontaktem obr. 6.. Druhý systém je tvořen termočlánkem $Pt - PtRh10$ [6,23,27]. Měřicí hlavice je vyrobena z keramiky, aby chránila oba systémy před roztaveným kovem, a obsahuje pružný třípólový radiální konektor K17A.

Měřicí hlavice je zalisována do papírové trubice, ta je opatřena tepelnou izolací z materiálu Sibal. Vlastní systémy jsou chráněny před poškozením, při průchodu struskou, kovovou a papírovou krytkou viz.obr.7..



Obr.7. Měřicí hlavice sondy TSO FS.

3.2.2. Vyhodnocovací zařízení

Zařízení zpracovává výstupní elektromotorické napětí z termočlásku Pt - PtRh10 a elektromotorické napětí z kyslíkového čidla pomocí tří AD převodníků od firmy Advantech Adam 4011, 4520 obr.8.. Zpracovaný signál zpracovává software, který umožňuje současný výpočet aktivního kyslíku v tavenině podle uvedených vzorců (11)(12). Dále zaznamenává datum, čas měření, teplotu tekutého kovu, EMN včetně grafického záznamu změny EMN v závislosti na čase. Výsledky měření jsou uloženy do paměti počítače AutoCont AC LG 4100.

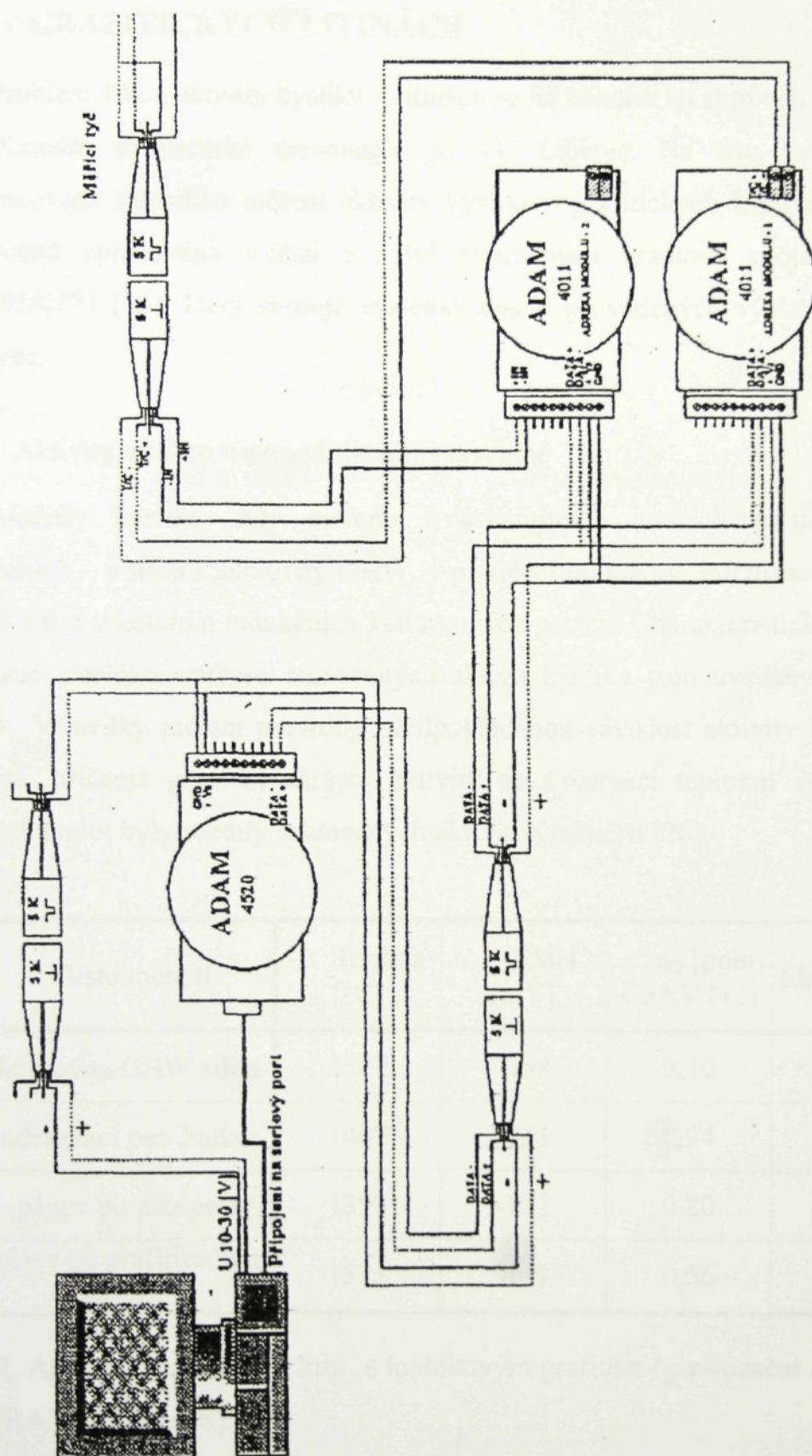
3.2.3. Metodika měření

Obsluha sondy TSO – FS je velmi jednoduchá. Na speciální měřicí tyč, která je na jednom konci opatřena konektorem K17A se nasune sonda, dojde k propojení konektoru měřicí hlavice a měřicí tyče. Konektor měřicí tyče je spojen stíněným vedením s vyhodnocovacím zařízením. Takto sestavené měřicí zařízení je připraveno k měření.

Pro správné měření je třeba dodržet tyto zásady:

- 1) Po nasazení sondy na měřicí tyč zkontrolovat obvod termočlásku.
- 2) Při měření v elektrických pecích měřit při vypnuté peci, u jiných pecí stáhnout topení a vzduch.
- 3) Sondu zavést šikmo do měřeného místa plynule a rychle, bez nárazu do částic strusky.
- 4) Při vytvoření pevného škraloupu strusky, jej prorazit lžící.
- 5) Nepřekročit maximální dobu ponoru 10 s.
- 6) Bezprostředně po měření sejmout sondu z měřicí tyče.

Po ponoření sondy do taveniny je třeba vyčkat ustálení vstupních údajů. Tato doba je nastavena na min. 5 s. Po tomto čase je testován rozptyl hodnot obou vstupů ze sondy za poslední 2 s. Pokud je v tomto intervalu rozptyl menší než 5 mV, je z tohoto intervalu vypočtena průměrná teplota a průměrné napětí, což jsou hodnoty, které se dosazují do vzorců (11)(12) pro výpočet aktivního kyslíku v tavenině.



Obr. 8. Schéma zapojení měřicí aparatury.

4. SOUČASNÉ POZNATKY O AKTIVITĚ KYSLÍKU V GRAFITICKÝCH LITINÁCH

Problematikou aktivity kyslíku v litinách se již několik let zabývají pracovníci na Katedře strojírenské metalurgie při TU Liberec. Na této katedře byla vypracována metodika měření aktivity kyslíku v grafitických litinách, která je podrobně zpracována v části 3.. Byl vypracován grantový projekt GAČR 106/95/0171 [23], který shrnuje výsledky dosud prováděných výzkumů na TU Liberec.

4.1. Aktivity kyslíku v nemodifikované tavenině

Aktivity kyslíku byly měřeny v následujících tavicích a udržovacích zařízeních - v sifonu kuplovny GHW, v předpeci kuplovny, udržovacím mixeru JUNKER a v kelímku indukčních kelímkových pecích. Charakteristické příklady vybrané z celého souboru stanovených aktivit kyslíku jsou uvedeny v tab.4 a tab.5.. Výsledky měření potvrdily předpokládanou závislost aktivity kyslíku na teplotě, přičemž gradient nárůstu aktivity se s rostoucí teplotou zvětšuje. U vyšších teplot byly rozdíly stanovených aktivit výraznější [28].

Místo měření	Teplota [°C]	EMN [mV]	a_o [ppm] ČSAV (11)	a_o [ppm] Electro-Nite (12)
kuplovna GHW sifon	1511	-158	2,10	2,15
udržovací pec Junker	1407	-131	0,94	1,41
pánev po předpeci	1393	-132	0,80	1,28
pánev po grafitizačním očkování	1375	-141	0,56	0,97

Tab.4. Aktivita kyslíku a_o u litin s lupínkovým grafitem (grafitizační očkovadlo GRAMOD 30) [28].

Místo měření	Teplota [°C]	EMN [mV]	a_O [ppm] ČSAV (11)	a_O [ppm] Electro-Nite (12)
kelímek elektrické indukční pece	1508	-156	2,10	2,05
	1504	-162	1,87	1,85
	1461	-165	1,13	1,33
	1451	-160	1,09	1,34

Tab. 5. Výsledky měření aktivity kyslíku a_O litiny s lupínkovým grafitem v kelímku elektrické indukční pece [23].

4.2. Aktivita kyslíku po modifikaci a grafitizačním očkovaní.

Výrazněji v porovnání s nemodifikovanou taveninou se mění aktivita kyslíku u litin modifikovaných hořčíkem a grafitizačně očkovaných.

Pro sledování aktivit kyslíku byly použity technologie výroby:

1. Polévací metoda ve variantách technologie Sandwich a Tundish s předslitinami na bázi FeSiMg (cca 6%Mg)
2. Technologie „konvertor +GF+“ (cca 99%Mg)

Společným znakem modifikace hořčíkem a grafitizačního očkovaní je výrazný pokles aktivity kyslíku po provedené modifikaci a grafitizačním očkovaní, který podle výsledků měření nezávisí na použité technologii. Pokles aktivity souvisí s reakcemi hořčíku s kyslíkem a sírou za dané teploty.

Modifikační účinek Mg s časem doznívá. Příčinou je reakce s kyslíkem a sírou při poklesu teploty, přebytek hořčíku se snižuje až efekt modifikace klesá, resp. zmizí. Výrazný podíl na snížení modifikačního účinku má i prokázaný vliv reoxidace způsobené atmosférickým kyslíkem a redukcí kyslíku reakcí s žáruvzdornou vyzdívkou obsahující SiO_2 . Při optimální modifikaci a následném snížením kontaktu s atmosférou dosahovala doba efektivní modifikace až cca 40min. [28]

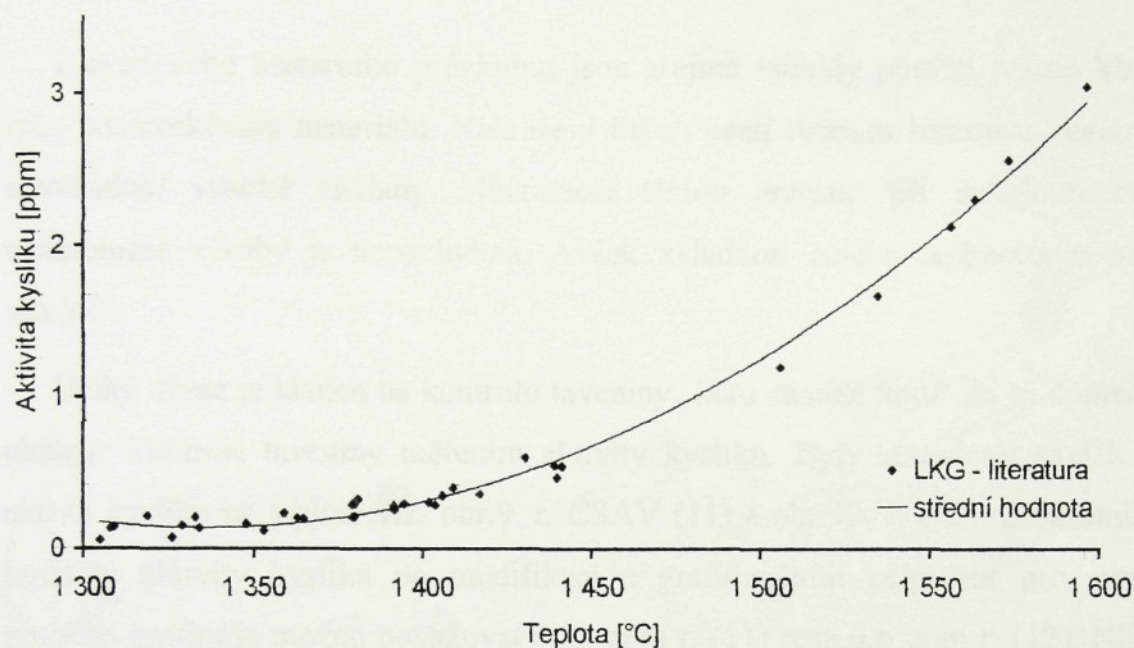
Příklady aktivit kyslíku vybrané z celého souboru měření [23] jsou v tab.6..

Technologie modifikace	Teplota °C]	EMN [mV]	a_o [ppm] ČSAV (11)	a_o [ppm] Electro – Nite (12)
+GF+ konvertor	1402	-209	0,31	0,49
	1391	-212	0,25	0,44
	1380	-186	0,33	0,58
	1380	-185	0,33	0,58
	1365	-208	0,19	0,39
	1364	-208	0,19	0,39
	1363	-159	0,38	0,38
	1359	-190	0,23	0,23
	1348	-206	0,16	0,36
Tundish	1417	-210	0,36	0,53
	1409	-196	0,40	0,61
	1406	-203	0,35	0,55
	1404	-215	0,29	0,46
	1394	-205	0,29	0,49
	1391	-213	0,25	0,44
	1391	-205	0,28	0,48
	1381	-186	0,33	0,58
	1379	-192	0,29	0,53
	1379	-216	0,21	0,38
Sandwich FeSiMg	1379	-169	0,40	0,71
	1372	-177	0,33	0,61
	1355	-188	0,22	0,48
	1351	-155	0,35	0,71

Tab.6. Aktivita kyslíku taveniny optimálně modifikované hořčíkem různými technologiemi a grafitizačně očkované - globulární grafit [28].

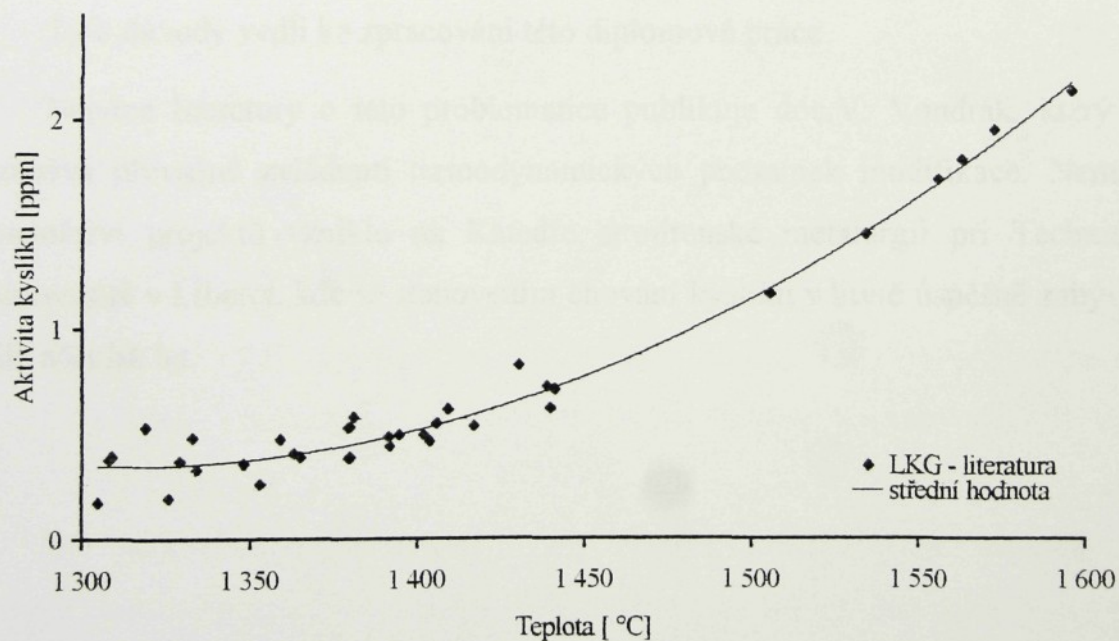
Komplexní výsledky stanovení aktivit kyslíku po modifikaci a grafitizačním očkování jsou dokumentovány na obr. 9. a 10. Aktivity kyslíku blízké hodnotám křivky středních hodnot resp. nižší odpovídají optimálně modifikované litině, tj. litině s globulárním grafitem. Hodnoty aktivit kyslíku nad křivkou středních hodnot odpovídají litině s červíkovým grafitem až litiny s lupínkovým grafitem [23,28].

ČSAV



Obr.9. Výsledky měření aktivit kyslíku u litiny s kuličkovým grafitem r. ČSAV (11).

ELECTRO-NITE



Obr.10. Výsledky měření aktivit kyslíku u litiny s kuličkovým grafitem r. Electro-Nite (12).

5. ZÁVĚR Z PRŮZKUMU LITERATURY

Z uvedeného literárního průzkumu jsou zřejmé výhody použití tvárné litiny jako konstrukčního materiálu. Nahrazení litých ocelí tvárnou litinou u oceláren nevyžaduje vysoké náklady. Návratnost těchto investic při zvládnutí celé technologie výroby je nepochybná. Avšak zvládnutí celého technologie není snadné.

Velký důraz je kladen na kontrolu taveniny. Jako snadná kontrola se doposud ukazuje kontrola taveniny měřením aktivity kyslíku. Byly sestaveny závislosti aktivit kyslíku na teplotě viz. obr.9. r. ČSAV (11) a obr.10. r. (12). Za hraniční hodnoty aktivity kyslíku po modifikaci a grafitizačním očkování pro vznik zrnitého grafitu je možno považovat 0,35 ppm r. (11) resp. 0,6 ppm r. (12). Nižší hodnoty aktivit kyslíku zaručují krystalizaci grafitu v globulárním tvaru [3].

Dosavadní výzkumy se však nezabývají sledování vlivu křemíku na desoxidaci taveniny a s ní spojený pokles aktivity kyslíku. Dále je třeba ověřit jiné druhy modifikátorů zda je možno aplikovat dosavadní výsledky měření.

Tyto důvody vedli ke zpracování této diplomové práce.

Nejvíce literatury o této problematice publikuje doc.V. Vondrák, který se zabývá převážně zvládnutí termodynamických podmínek modifikace. Nemalé množství projektů vzniklo na Katedře strojírenské metalurgii při Technické universitě v Liberci, kde se stanovením chování kyslíku v litině úspěšně zabývají již několik let.

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1. Cíl měření

Cílem experimentální části této diplomové práce bylo ověření vlivu kyslíku na efektivnost modifikace u tvárných litin v různých stádiích zpracování a vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny.

Měření měla zjistit souvislosti mezi aktivitou kyslíku v tavenině, množstvím modifikátoru, změnami struktury tvárné litiny a vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a s ní spojenou změnu aktivity kyslíku.

Dále bylo ověřováno, zda je možno použít doposud naměřené hodnoty aktivit kyslíku jako kritérium pro vznik zrnitého grafitu i pro modifikátor VL 4 (FeNiMg).

6.2. Metodika měření

Postup a metodika měření byly podrobně popsány v části 3.2.. Pro zpracování výstupního signálu byl použit software navržený na Katedře strojírenské metalurgie při TU Liberec. Pro výpočet aktivity kyslíku a grafické znázornění závislosti aktivity kyslíku na teplotě byly použity rovnice ČSAV (11) a rovnice Electro-Nite (12). Měření byla prováděna sondami TSO – FS a TSO 6 – S, vyráběné firmou Termosondy Kladno s.r.o..

6.3. Volba zkušebních vzorků

V průběhu všech prováděných měření byly odebírány vzorky pro hodnocení mikrostruktury. Jako zkušební odlitek byly, při každém měření, odlity tyčky o $\varnothing 30 \times 150$ mm.

Pro hodnocení mikrostruktury, byly ze zkušebních odlitků odříznuty ve vzdálenosti 40 mm od čela vzorky. Oddělování vzorků se provádělo pomocí pily u vzorků s obsahem cementitu pomocí rozbrušovacího kotouče za stálého chlazení. Vzorky byly dále soustruženy na válečky o $\varnothing 20 \times 10$ mm a broušeny na rovinné brusce.

Takto připravené vzorky byly broušeny pod vodou na brusných papírech různé zrnitosti. K naleptání vzorků bylo použito 3 % leptadlo NITAL. Pro sledování a fotografování vzorků byl použit mikroskop NEOPHOT 21.

Ke každému zkušebnímu odlitku byl odlit vzorek pro stanovení chemického složení pomocí kvantometru.

Z vybraných zkušebních vzorků byly, pro porovnání naměřených hodnot hořčíku kvantometricky, odvrtány třísky pro stanovení obsahu hořčíku analyticky.

6.3.1. Použitá zařízení

Pro tavbu byla použita středofrekvenční indukční pec VEM vyzdřená kyselou vyzdívkou SURACIT. Maximální obsah této pece je 20 kg taveniny. Dále byla použita pánve s kyselou vyzdívkou ACYKUP a modifikační zvon vyroben ve slévárně TU Liberec.

6.3.2. Vsázkové materiály

Vsázkový materiál byl pro všechny tavby stejný. Jednalo se o surové železo s obchodním názvem SOREL. Chemické složení tohoto materiálu je uvedeno v tab.7.. Očkovadlo Superseed 75 a FeSi 75. Chemické složení viz. tab.8.. Modifikátor VL 4 (FeNiMg), chemické složení viz. tab.8..

Obsah prvků [%]						
Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni
95,480	4,230	0,150	0,013	0,026	0,010	0,007

Tab.7. Chemické složení základního materiálu (SOREL).

Obsah prvků [%]								
	Fe	Si	Al	Sr	Ca	Mg	KVZ	Ni
očkovadla								
FeSi 75	25	75	-	-	-	-	-	-
Superseed	75	-	0,5max.	0,8	0,1	-	-	-
modifikátor								
VL 4	32÷37	2 max.	-	-	-	4,5÷5,5	1	zbytek

Tab.8. Chemické složení očkovadel a modifikátoru.

6.4. Experimentální tavby

6.4.1. Tavba č.1

6.4.1.1. Vedení tavby

V elektrické indukční peci bylo nataveno 20 kg základního materiálu. Tavenina byla zahřata na teplotu 1590 °C a kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do taveniny přidáno 0,43 kg FeSi75. Výdrž na této teplotě trvala cca 5 min.. Po této době proběhlo měření aktivity kyslíku přímo v peci viz. tab.10.. Byl odlit vzorek pro stanovení chemického složení viz. tab.11..

Následně byla tavenina přelita do modifikační pánve kde proběhla modifikace a grafitizační očkování. Následovalo měření namodifikované taveniny viz. tab.12., odlití zkušebních vzorků pro stanovení mikrostruktury a chemického složení viz. tab.13.. Složení vsázky je uvedeno v tab.9..

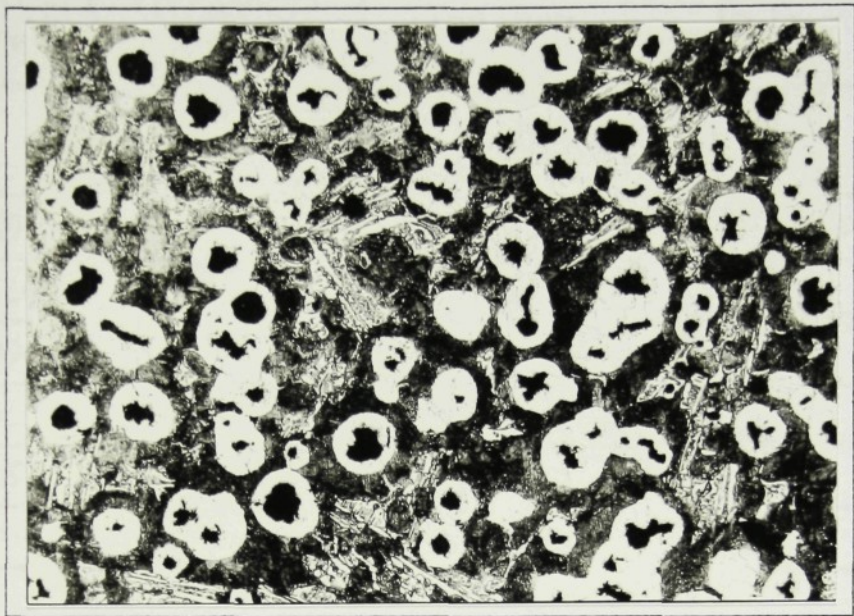
		Hmotnost [kg]
Základní materiál	SOREL	20
	FeSi75	0,430
Grafitizační očkovadlo	SUPERSEED	0,080
	FeSi75	0,100
Modifikátor	VL 4 (FeNiMg)	0,167

Tab.9. Složení vsázky (tavba č.I.).

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
1	1587	-194	3,373	2,324

Tab.10. Aktivita kyslíku taveniny před modifikací (tavba č.I.).

Obr. 11. Mikrostruktura vzorku č.1.2. Modifikováno 0,16 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyl.} = 0,023\%$, $a_0 = 0,401$ (11), $a_0 = 0,589$ (12). Grafit z 90 % globulární, pravidelně zrnitý VI, velikost 6,2 10 % vermikulární III, velikost 6,



Tab. 13. Chemické složení modifikované taveniny (tavba č.1.).

Číslo vzorku	Obsah prvků [%]									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg	
2	3,800	1,780	0,010	0,029	0,009	0,030	0,010	0,460	0,023	

Tab. 12. Aktivita kyslíku modifikované taveniny (tavba č.1.).

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a_0 [ppm] r.ČSAV (11)	a_0 [ppm] r. Electro-Nite (12)
2	1403	-125	0,401	0,589

Tab. 11. Chemické složení před modifikací (tavba č.1.).

Číslo vzorku	Obsah prvků [%]									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg	
1	3,900	1,480	0,010	0,022	0,011	0,030	0,010	0,042	0	

základní matrice perliticko 50 % – feritická 30 % perlit lamelární, s výskytem cementitu 20 %, velikost největších útvarů cementitu nepřesahuje 6000 µm, leptáno 3 % Nitalem, zvětšeno 100×

6.4.2. Tavba č.II.

6.4.2.1. Vedení tavby

V elektrické indukční peci bylo nataveno 15 kg základního materiálu. Tavenina byla zahřáta na teplotu 1700 °C a kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do taveniny přidáno 0,57 kg FeSi75. Výdrž na této teplotě trvala cca 5 min.. Po této době proběhlo měření aktivity kyslíku přímo v peci viz. tab.15.. Byl odlit vzorek pro stanovení chemického složení viz. tab.16..

Následně byla tavenina modifikována a grafitizačně očkována přímo v peci modifikačním zvonem. Následovalo pět měření aktivity kyslíku namodifikované taveniny viz. tab.17., odlití zkušebních vzorků pro stanovení mikrostruktury a chemického složení viz. tab.18,19.. Složení vsázky je uvedeno v tab.14..

		Hmotnost [kg]
Základní materiál	SOREL	15
	FeSi75	0,570
Grafitizační očkovaadlo	SUPERSEED	0,060
	FeSi75	0,075
Modifikátor	VL 4 (FeNiMg)	0,165 1,1% .5

Tab.14. Složení vsázky (tavba č. II.).

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
1	1697	-169	12,484	6,978

Tab.15. Aktivita kyslíku taveniny před modifikací (tavba č. II.).

Číslo vzorku	Obsah prvků [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
1	3,862	2,520	0,038	0,019	0,008	0,041	0,009	0,042	0

Tab.16. Chemické složení taveniny před modifikací (tavba č. II.).

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
2	1648	-208	5,157	2,940
3	1539	-203	1,862	1,492
4	1473	-162	1,573	1,658
5	1417	-199	0,556	0,759
6	1396	-194	0,421	0,639
7	1347	-186	0,255	0,506

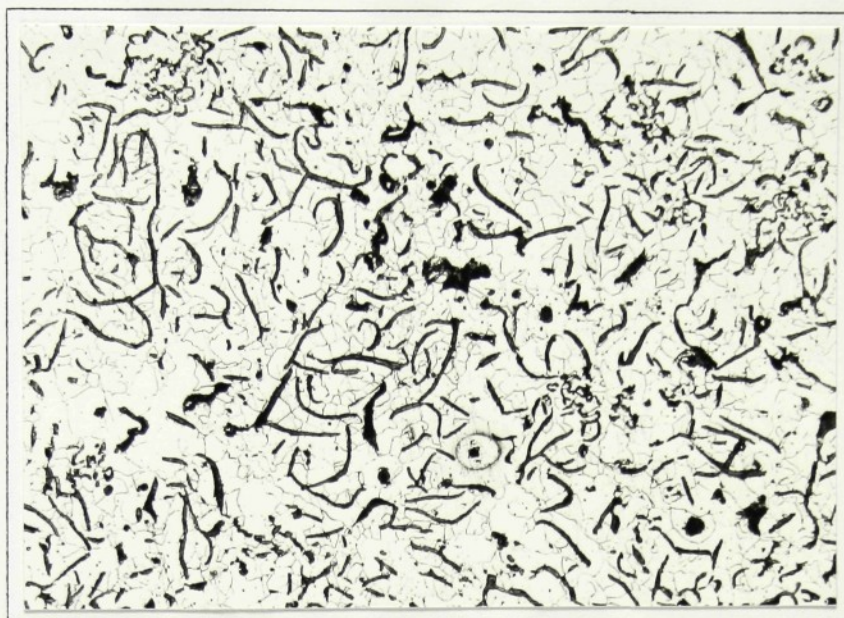
Tab.17. Aktivita kyslíku modifikované taveniny (tavba č. II.).

Číslo vzorku	Obsah prvků [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
2	3,800	2,960	0,010	0,029	0,009	0,030	0,010	0,460	0,023
3	3,469	3,130	0,057	0,020	0,006	0,042	0,010	0,564	0,011
4	3,434	3,120	0,056	0,020	0,005	0,042	0,010	0,563	0,010
5	3,508	3,120	0,056	0,020	0,006	0,041	0,010	0,566	0,012
6	3,539	3,110	0,057	0,020	0,007	0,041	0,011	0,561	0,012
7	3,451	3,090	0,057	0,020	0,006	0,040	0,010	0,568	0,010

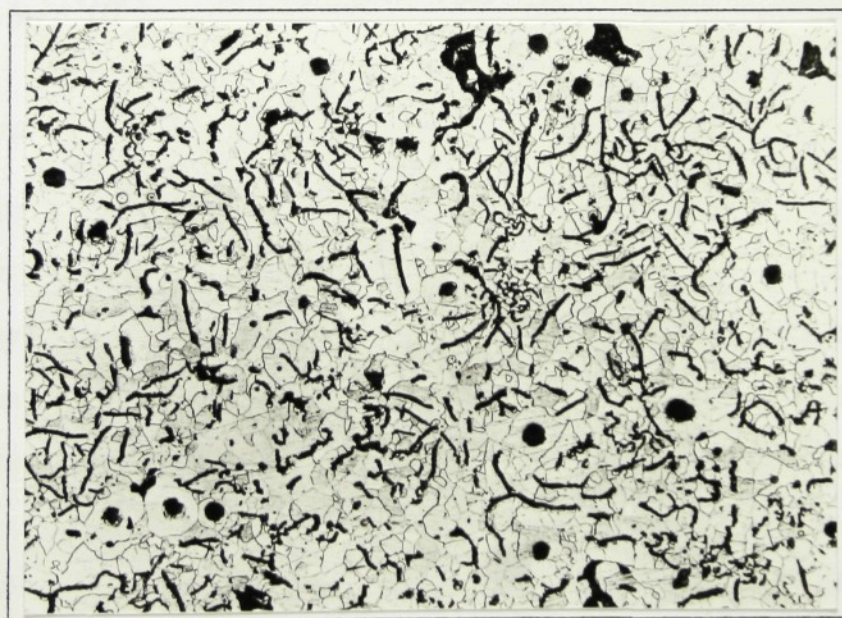
Tab.18. Chemické složení modifikované taveniny (tavba č. II.).

	Číslo vzorku			
	2	3	4	5
Mg [%]	0,024	0,016	0,014	0,015

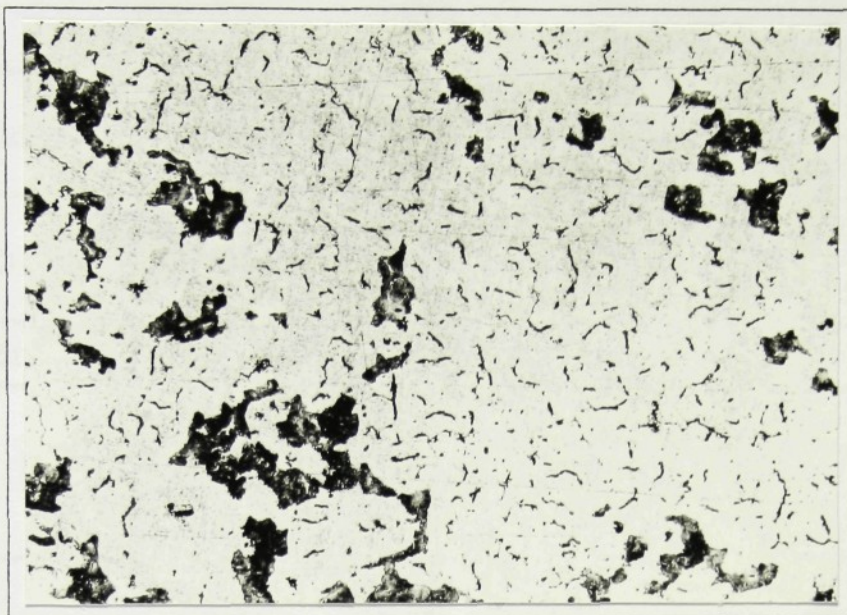
Tab.19. Obsah hořčíku stanovený analyticky (tavba č. II.).



Obr.12. Mikrostruktura vzorku č.II.2. : Modifikováno 0,165 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyt.}=0,016\%$, $a_0=5,157$ (11), $a_0=2,940$ (12). Grafit vermikulární III, velikost 6, základní matrice feritická 100 %, leptáno 3 % Nitalem, zvětšeno 100×



Obr.13. Mikrostruktura vzorku č.II.4. : Modifikováno 0,165 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyt.}=0,010\%$, $a_0=1,573$ (11), $a_0=1,658$ (12). Grafit vermikulární III, velikost 6, základní matrice feritická 100 %, leptáno 3 % Nitalem, zvětšeno 100×



Obr.14. Mikrostruktura vzorku č.II.5. : Modifikováno 0,165 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyt.}=0,012\%$, $a_0=0,556$ (11), $a_0=0,759$ (12). Grafít vermikulární III, velikost 6, základní matrice feritická - perlitická, s obsahem feritu 94 %, obsah lamelárního perlitu 6 %, leptáno 3 % Nitalem, zvětšeno 100×

6.4.3. Tavenina č. III

6.4.3.1. Vedení taveniny

V elektrické indukční peci bylo nataveno 15 kg základního materiálu. Tavenina byla zahřata na teplotu 1500 °C a kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do taveniny přidáno 0,57 kg FeSi75. Výdrž na této teplotě trvala cca 5 min.. Byl odebrán vzorek pro kontrolu chemického složení viz. tab.21.. Po této době byla tavenina modifikována a grafitizačně očkováána přímo v peci modifikačním zvonem.

Následovaly čtyři měření aktivity kyslíku namodifikované taveniny viz. tab.22., odlití zkušebních vzorků pro stanovení mikrostruktury a chemického složení viz. tab.23.. Stanovení obsahu hořčíku analyticky je uvedeno v tab.24.. Složení vsázky je uvedeno v tab.20..

		Hmotnost [kg]
Základní materiál	SOREL	15
	FeSi75	0,570
Grafitizační očkovadlo	SUPERSEED	0,060
	FeSi75	0,075
Modifikátor	VL 4 (FeNiMg)	0,230

Tab.20. Složení vsázkového materiálu (tavba č.III).

1,5% $\frac{15}{100} \times 0,015 = 0,00225$
 $\approx 0,0023$ vsázkový

Číslo vzorku	Obsah prvků [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
0	4,214	2,520	0,053	0,023	0,008	0,028	0,008	0,042	0

Tab.21. Chemické složení taveniny před modifikací (tavba č.III).

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
1	1482	-227	0,740	0,758
2	1390	-210	0,312	0,492
3	1357	-213	0,200	0,384
4	1322	-211	0,128	0,308

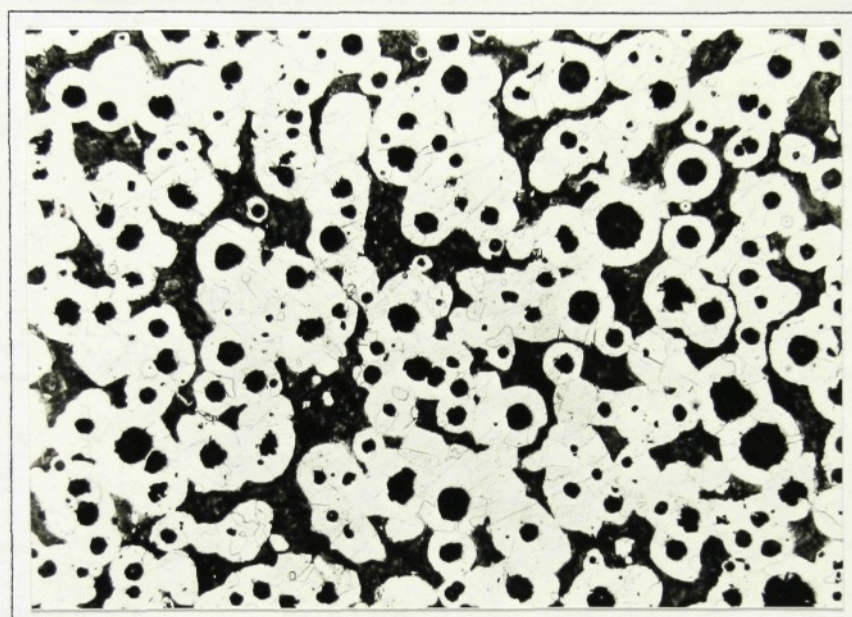
Tab.22.Naměřené hodnoty aktivit kyslíku (tavba č.III).

Číslo vzorku	Obsah prvků [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
1	4,143	3,030	0,053	0,023	0,007	0,028	0,008	0,783	0,049
2	3,751	3,090	0,055	0,024	0,005	0,027	0,008	0,796	0,045
3	3,963	3,070	0,054	0,023	0,006	0,026	0,008	0,791	0,042
4	3,946	3,060	0,054	0,024	0,005	0,026	0,007	0,796	0,040

Tab.23. Chemické složení zpracované taveniny (tavba č.III).

	Číslo vzorku			
	1	2	3	4
Mg [%]	0,055	0,055	0,052	0,050

Tab.24. Obsah hořčíku stanovený analyticky (tavba č.III).



Obr.15. Mikrostruktura vzorku č. III.1. : Modifikováno 0,230 kg FeMgNi, $Mg_{zbyt.}=0,049\%$, $a_0=0,740$ (11), $a_0=0,758$ (12). Grafit globulární VI, velikost 6, základní matrice feriticko - perlitická, s obsahem feritu 80 %, obsah lamelárního perlitu 20 %, lptáno 3 % Nitalelem, zvětšeno 100×

6.4.4. Tavba č. IV.

6.4.4.1. Vedení tavby

V elektrické indukční peci bylo nataveno 15 kg základního materiálu. Tavenina byla zahřáta na teplotu 1480 °C a kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do taveniny přidáno 0,57 kg FeSi75. Výdrž na této teplotě trvala cca 5 min.. Po této době byla tavenina modifikována a grafitizačně očkovaná přímo v peci modifikačním zvonem.

Následovaly tři měření aktivity kyslíku namodifikované taveniny viz. tab.26., odlití zkušebních vzorků pro stanovení mikrostruktury a chemického složení viz. tab.27.. Stanovení obsahu hořčíku analyticky je uvedeno v tab.28.. Složení vsázky je uvedeno v tab.25..

		Hmotnost [kg]
Základní materiál	SOREL	15
	FeSi75	0,570
Grafitizační očkovadlo	SUPERSEED	0,060
	FeSi75	0,075
Modifikátor	VL 4 (FeNiMg)	0,240

Tab.25. Složení vsázkového materiálu (tavba č.IV.).

16% ~~0,10%~~
vsázka 0,10%

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
1	1460	-217	0,663	0,729
2	1440	-217	0,518	0,631
3	1387	-218	0,272	0,438

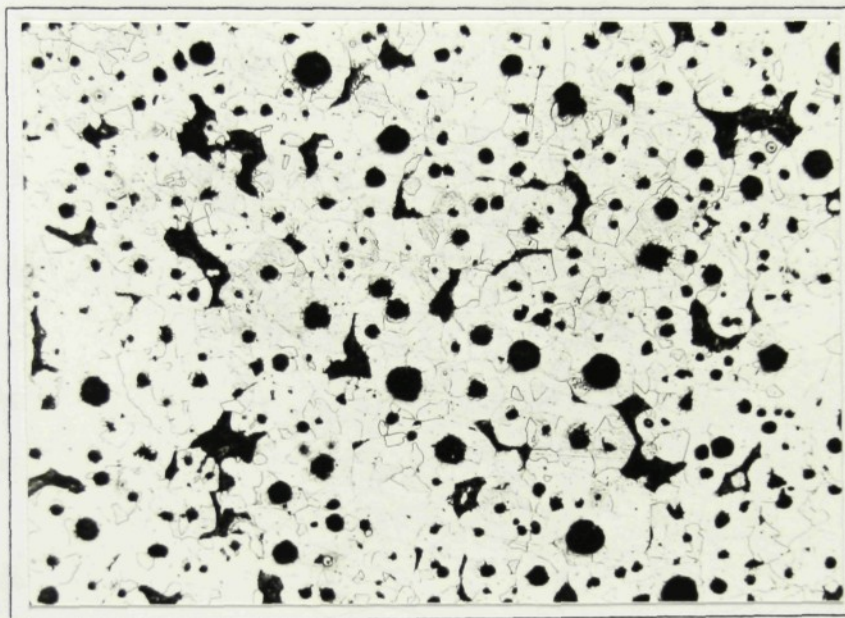
Tab.26. Naměřené hodnoty aktivit kyslíku modifikovaná taveniny (tavba č.IV.).

Číslo vzorku	Obsah prvků [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
1	3,572	3,160	0,054	0,021	0,006	0,032	0,009	0,827	0,047
2	3,572	3,060	0,054	0,023	0,005	0,028	0,007	0,824	0,045
3	3,711	3,040	0,055	0,025	0,005	0,022	0,007	0,833	0,044

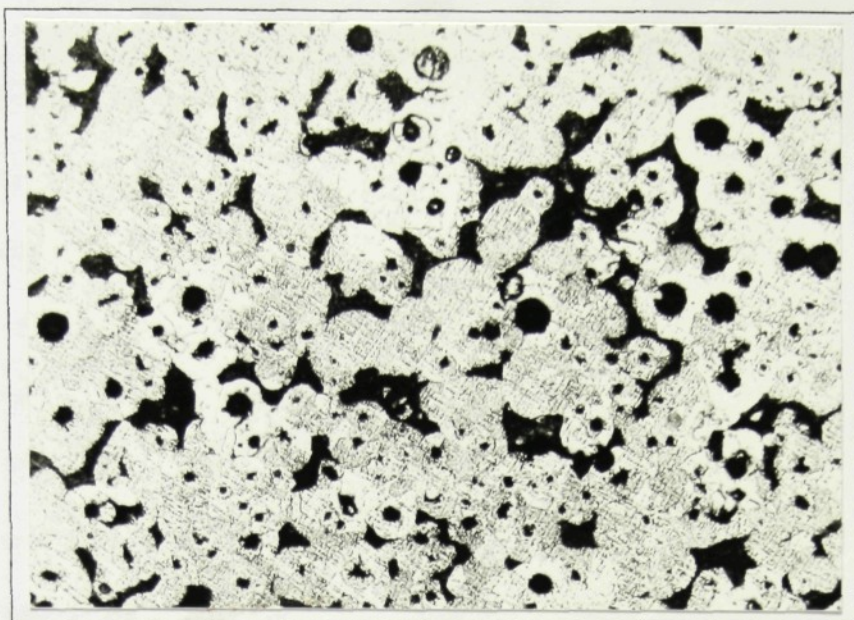
Tab.27. Chemické složení modifikované taveniny (tavba č.IV.).

	Číslo vzorku		
	1	2	3
Mg [%]	0,056	0,054	0,053

Tab.28. Obsah hořčíku stanovený analyticky (tavba č.IV.).



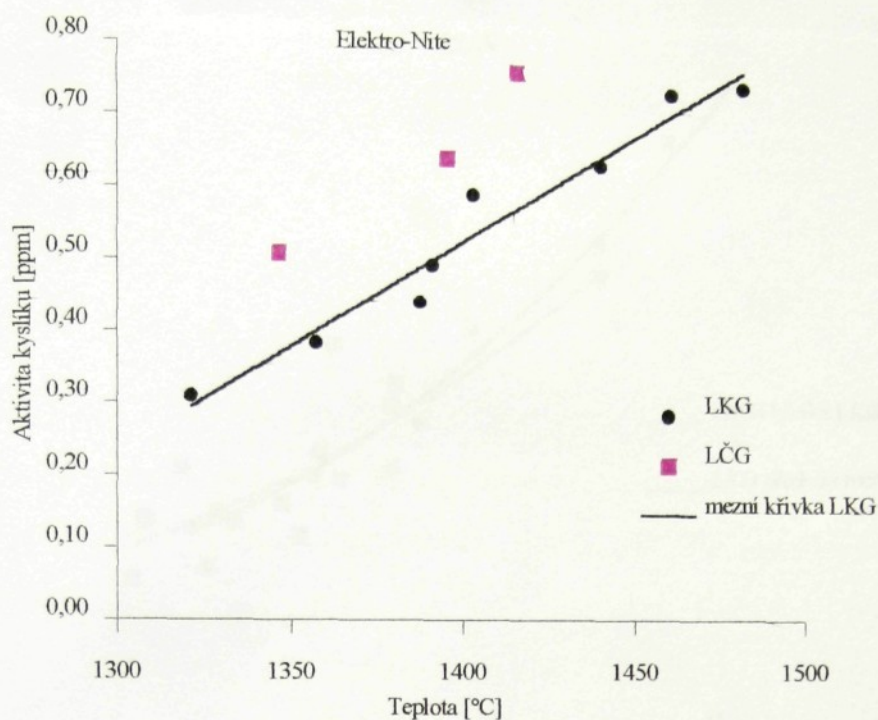
Obr.16. Mikrostruktura vzorku č. IV.1. : Modifikováno 0,240 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyt.}=0,047\%$, $a_0=0,663$ (11), $a_0=0,729$ (12). Grafit globulární VI, velikost 7, základní matrice feriticko - perlitická, s obsahem feritu 94 %, obsah lamelárního perlitu 6 %, leptáno 3 % Nital, zvětšeno 100×



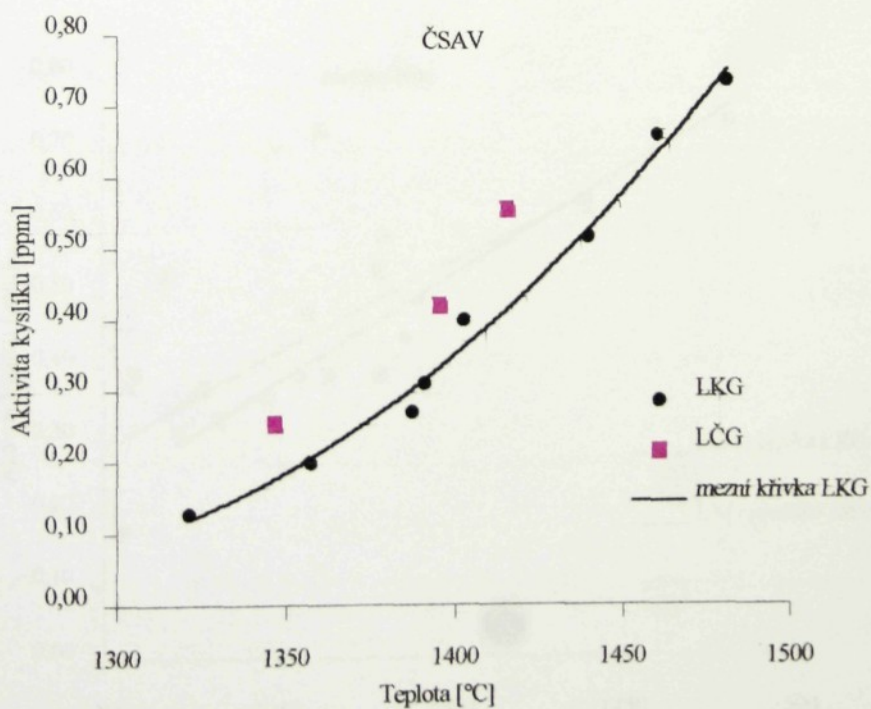
Obr.17. Mikrostruktura vzorku č. IV.3. : Modifikováno 0,240 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyt.}=0,044 \%$, $a_o=0,272$ (11), $a_o=0,438$ (12). Grafit globulární VI, velikost 7, základní matrice feriticko - perlitická, s obsahem feritu 80 %, obsah lamelárního perlitu 20 %, leptáno 3 % Nitalem, zvětšeno 100×

6.4.5. Průběhy aktivit kyslíku

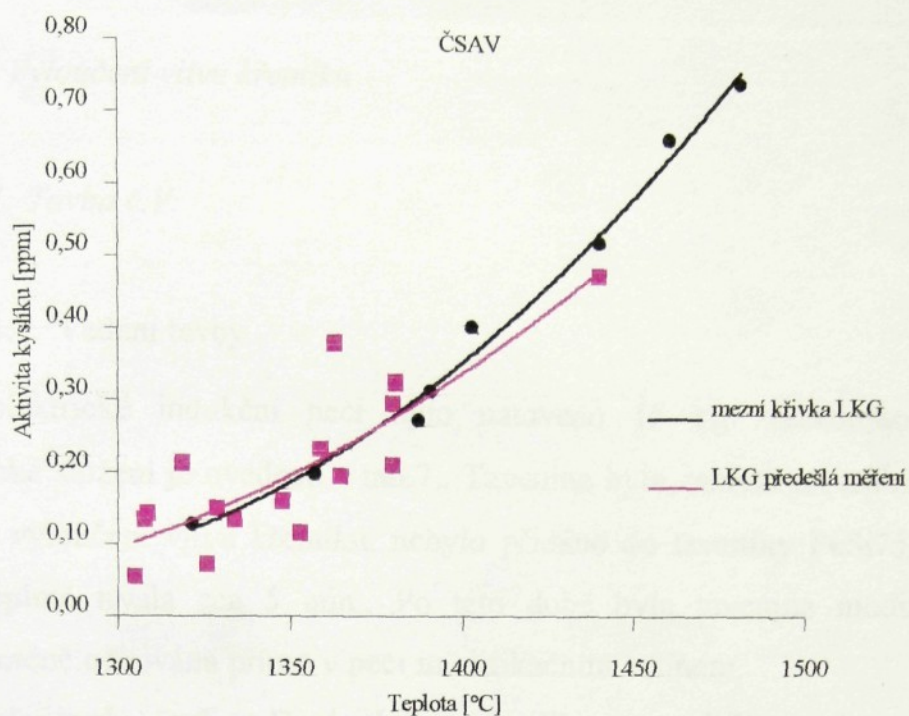
Naměřené hodnoty aktivit kyslíku taveb po modifikaci a grafitizačním očkovaním (tavba I. – IV.) jsou vyneseny v obr.18. podle rovnice CELOX (12) a obr.19. podle rovnice Electro-Nite (11). Porovnání dříve naměřených hodnot aktivit kyslíku v práci [23] s hodnotami taveb I. – IV. je na obr.20. podle rovnice CELOX (12) a obr.21. podle rovnice Electro-Nite (11).



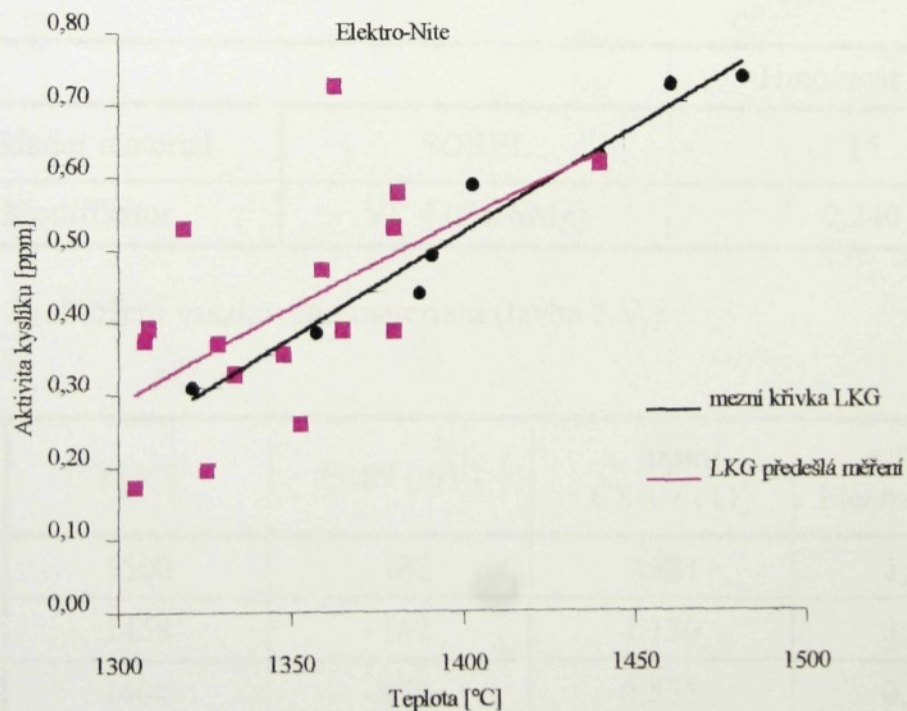
Obr.18. Průběh aktivity kyslíku po modifikaci a grafitizační očkovaní naměřených taveb (rovnice Elektro-Nite (12)).



Obr.19. Průběh aktivity kyslíku po modifikaci a grafitizačním očkovaní naměřených taveb (rovnice ČSAV (11)).



Obr.20. Porovnání aktivit kyslíku naměřených hodnot s výsledky předešlých měření (obr.9.)(rovnice ČSAV (11)).



Obr.21. Porovnání aktivit kyslíku naměřených hodnot s výsledky předešlých měření (obr.10)(rovnice Elektro-Nite (12)).

6.4.6. Vyloučení vlivu křemíku

6.4.6.1. Tavba č.V.

6.4.6.1.1. Vedení tavby

V elektrické indukční peci bylo nataveno 15 kg základního materiálu chemické složení je uvedeno v tab.7.. Tavenina byla zahřáta na teplotu 1520 °C .Kvůli vyloučení vlivu křemíku, nebylo přidáno do taveniny FeSi75. Výdrž na této teplotě trvala cca 5 min.. Po této době byla tavenina modifikována a grafitizačně očkovaná přímo v peci modifikačním zvonem.

Následovaly čtyři měření aktivity kyslíku namodifikované taveniny viz. tab.30., odlití zkušebních vzorků pro stanovení mikrostruktury a chemického složení viz. tab.31,32.. Složení vsázky je uvedeno v tab.29..

		Hmotnost [kg]
Základní materiál	SOREL	15
Modifikátor	VL 4 (FeNiMg)	0,240

Tab.29. Složení vsázkového materiálu (tavba č.V.).

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
1	1500	-182	1,381	1,374
2	1458	-162	1,130	1,348
3	1404	-170	0,535	0,830
4	1330	-124	0,411	0,911

Tab.30.Naměřené hodnoty aktivit kyslíku (tavba č.V.).

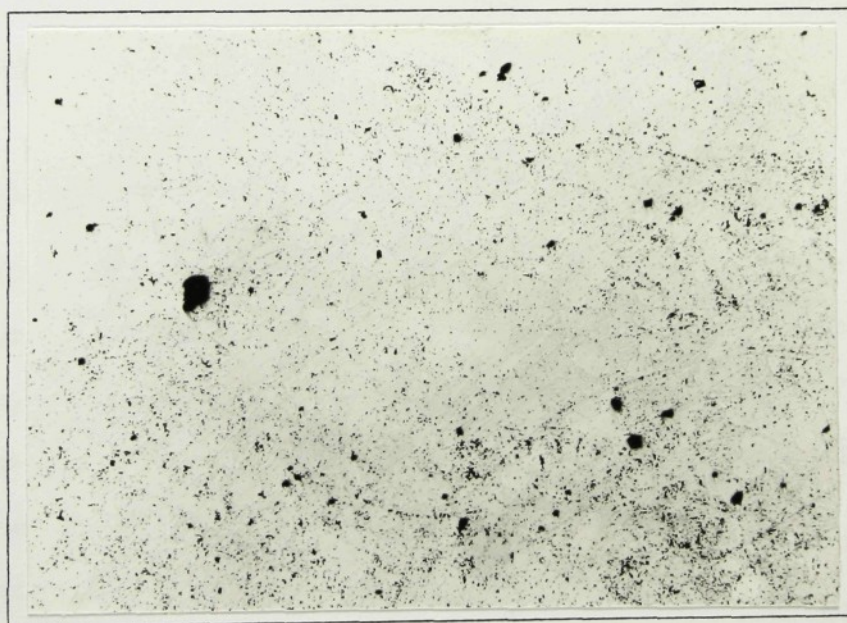
Číslo vzorku	Obsah prvků [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
1	3,704	0,255	0,031	0,021	0,007	0,033	0,004	0,842	0,034
2	3,605	0,268	0,033	0,021	0,007	0,033	0,003	0,877	0,022
3	3,600	0,261	0,033	0,021	0,008	0,031	0,004	0,862	0,020
4	3,538	0,247	0,033	0,021	0,006	0,031	0,003	0,857	0,014

0,044
0,030
0,027
0,019

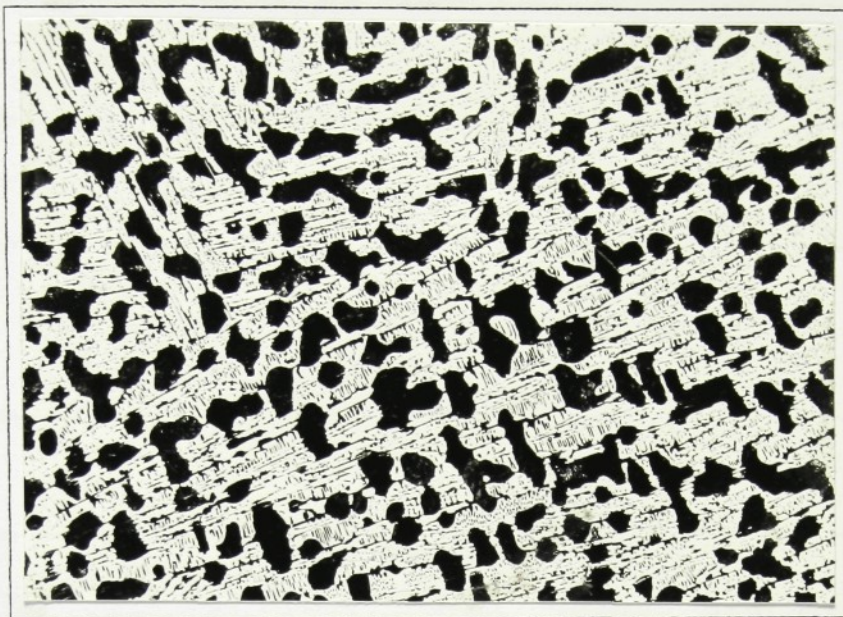
Tab.31. Chemické složení namodifikované taveniny (tavba č.V.).

	Číslo vzorku			
	1	2	3	4
Mg [%]	0,044	0,030	0,027	0,019

Tab.32. Obsah hořčíku stanovený analyticky (tavba č.III).



Obr.22a. Struktura grafitu vzorku č. V.1.: Modifikováno 0,240 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyt.}=0,034\%$, $a_0=1,624$ (11), $a_0=1,523$ (12). Grafit globulární VI, velikost 8, neleptáno, zvětšeno 100×



Obr.22b Mikrostruktura vzorku č. V.1.: Modifikováno 0,240 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyt}=0,034\%$, $a_0=1,624$ (11), $a_0=1,523$ (12). Grafit globulární VI, velikost 8, kovová matrice s obsahem lamelárního perlitu 50 %, výskyt cementitu 50%, velikost největších útvarů cementitu nepřesahuje 2000 μm , leptáno 3 % Nitalem, zvětšeno 100 $\times$

6.4.6.2. Tavenina č.VI.

6.4.6.2.1. Vedení tavy

V elektrické indukční peci bylo nataveno 15 kg základního materiálu chemické složení je uvedeno v tab.7.. Tavenina byla zahřáta na teplotu 1540 °C. Kvůli vyloučení vlivu křemíku, nebylo přidáno do taveniny FeSi75. Výdrž na této teplotě trvala cca 5 min.. Následovaly dvě měření aktivity kyslíku nemodifikované taveniny výsledky měření viz. tab.33.. Po této době byla tavenina modifikována v peci modifikačním zvonem.

Následovaly tři měření aktivity kyslíku namodifikované taveniny viz. tab.34., odlití zkušebních vzorků pro stanovení mikrostruktury a chemického složení viz. tab.35.. Složení vsázky je uvedeno v tab.29..

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
1	1520	-100	5,723	5,296
2	1512	-95	5,638	5,356

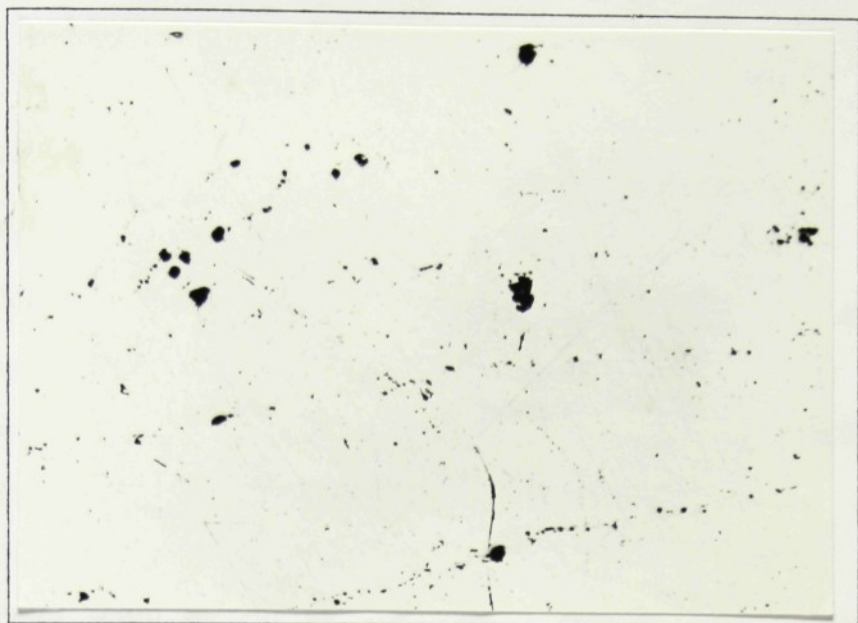
Tab.33. Aktivita kyslíku taveniny před modifikací (tavba č.VI.).

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
3	1357	-325	0,040	0,087
4	1306	-278	0,039	0,116
5	1267	-351	0,007	0,035

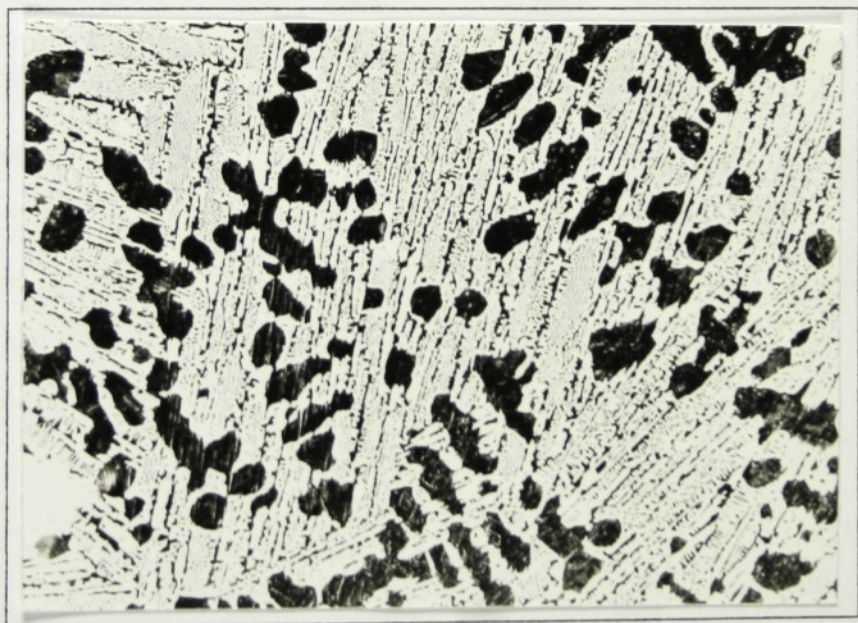
Tab.34.Naměřené hodnoty aktivit kyslíku modifikovaná taveniny (tavba č.VI.).

Číslo vzorku	Obsah prvků [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
3	3,689	0,251	0,030	0,021	0,007	0,033	0,003	0,847	0,032
4	3,604	0,267	0,032	0,021	0,008	0,032	0,004	0,853	0,024
5	3,593	0,261	0,032	0,020	0,006	0,032	0,003	0,849	0,019

Tab.35. Chemické složení modifikované taveniny (tavba č.VI.).



Obr.23a Struktura grafitu vzorku č. VI.1.: Modifikováno 0,240 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyt.} = \%$, $a_o = 0,040$ (11), $a_o = 0,087$ (12). Grafit globulární VI, velikost 8, neleptáno, zvětšeno 100×



Obr.23b Mikrostruktura vzorku č. VI.3.: Modifikováno 0,240 kg FeMgNi, $Mg_{Zbyt.} = \%$, $a_o = 0,040$ (11), $a_o = 0,087$ (12). Grafit globulární VI, velikost 8, kovová matrice s obsahem lamelárního perlitu 30 %, výskyt cementitu 70%, velikost největších útvarů cementitu nepřesahuje 2500 μm , leptáno 3 %, Nitalém, zvětšeno 100×

6.4.6.3. Tavba č.VII.

6.4.6.3.1. Vedení tavby

V elektrické indukční peci bylo nataveno 15 kg základního materiálu chemické složení je uvedeno v tab.4.. Tavenina byla zahřata na teplotu 1700 °C. Kvůli vyloučení vlivu křemíku, nebylo přidáno do taveniny FeSi75. Výdrž na této teplotě trvala cca 5 min.. Následovaly dvě měření aktivity kyslíku nemodifikované taveniny výsledky měření viz. tab.36.. Po této době byla tavenina modifikována v peci modifikačním zvonem.

Následovaly sedm měření aktivity kyslíku namodifikované taveniny viz. tab.37.. Protože vsázka i průběh tavby byl shodný s tavbou č.V., nebyly odebírány vzorky pro stanovení chemické analýzy a dá se předpokládat, že chemické složení odpovídá této tavbě viz. tab.31.. Složení vsázky je uvedeno v tab.29..

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
1	1657	-62	31,693	23,657
2	1605	-60	20,841	16,752

Tab.36. Aktivity kyslíku taveniny před modifikací (tavba č.VII.).

Číslo vzorku	t [°C]	EMN [mV]	a _o [ppm] r.ČSAV (11)	a _o [ppm] r.Electro-Nite(12)
3	1456	-180	1,025	1,156
4	1450	-160	1,251	1,450
5	1400	-230	0,269	0,407
6	1390	-139	0,836	1,264
7	1300	-200	0,112	0,307
8	1280	-200	0,085	0,268
9	1275	-215	0,063	0,213

Tab.37. Naměřené hodnoty aktivit kyslíku modifikovaná taveniny (tavba č.VII.).

Číslo tavby	Číslo vzorku	a _o [ppm] r. (11)	a _o [ppm] r. (12)	Mikrostruktura vzorku podle ČSN 42 0461
I.	2.	0,401	0,589	90%VI6+10%III6-P1-P50-Fe30-C20-Cv6000
II.	2.	5,157	2,940	III5-P0-Fe100
	4.	1,573	1,658	III5-P0-Fe100
	5.	0,556	0,759	III-6-P1-P6-Fe94
III.	1.	0,740	0,738	VI6-P1-P20-Fe80
IV.	1.	0,663	0,729	VI7-P1-P6-Fe94
	3.	0,272	0,438	VI7-P1-P20-Fe80
V.	1.	1,624	1,523	VI8-P1-P50-C50-Cv2000
VI.	3.	0,007	0,035	VI8-P1-P30-C70-Cv2500

Tab.38. Mikrostruktury vzorků a aktivity kyslíků v době odběru vzorků.

6.4.7. Průběhy aktivit kyslíku

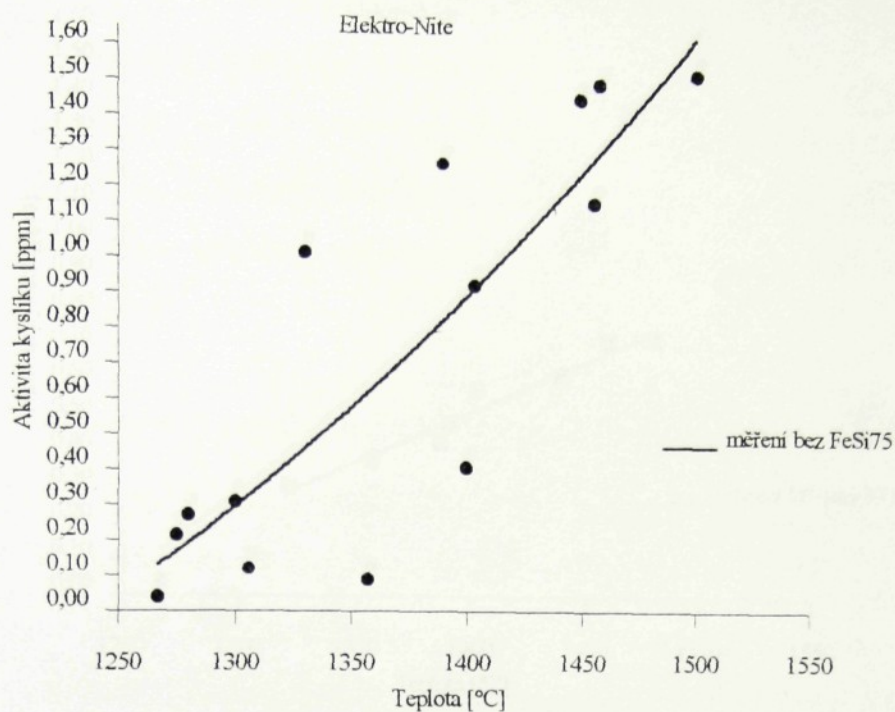
Hodnoty aktivit kyslíku s vyloučením vlivu křemíku (tavba V. ÷ VII.) jsou vyneseny v obr.24. podle rovnice CELOX (12) a obr.25. podle rovnice ČSAV (11). Pro posouzení vlivu křemíku jsou výsledky zaznamenány na obr.26. r.(11) a obr.27. r.(12) a porovnány s aktivitami kyslíku u taveb I.÷IV.



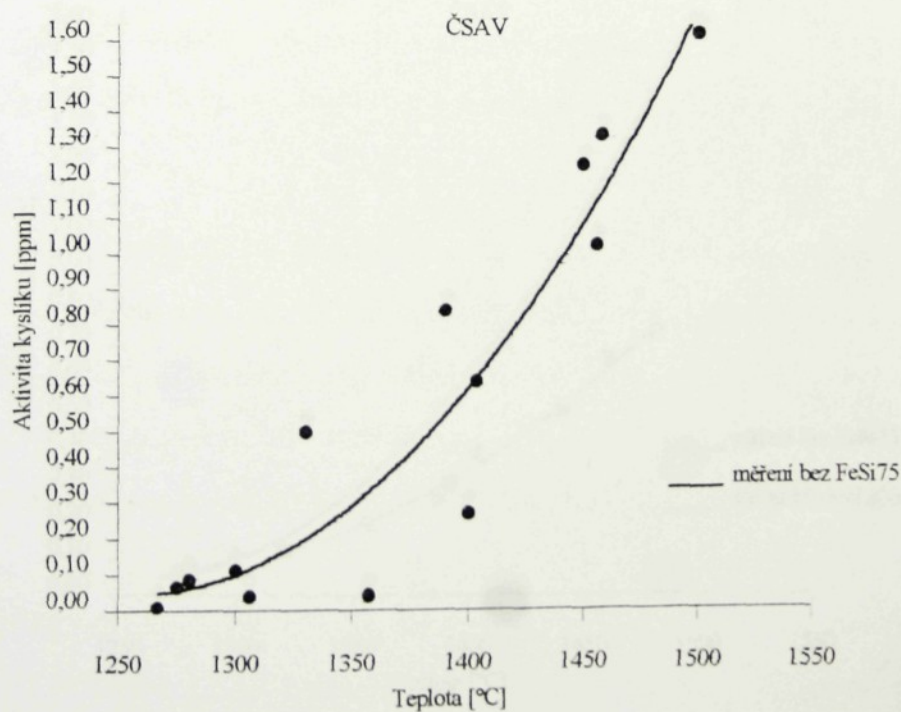
Obr. 24. Průběh aktivit kyslíku při modifikaci s vyloučením vlivu křemíku podle rovnice CELOX (12).



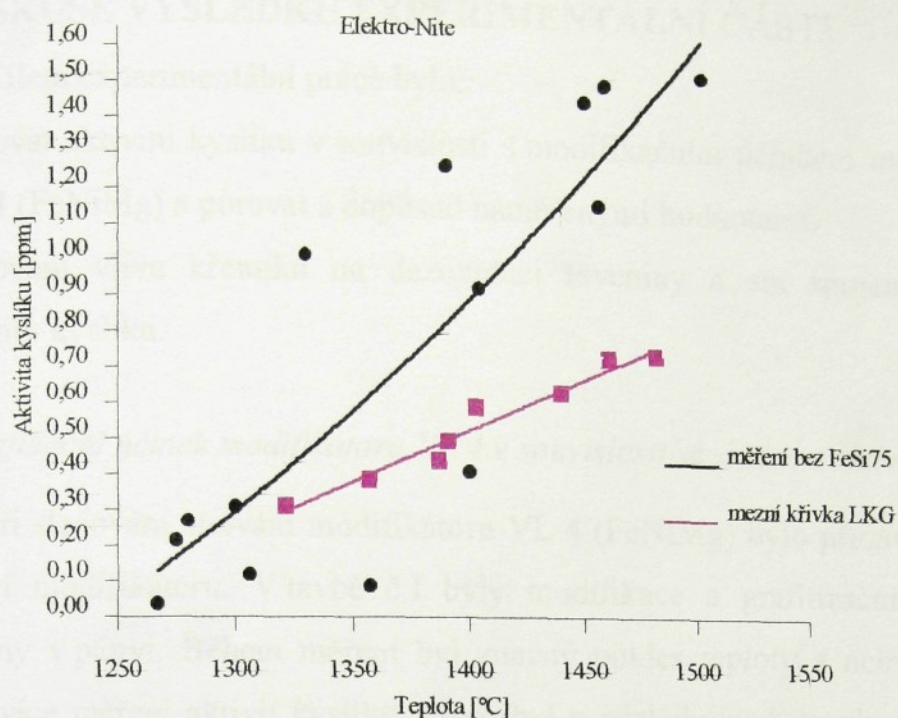
Obr. 25. Průběh aktivit kyslíku při modifikaci s vyloučením vlivu křemíku podle rovnice ČSAV (11).



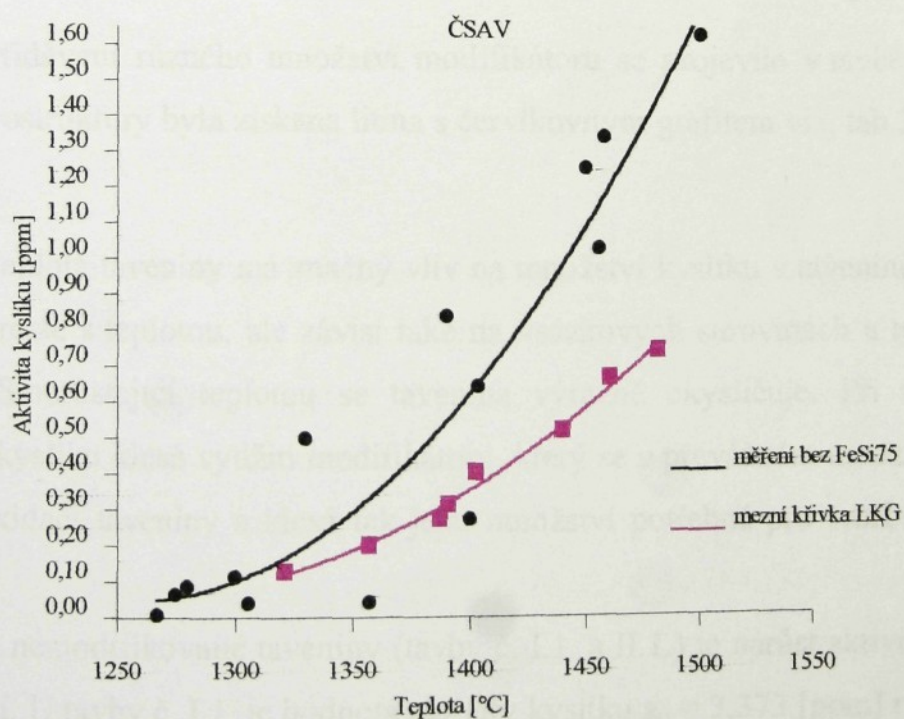
Obr.24. Průběh aktivity kyslíku po modifikaci s vyloučením vlivu křemíku (rovnice Elektro-Nite (12)).



Obr.25. Průběh aktivity kyslíku po modifikaci s vyloučením vlivu křemíku (rovnice ČSAV (11)).



Obr.26. Porovnání průběhu aktivit kyslíku tavenin bez křemíku s LKG (rovnice Elektro-Nite (12)).



Obr.27. Porovnání průběhu aktivit kyslíku tavenin bez křemíku s LKG (rovnice ČSAV (11)).

7. DISKUSE VÝSLEDKŮ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

Cílem experimentální práce bylo:

- 1) sledovat aktivitu kyslíku v souvislosti s modifikačním účinkem modifikátoru VL 4 (FeNiMg) a porovnat s doposud naměřenými hodnotami,
- 2) sledování vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a sní spojenou změnu aktivity kyslíku.

Modifikační účinek modifikátoru VL 4 v souvislosti se změnou aktivity kyslíku.

Při sledování chování modifikátoru VL 4 (FeNiMg) bylo přidáváno různé množství modifikátoru. V tavbě č.I byly modifikace a grafitizační očkování prováděny v pánvi. Během měření byl značný pokles teploty a nebylo možné provést více měření aktivit kyslíku. Proto byl u následujících taveb zvolen jiný způsob modifikace, pomocí modifikačního zvonu.

Laboratorními tavbami byly stanoveny hodnoty aktivity kyslíku v závislosti na přidávaném množství modifikátoru a teplotě taveniny.

Přidávání různého množství modifikátoru se projevilo v tavbě č.II., kde dle mikrostruktury byla získána litina s červíkovitým grafitem viz. tab.38. obr.12. ÷ 14..

Teplota taveniny má značný vliv na množství kyslíku v tavenině. Aktivita kyslíku roste s teplotou, ale závisí také na vsázkových surovinách a technologii tavení. S narůstající teplotou se tavenina výrazně okysličuje. Při narůstající aktivitě kyslíku klesá využití modifikátoru, který se v převážném množství podílí na dezoxidaci taveniny a klesá tak jeho množství potřebné pro tvorbu zrnitého grafitu.

U nemodifikované taveniny (tavby č. I.1. a II.1.) je nárůst aktivity kyslíku evidentní. U tavby č. I.1. je hodnota aktivity kyslíku $a_0 = 3,373$ [ppm] r.(11), $a_0 = 2,324$ [ppm] r.(12) pro teplotu 1587, u tavby č.II.1. je hodnota aktivity kyslíku $a_0 = 12,484$ [ppm] r.(11), $a_0 = 6,978$ [ppm] r.(12) pro teplotu 1697.

Po modifikaci aktivita kyslíku prudce klesá u tavby č. II. klesla aktivita kyslíku po modifikaci z $a_0 = 12,484$ [ppm] na $a_0 = 5,157$ [ppm] u r.(11) a z $a_0 = 6,978$ [ppm] na $a_0 = 2,940$ [ppm] u r.(12).

Z výše uvedených důvodů došlo u tavby č. II. při modifikaci k silnému dezoxidačnímu účinku modifikátoru až na hodnotu $Mg_{ZBYT.} = 0,01$ [%], což není dostačující množství pro tvorbu zrnitého grafitu.

U taveb č. III. a IV. jsme taveninu zahřáli na teplotu 1500 [°C] a modifikovali jsme. Došlo k výrazně menší, vlivem nižší teploty, oxidaci taveniny a k většímu využití modifikátoru na tvorbu zrnitého grafitu. Hodnoty aktivit kyslíku se pohybovaly podle teploty (tab.22. a tab.26.) v rozmezí $a_0 = 0,740 \div 0,128$ [ppm] r.(11) a $a_0 = 0,758 \div 0,308$ [ppm] r.(12). Hodnoty zbytkového hořčíku se pohybovaly v rozmezí $Mg_{ZBYT.} = 0,049 \div 0,040$ [%] stanoveny kvantometrem (tab.23. a tab.27) a hodnoty zbytkového hořčíku stanoveny analyticky se pohybovaly v rozmezí $Mg_{ZBYT.} = 0,055 \div 0,050$ [%] (tab.24. a tab.28.). Mikrostruktura těchto taveb viz. tab.38. obr.15. $\div$ 17..

Z naměřených hodnot byly sestaveny závislosti aktivit kyslíku na teplotě podle rovnic (11) i (12), obr.18., obr.19.. Hodnoty byly zpracovány pomocí programu Microsoft EXCEL.

Naměřené hodnoty byly porovnány s hodnotami získanými z předešlých měření aktivit kyslíku prováděných na Katedře strojírenské metalurgie při TU Liberec obr.20. r.(11), obr.21. r.(12). K porovnání hodnot došlo kvůli změně modifikátoru a základního materiálu. Z obou závislostí je zřejmé, že výsledné křivky si vzájemně takměř odpovídají. K rozdílům dochází u rovnice Electro-Nite (12) v rozmezí teplot 1320 °C $\div$ 1400 °C. Bylo by vhodné v rozmezí těchto teplot provést více měření, avšak výsledek by zřejmě nepřinesl výrazně nové poznatky.

Pro upřesnění kritéria vzniku zrnitého grafitu by bylo vhodné provést více měření pro různé druhy modifikátorů a různé technologie modifikace. Docílilo by se tak větší přesnosti kritéria vzniku zrnitého grafitu.

Sledování vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a sní spojenou změnu aktivity kyslíku.

Při sledování vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a sní spojenou změnu aktivity kyslíku byly provedeny tavby č. V. ÷ VII.. Tavenina byla pouze modifikována modifikačním zvonem.

Z naměřených hodnot byly sestaveny závislosti aktivit kyslíku na teplotě viz. obr.24. pro r.(12) a obr.25. pro r.(11). Tyto hodnoty byly porovnány s hodnotami aktivit kyslíku při výrobě LKG. Závislosti jsou na obr.26. pro r. (12) a na obr. 27. pro r. (11).

V tavbě č. VII. byla měřena aktivita kyslíku surového železa $a_o=31,693$ r.(11) a $a_o=23,657$ r.(12) při teplotě 1657 °C. Ve srovnání s tavbou č.I.1., kde byla měřena aktivita kyslíku taveniny s přidáním křemíkem $a_o=12,484$ r.(11) a $a_o=6,978$ r.(12) při teplotě 1697 °C je vidět značný pokles aktivity kyslíku po přidání křemíku.

V porovnání s tavbou č.IV.1. kde $a_o=0,663$ r.(11) a $a_o=0,729$ r.(12) při teplotě 1460 °C a tavbou č.V.2. kde byla naměřena hodnota aktivity kyslíku $a_o=1,130$ r.(11) a $a_o=1,348$ r.(12) při teplotě 1458 °C. Je opět znatelný značný pokles aktivity kyslíku u taveniny s křemíkem (tavba č.IV.)

Z uvedených závislostí na obr.26. a obr.27. je patrný značný vliv křemíku na dezoxidaci taveniny při teplotách okolo 1500 °C. Se snižující se teplotou klesá vliv křemíku na dezoxidaci.

Naměřené hodnoty však mají značný rozptyl. Bylo by třeba provést více měření která by tuto závislost upřesnila.

8. ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce v teoretické části bylo zhodnotit význam tvárné litiny pro výrobu odlitků. Charakterizovat faktory ovlivňující kvalitu modifikace se zaměřením na vliv kyslíku.

Při hodnocení významu tvárné litiny jako konstrukčního materiálu, byly shrnuty její výhody použití, oproti oceli na odlitky, jak z hlediska mechanických vlastností i z hlediska vlastností technologických. Pro své přednosti, s porovnáním s litou ocelí, neustále pokračuje vývoj tvárných litin.

S výrobou tvárných litin je snaha kontroly pochodu modifikace. Značný vliv na efektivnost modifikace má aktivita kyslíku.

V experimentální části bylo cílem doplnit poznatky o vlivu aktivity kyslíku na efektivnost modifikace při výrobě tvárné litiny a porovnání doposud naměřených hodnot s hodnotami naměřenými v této práci, kde byla tavenina modifikována modifikátorem VL 4 (FeNiMg).

Bylo prokázáno že doposud naměřené hodnoty aktivit kyslíku se dají považovat jako dostačující kritérium pro vznik zrnitého grafitu i pro modifikátor VL 4 (FeNiMg). Zároveň byl prokázán zřejmý význam stanovení aktivity kyslíku pro kontrolu efektivnosti modifikace. Což potvrdily experimentální tavby.

Dále byl sledován vliv křemíku na dezoxidaci taveniny a sní spojenou změnou aktivity kyslíku. Byl prokázán vliv křemíku na dezoxidaci taveniny. Avšak by bylo vhodné se vlivem křemíku nadále zabývat a stanovit množství křemíku, které se podílí na dezoxidaci.

9. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Šenberger, J., et. al.: Technicko – ekonomické podmínky substituce oceli litinou s kuličkovým grafitem., Slévárenství, 1997, č. 8/9, s. 335 – 340.
- [2] Bednář, B.: Odlitky z šedé a tvárné litiny., Litiny pro třetí tisíciletí., MM průmyslové spektrum, 1999, č. 1/2, s. 9 – 11, 14 – 15.
- [3] 13. Celostátní konference., Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a tvárné litiny., Brno, 18.-19. června 1998, s.36. ÷ 49.
- [4] NovaCast AB.: ATAS Metallurgical process control. (prospekt)
- [5] Ebner, J.,et. al.:Praktische Erfahrungen bei der Schmelzekontrolle von Gußeisen mit Kugelgraphit mit Hilfe von thermischer Analyse und Sauerstoffaktivitätsmessung., Giesserei 84, 1997, Nr. 12 – 16, s.40 – 48.
- [6] Hummer, R.: Praktische Anwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Giesseisen mit Kubelgraphit., Gieserei 78, 1991, Nr. 24, s. 884 – 889.
- [7] Tvárná litina a její použití.,Příloha časopisu Slévárenství, srpen 1993.
- [8] Vondrák, V.,et. al.:Tvárná litina,VŠB - TU Ostrava, Tanger spol s.r.o., 1991.
- [9] Karsay, S. I.: Tvárná litina I výroba., QIT-FER ET TITANE INC; Fompex, spol. s.r.o., Trenčín, 1996.
- [10] Nová, I.:Teorie slévání (Vybrané kapitoly přednášek Prof. Ing. J. Exnera Csc.),TU Liberec, 1996.
- [11] Vondrák, V.: Sekundární metalurgie litin, VŠB - TU Ostrava 1996.
- [12] Tměj, J.,et. al.: Teorie svařování., TU Liberec 1990.
- [13] Meško, J. - Bechný, L.: Príspevok k zvaraniu odliatkov z liatiny s guľočkovým grafitom., Slévárenství, 1999, č. 2 – 3, s. 131 – 135.
- [14] Vondrák, V.:Příspěvek k termodynamice hořčíku v roztavené litině., Slévárenství 43, 1990, č.5, s.184 – 189.
- [15] Dorazil, E.: Vysokopevná bainitická tvárná litina., Praha 1985.
- [16] Holubec, Z.,et. al.: Tabulky pro cvičení z předmětu Fyzikální chemie metalurgických procesů., TU Liberec 1985.

- [17] Vondrák, V.: Rafinační a modifikační pochody při výrobě litiny s kuličkovým grafitem., In.: Výroba oceli na odlitky a tvárné litiny., Dům techniky Brno 1994.
- [18] Píšek, F. – Jeníček, L.: Nauka o materiálu III – 1, Praha 1962
- [19] Kalousek, J., et. al.: Fyzikální chemie metalurgických procesů., TU – Liberec 1990.
- [20] Moore, W. J.: Fyzikální chemie., Praha 1979.
- [21] Jelínek, M.: Studium vlivu aktivního kyslíku na jakost grafitických litin (diplomová práce), TU Liberec 1997.
- [22] Picálek, J.: Volný a vázaný kyslík v litině a jeho měření., A – minimum, VŠB Ostrava 1982.
- [23] Konečný, L., et. al.: Aktivita kyslíku u tvárných litin. Závěrečná zpráva. Grantový projekt GA ČR 106/95/0171, TU Liberec 1998.
- [24] Konečný, L., et. al.: Využití EMK sond ke stanovení velmi nízkých aktivit kyslíku u grafitických litin., Metal 97, 6. Mezinárodní metalurgický veletrh a sympozium., 13. – 15. Května 1997 Ostrava.
- [25] Nová, I.: Metalurgie slévarenských slitin (Vybrané kapitoly přednášek Prof. Ing. J. Exnera Csc.), TU Liberec, 1998.
- [26] Celox, Temperature/Oxygen sensors for molten Metal, heraus Electro-Nite Co.
- [27] TSO F Kombinovaná sonda, Termosondy Kladno spol s.r.o..
- [28] Konečný, L. – Jelínek, M.: Stanovení optimální modifikace hořčíkem u tvárných litin pomocí měření aktivit kyslíku, Metal 99, 8. Mezinárodní metalurgický veletrh a sympozium., 1999 Ostrava.

PROHLÁŠENÍ K VYUŽÍVÁNÍ VÝSLEDKŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

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

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

Jméno a příjmení:

Michal Vrba

Adresa:

Okružní 997, Beroun 2

PSČ 266 01

Podpis:

