

## Oponentní posudek

Doktorská práce: **Vliv aktivity kyslíku na výrobu odlitků z litiny s kuličkovým grafitem**

Autor: **Ing. Michal Vrba**

Studijní program: P 2303 Strojírenská technologie, zaměření slévárenství

Školitel : Prof. Ing. Iva Nová, CSc.

Dizertační práce se zabývá sledováním aktivity kyslíku v roztavených litinách. Značná pozornost je věnována souvislosti mezi rozpuštěným kyslíkem v tavenině, modifikací litiny a tvaru grafitu. V experimentální části práce se autor zabývá měřením aktivity kyslíku u litin různě modifikovaných. Sleduje také teplotu, chemické složení a mechanické vlastnosti litin.

Práce má 148 stran a 3 přílohy. Dizertant se podílel na spoluautorství 7 článků publikovaných u nás a i v zahraničí. Články jsou z období 2001-2006. V úvodu se autor zabývá mimo jiné kvalitou odlitků pro automobilový průmysl.

Otázka: Jaká kritéria musí tyto odlitky splňovat ?

V kap. 2 řeší fyzikálně-chemické zákonitosti a charakteristiku tavenin kovů. Zaměřuje se především na zákonitosti, kterými se řídí roztoky (veličiny charakterizující roztoky, ideální roztoky a Raoultův zákon, nekonečně zředěné roztoky a Henryho zákon, reálné roztoky).

Autor v kap. 3 se zabývá termodynamickými zákonitostmi a vlivem kyslíku v čistém železe a v binárních soustavách slitin železa.

Uvádí především práce Myslivce, Bůžka, Linčevského a dalších k této problematice. Je vyhodnocován vliv plynů na roztavenou litinu dle interakčních koeficientů.

Kap. 4 se zabývá vlivem kyslíku v taveninách grafitických litin. Uvádí práce Vondráka a kol. a dalších autorů. Zabývá se vlivem kyslíku na nukleaci a růst kuličkového grafitu, aktivitou kyslíku v litinách, modifikovaných litinách, kde uvádí převážně práce Konečného a kol.

V kap. 5 řeší charakteristiku metod sledování aktivity kyslíku v taveninách litin. Uvádí přehled měření aktivity kyslíku a příslušné rovnice pro výpočet kyslíku dle jednotlivých autorů. Detailně se zabývá metodikou měření aktivity kyslíku navrženou na TU v Liberci Konečným a kol.

Otázka: Zajímalo by mě, jestli autor sám toto měření v doktorské práci nějak upravil.

V kap. 6 se autor zabývá experimentálním sledováním kyslíku v modifikovaných litinách. Cílem bylo sledování vlivu metalurgických zásad přípravy taveniny pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem (příprava taveniny, tavící pece, typy očkovaadel a modifikátorů za účelem ovlivnění aktivity kyslíku).

Zkušební tavby byly prováděny v poloprovozní slévárně na TU v Liberci a v hutním provozu ŠKODA Auto v Mladé Boleslavi. Tato část práce je vypracována přehledně a pečlivě.

Řeší vliv kyslíku na efektivnost modifikace u LKG v různých stádiích zpracování a vliv křemíku na dezoxidaci taveniny. Prováděné tavby se lišily v množství vsázkového materiálu, grafitizačního očkovačla i modifikátoru, pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem bylo použito modifikátoru VL4 (FeNiMg). Další část sledovala aktivitu kyslíku v tavenině EN GJS (LKG) při podmínkách interní oxidace. Dále sledoval a hodnotil vliv aktivity na homogenitu odlitků LKG s ohledem na přidávání okují do taveniny. Součástí této části práce byla metodika a hodnocení sklonu litinových odlitků ke staženinám a ředinám. Autor si vybral zkušební těleso podle Wittmosera, Hummera.

Otázka: Zná autor ještě další možná zkušební tělesa ? Jak hodnotí objektivitu těchto výsledků?

V další části práce 6.4 sleduje autor aktivitu kyslíku v tavenině litiny při použití modifikačního činidla KVZ.

V závěru experimentálních prací sledoval vliv kyslíku na efektivnost modifikace taveniny LKG plněným profilem. Experimenty byly prováděny v provozních podmínkách ŠKODA AUTO Mladá Boleslav.

Autor v kap. 7 provádí diskuzi výsledků. Mám tyto otázky:

1. Jak můžeme predifikovat tvar grafitu dle hodnoty aktivity kyslíku a teploty nemodifikované a naočkované taveniny?
2. Jak hodnotí autor různé koncentrační články a různou metodiku vyhodnocování aktivit kyslíku co do přesnosti ?
3. Jak hodnotí dizertant modifikaci plněným profilem při velkosériové výrobě litin?

Experimenty s litinou s kuličkovým grafitem jsou velmi náročné, jak na odborné znalosti, fyzicky, bezpečnost při provádění měření aktivity kyslíku. Toto dizertant zvládl velmi dobře.

V kap. 8 řeší autor příspěvek k vlivu kyslíku na krystalizaci litiny s kuličkovým grafitem.

Práce shrnuje teoretické poznatky o kyslíku, aktivitě kyslíku v litinách, vztahu aktivity kyslíku na Gibbsovu energii soustavy.

Dizertant prokázal, že dovede řešit závažnou technickou problematiku jak v laboratorních, tak i v provozních podmínkách (ŠKODA-AUTO) Jeho práce a zjištěné hodnoty aktivit při výrobě LKG s použitím různých modifikátorů jsou dobrým vodíkem pro přípravu taveniny v konkrétních slévárnách.

Po úspěšné obhajobě doporučuji, aby dizertantovi byl udělen titul Ph.D. v příslušném vědním oboru.



prof. Ing. Jaroslav Čech, CSc.

V Brně 20. 9. 2013



## Recenze

Doktorské disertační práce Ing. Michala Vrby

### „ Vliv aktivity kyslíku na výrobu odlitků z litiny s kuličkovým grafitem“

Studijní program: 2303V002 Strojírenská technologie

Zaměření: Slévárenství

Školitelka: Prof. Ing. Iva Nová, CSc

Recenzent: Doc. Ing. Antonín Mores, CSc

#### ÚVOD

Výroba odlitků z litiny s kuličkovým grafitem (LKG) je společně se slitinami hliníku slévárenským oborem, který se stále rozvíjí již od 2. světové války. Stálým problémem je však metalurgická kvalita kovu, způsoby modifikace a rovněž technologie tohoto stahujícího materiálu. Spolehlivá kontrola vyrobených odlitků závisí na prvotních kontrolních mechanismech, které se musí provádět ihned po modifikaci, což je v podstatě důkaz vzniku zrnitého grafitu. Mezi několika málo způsoby kontroly taveniny, ze které se budou vyrábět odlitky z LKG, patří v posledních asi 15 letech i možnost prověření úlohy obsahu kyslíku v tavenině a hlavně jeho změny v obsahu v závislosti na teplotě a na čase.

Možnosti prověrky hodnot aktivity kyslíku a metalurgickými a technologickými zásadami výroby odlitků z LKG, je obsahem a řešením této doktorské práce. To souvisí i s velkou tradicí prověřování aktivity kyslíku v litinách na pracovištích TUL Liberec.

#### TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části se doktorand zabývá taveninami, které lze teoreticky zařadit mezi kapaliny. Podrobně se zajímá o teorii struktury tavenin. Protože taveniny kovů současně z hlediska fyzikální chemie patří mezi roztoky, rozebírá, až velmi podrobně, jejich zákonitosti. Mimořádně pečlivě a podrobně jsou zde v kapitole 3 uvedeny termodynamické zákonitosti a vliv kyslíku v čistém železe a v binárních soustavách slitin železa. Tím se dostává i k termínu aktivita kyslíku v tavenině železa a správně poukazuje na skutečnost, že některé literární údaje mají odlišnosti v tomto pojmu. Zde bych chtěl poznamenat, že na str. 19 je uvedeno, že obsah uhlíku v litinách je cca 3,9 %, to je pro litiny s lupínkovým grafitem (LLG) nepřijatelné a vysoké i pro LKG.

Velmi podrobně je zpracována i kapitola 4- Vliv kyslíku v taveninách grafitických litin-, při tavení v různých tavících agregátech a to jak pro LLG, tak i pro LKG- viz dotaz k tabulce 4.2 v doplňujících otázkách.

Je zde jasně vysvětlen vliv kyslíku na nukleaci a růst kuličkového grafitu. Z tohoto podrobného rozboru vyplývá, že aktivity kyslíku jsou u litin podstatně nižší, než u ocelí. Na tom se shodují všechny literární údaje, které se touto problematikou zabývají. Zde jen malou poznámku- V tabulce 4.4 je asi chyba, nebo se jedná o kov připravený k modifikaci?

V kapitole 5 jsou přehledně zpracovány možnosti měření aktivity kyslíku a rovnice k jejich výpočtu. Na TUL Liberec se této problematice systematicky věnují již mnoho let.

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části je uvedena řada pokusných taveb, u kterých byla sledována aktivita kyslíku a to z hlediska dosažené struktury a výsledných mechanických vlastností. K tavně č.2 lze poznamenat, že výsledný obsah Mg po modifikaci je velmi nízký a odpovídá v podstatě litině s červíkovitým grafitem (LČG).

K tavně č.5 mohou vzniknout zásadní připomínky, neboť záměrným snížením obsahu Si dojde ke snížení potenciálních zárodků pro vylučování grafitu.- viz dotazy za recenzí.

Obr. 6-13 se zdá podivný (jak je stanoven grafit VI a základní kovová hmota není z obrázku patrné). Navíc může vzniknout teoretická otázka, zda LKG bez Si je vůbec litinou s kuličkovým grafitem- odporuje to definici tohoto materiálu.

Velmi zajímavé je sledování aktivity kyslíku v tavenině LKG při podmínkách vnitřní oxidace. U tavně č. 8, obr.6-30, je opravdu 2,5 % okují?, struktura je v pořádku, obr. 6-29 naopak vykazuje velké množství cementitu. Pak je to poněkud v rozporu ve zjištěných mechanických vlastnostech, neboť tavnice 7 má vysoké tažnosti. Totéž platí i pro obr. 6- 38, vzorek VII s výsledky mechanických vlastností uvedených na str. 80.

Velmi kladně lze hodnotit mimořádně pracné zkoušky s hodnocením sklonu litinových odlitků ke staženinám a ředinám. Jedná se o zjišťování objemu staženin, vyhodnocování řezů zkušebními odlitky a stanovení hustoty. Tato kapitola svědčí o poctivém přístupu k celé této problematice.

Autor této recenze se ale domnívá, že ovlivňování velikosti staženin a ředin je podstatně jednodušší provádět technologickými opatřeními, než sledováním aktivit kyslíku.

K dalším pracovním zkouškám s KVZ je možno poznamenat, že tento způsob výroby LKG je v provozní praxi velmi riskantní, je nutné podstatně zvýšit obsah Si (asi ve vsázce) a přidávat více očkovačů. O tom svědčí i častý výskyt cementitu při tomto způsobu výroby LKG. Přesto bylo záslužné a vhodné tento způsob modifikace prověřit rovněž z hlediska aktivity kyslíku.

Naprosto správné bylo prověřování modifikace pomocí plněného profilu. Tento způsob modifikace je v současné době jedině možný při sériové a hromadné výrobě odlitků z LKG na plně automatizovaných formovacích linkách, kde se vyrábějí automobilové odlitky.

K modifikaci v GF konvertoru bych chtěl poznamenat, že tento způsob modifikace se v ČR již neprovádí a asi již nebude zaveden.

K hodnotám mechanických vlastností materiálu EN- GJS 600-3 v tabulce 6-75 bych chtěl vysvětlit- hodnota  $R_{p0.2} = 810\text{MPa}$  při  $R_m = 981$  se zdá nepravděpodobná, asi patrně jde o omyl, nebo se jedná o materiál ADI . I hodnoty  $R_m$  vyšší o 400MPa než je údaj v materiálovém listě, jsou až neskutečně vysoké.

### DISKUZE VÝSLEDKŮ

Všechny tavně rozsáhlé zkoušky s různými typy modifikace potvrdily, že aktivita kyslíku v důsledku přítomnosti velkého obsahu C a Si a rovněž vlivem modifikace jsou poměrně nízké. Po modifikaci se aktivita kyslíku s časem snižuje, což platí i při poklesu teploty kovu.

Přesto ale byly získány jasné závislosti a provedenými experimenty byly získány závislosti změn aktivity kyslíku na tvaru grafitu. Vysloveně nevyhovující výsledky byly získány pouze při použití modifikace pomocí KVZ. Zajímavé jsou i výsledky, kdy se očekávaly změny aktivity kyslíku při přidání určitých podílů okují.



Autor této recenze se domnívá, že v provozní praxi systém kontroly tvaru grafitu pomocí aktivity kyslíku nebude běžně používán. Přesto systém prověřování LKG pomocí změny aktivity kyslíku má své místo, kde má velkou vypovídající hodnotu při změnách modifikace- např. z polévací metody na metodu zpracování v pánvi TUNDISH a hlavně při porovnávání metody v pánvi TUNDISH s modifikací plněným profilem. V České republice je totiž dosti sléváren, které používají obě tyto metody, pochopitelně pro různé hmotnostní skupiny vyráběných odlitků

### **Doplňující otázky**

- 1) Lze vysvětlit, proč se obsahy kyslíku v tavenině podle jednotlivých autorů tak podstatně liší, až v řádech ?- viz tabulka 4-2 úvaha
- 2) Vysvětlíte, proč obsah S v nataveném výchozím kovu před modifikací nesmí být příliš nízký, to je pod 0,005 %
- 3) Jak asi probíhá tvorba zrnitého grafitu u LKG, když výchozí tavenina, ani tavenina po modifikaci neobsahuje Si ? - názory a úvaha
- 4) Lze vysvětlit malý vliv okujů na aktivitu kyslíku ?- pouze úvaha
- 5) Jsou reálné hodnoty  $R_{p02} = 810 \text{ MPa}$  při  $R_m = 980 \text{ MPa}$  a tažnosti  $A = 3,78\%$  u materiálu EN- GJS 600- 3 ? Nejedná se o ADI ?

**Závěrem je nutné velmi ocenit, jak disertant řešil tento mimořádně obtížný a časově náročný úkol se mnoha obtížnými experimenty hlavně v oblasti výpočtů aktivit kyslíku, metalografického vyhodnocování a velmi podrobných kritických rozborů výsledků, kterých dosáhl. Vysoce kladně je nutné hodnotit i dílčí závěry k jednotlivým experimentům.**

**Doktorand ve své práci dokázal, že umí výzkumně a vědecky pracovat, doporučuji tuto doktorskou práci k obhajobě a aby po odpovědích na výše uvedené dotazy a obhájení této práce, mu byl udělen titul doktor (PhD) v oboru, ve kterém byla tato práce předložena**

Praha 5.9.2013

Doc. Ing. Antonín Mores, CSc

Oponentský posudek

doktorské disertační práce Ing. Michala Vrby

**„Vliv aktivity kyslíku na výrobu odlitků z litiny s kuličkovým grafitem“**

Školitel: Prof. Ing. Iva Nová, CSc.

Obor: 2303 V 002 strojírenská technologie. Zaměření – Slévárenství

Autor se ve své disertační zabývá úlohou kyslíku při metalurgickém zpracování litin a jejich vlastnostmi po provedené modifikaci a očkování.

Práce má rozsah 144 stran textu, 105 obrázků, 84 tabulek a 3 přílohy.

V teoretické části práce je proveden literární rozbor poznatků o působení kyslíku v litinových taveninách, který však nezahrnuje poslední poznatky o úrovni aktivity kyslíku v roztavené litině a možnostech jejího měření v reálném čase.

Experimentální část doktorské práce je zaměřena na určení závislostí mezi aktivitou kyslíku v roztavené litině a vlastnostmi litin po modifikaci. Vlastní výsledky měření jsou v některých případech doplněny hodnotami zjištěnými v rámci řešení jiné doktorské práce bez spoluautorství doktoranda.

K práci mám tyto připomínky a otázky:

Pro měření aktivit kyslíku v litině bylo použito měřící zařízení a vztahy určené pro měření aktivity kyslíku v ocelích.

Aktivita kyslíku v litinách po modifikaci hořčíkem je však o dva řády nižší než aktivita kyslíku v ocelích. Proto je nutné i výsledky měření uvedené v této práci z tohoto hlediska hodnotit.

Experimentální část práce

strana:

- 57- upřesněte popis mikrostruktury na obr. 6-14
- 58 - obr. 6-15 popis mikrostruktury není správný -jedná se ledeburit bez grafitu. Text s. 58 dole- proč byla litina přehřívána na rozdílné výšky teplot 1700°C (5min) tavby II, VII a např. tavba III jen 1500 °C?
- 59 -tab. 6-28 čím lze vysvětlit nejvyšší aktivitu kyslíku ( $a_O$ ) tavby č. 6?
- 62 -vysvětlete větu: S rostoucí teplotou se tavenina okysličuje ...
- 67 -tab. 6-38 vysvětlete vyšší obsahy celkového množství kyslíku taveb 2,3,7,8 a nižší obsahy taveb 1,4,5,6.
- 68 - rovnice (6.1) podle čeho je použit tento vztah?
- 74- Čím lze vysvětlit rozdíl mezi tavnami 2,3,7,8, kdy se celkové množství kyslíku po modifikaci zvyšuje a u ostatních taveb klesá?
- 72- Na obr. 6-29 a 6-30 jsou naprosto odlišné mikrostruktury porovnávaných LKG. Čím lze vysvětlit, že aktivity těchto LKG mají srovnatelné hodnoty  $a_O = 0,29$  a  $0,25$  ppm při přepočtu na teplotu 1400 °C, přestože mikrostruktury jsou diametrálně odlišné? Čím lze vysvětlit vysoký výskyt ledeburitu v LKG tavby č. 7 obr. 6-29 ?
- 75- v kap. 6.3 nejsou v textu uvedeny teploty lití zkušebních odlitků. Teplota může výrazně ovlivnit objemové smrštění a homogenitu zkušebních odlitků a tím i porovnávané výsledky.
- 122- Výpočet množství vsazeného hořčíku pomocí plněného profilu PP je dle uvedených údajů nedostatečné pro výrobu LKG.
- 125 – tab. 6-72 a 6-73, čím lze vysvětlit vyšší hodnoty aktivit kyslíku (až čtyřnásobně) pro teploty 1333 a 1332 °C u taveb s vyšším zbytkovým Mg?
- 129 - tab. 6-75 hodnoty mechanických vlastností jsou výrazně vyšší než stanovuje uvedená norma. Čím je způsobena vysoká tvrdost (HB 300) a výskyt cementitu (obr. 6-86) v LKG EN-GJS- 600-3?
- 139 – kapitolu č. 8 by bylo vhodnější začlenit do teoretického rozboru.

V předložené disertační práci jsou vyhodnoceny laboratorní i provozní tavby modifikovaných litin. Pro vlastní měření aktivit kyslíku v litině je použita metodika, která je primárně určena pro stanovení aktivit kyslíku v roztavené oceli. V ocelích jsou aktivity kyslíku o dva řády vyšší a tomu odpovídá rozsah i přesnost zjištěných hodnot aktivit kyslíku v litině. Z uvedených důvodů je proto i interpretace zjištěných údajů obtížná.



Úroveň zpracování tématu svědčí o autorově znalosti problematiky technologie a metalurgie litin.

Práce splňuje podmínky disertačního řízení podle zákona o vysokých školách, proto doporučuji, aby byla předložena Komisi pro obhajoby doktorských prací Fakulty strojní Technické univerzity v Liberci k obhajobě.

V Ostravě 11. 11. 2013



doc. Ing. Jiří Hampl, Ph.D.