

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra strojírenské technologie



**VLIV AKTIVITY KYSLÍKU NA VÝROBU ODLITKŮ Z LITINY
S KULIČKOVÝM GRAFITEM**

**INFLUENCE OF OXYGEN ACTIVITY FOR NODULAR GRAPHITE
IRON CASTINGS PRODUCTION**

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Liberec, 2013

Ing. Michal Vrba

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra strojírenské technologie



**VLIV AKTIVITY KYSLÍKU NA VÝROBU ODLITKŮ Z LITINY
S KULIČKOVÝM GRAFITEM**

**INFLUENCE OF OXYGEN ACTIVITY FOR NODULAR GRAPHITE
IRON CASTINGS PRODUCTION**

Autor: Ing. Michal Vrba
Studijní program: P2303 Strojírenská technologie
Studijní obor: 230V002 Strojírenská technologie
Zaměření: Slévárenství
Školitel: Prof. Ing. Iva Nová, CSc.
Vedoucí katedry: Prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Disertační práce je k dispozici v Univerzitní knihovně TUL – Voroněžská 13, Liberec

Liberec, 2013

Recenzenti:

Prof. Ing. Jaroslav Čech, CSc.

Doc. Ing. Antonín Mores, CSc.

Doc. Ing. Jiří Hampl, Ph.D.

Termín a místo obhajoby:

Anotace

Disertační práce se zabývá sledováním aktivity kyslíku v roztavených litinách. V úvodní části jsou shrnuty poznatky o formě a působení kyslíku v litině. Za velmi důležitou je považována funkce vázaného kyslíku jako činidla pro tvorbu grafitizačních zárodků. Největší pozornost je věnována souvislosti mezi rozpuštěným kyslíkem v tavenině, modifikací litiny a tvaru grafitu. Předpokladem je použití měření aktivity kyslíku jako nástroj pro predikci tvaru grafitu modifikované litiny.

V sérii experimentů byla měřena aktivita kyslíku litiny modifikované FeNiMg, FeSiMgKVZ, čisté KVZ a FeSiMgKVZ v plněném profilu. Mimo aktivitu kyslíku byla sledována teplota, chemické složení taveniny a mechanické vlastnosti litiny. Největší vliv na aktivitu kyslíku byl zjištěn u teploty a obsahu hořčíku, projevil se i mírný vliv uhlíku.

Aktivity kyslíku stanovené u litin modifikovaných modifikátorem VL 4 (FeNiMg) byly posunuty k vyšším hodnotám než u litin modifikovaných čistým hořčíkem. Tvar grafitu v litině však nesouvisí pouze s účinností modifikace, ale i s rychlostí tuhnutí odlitku, ale je závislý na metalurgické přípravě a postupu výroby taveniny. Při provozních podmínkách, které jsou pro jednotlivé slévárenské provozy odlišné, je nutno stanovit kritérium tvorby kuličkového grafitu jednotlivě s ohledem na tloušťku stěny odlitku, charakter slévárenské formy a specifika výroby odlitků dané slévárny.

Klíčová slova: litina s kuličkovým grafitem, modifikace, očkování, aktivita kyslíku, grafit

Annotation

The thesis deals with oxygen activity in molten iron. Current knowledge about the form of oxygen in molten iron and its effect is summarized in the first part. The effect of combined oxygen (oxides) as nuclei for graphite forming is regarded to be very important, great attention is also paid to the relation between dissolved oxygen content and shape of graphite in modified iron. The oxygen activity measurement is supposed to be useful for prediction of shape of graphite in spheroid graphite iron and compacted graphite iron. During series of experiments the oxygen activity, melt temperature and chemical composition was being measured in iron treated with FeNiMg, FeSiMg, wire profile and pure rare earth metal. Microstructure as well as mechanical properties of the specimens was measured for each heat. The highest effect upon oxygen activity was with temperature and magnesium and carbon content.. Due to the high affinity of oxygen to the rare earth metal the oxygen activity in iron treated with the nickel was compared. The oxygen activity measured in iron treated with master alloy containing high amount of Ni was higher than the oxygen activity measured in iron treated with pure magnesium. The relation between oxygen activity, melt temperature and chemical composition, together with the oxygen activity for formation of spheroidal and compacted graphite can be useful for the oxygen activity measurement for graphite type prediction in industrial environment.

The shape of graphite in the iron does not depend on the efficiency of spheroidizing treatment only, but also on the rate of solidification of the casting. Oxygen activity influence the shape of the graphite in industrial production it is thus necessary to set up the assessment of the criterion for spheroidal graphite forming individually, taking casting's wall thickness, physical properties of the mould, metallurgical and technological conditions of the foundry in to consideration.

Key words: spheroidal cast iron, treatment, inoculation, oxygen activity, graphite iron, shape of graphite

1. ÚVOD

V současné době je stále velká pozornost věnována výrobě odlitků, především pro automobilový průmysl (více jak 60% vyrobených odlitků z grafitických litin směřuje do automobilového průmyslu). Zde byly v posledních desetiletích postupně nahrazovány výrobně dražší kované, lisované, popř. svařované součásti ekonomicky výhodnějšími odlitky. V automobilovém průmyslu stoupají nároky na odlitky nejen s objemem výroby, který celosvětově činí desítky milionů odlitků ročně, ale zejména stoupají nároky na kvalitu.

Kvalitou odlitku se dnes rozumí odlitky bez vnitřních vad, požadovaných mechanických vlastností, struktury a vnějšího vzhledu. Pokud tato hlediska spojíme s praktickým využitím grafitických litin podle tvaru grafitu, potom má nesporně značné uplatnění litina s lupínkovým tvarem grafitu a to jak z hlediska historického, tak i co do absolutně vyráběného množství.

Značný nárůst zaznamenávají i odlitky z litiny s kuličkovým grafitem, která již v západních zemích doznala neobyčejně rychlého rozšíření, jako vynikající konstrukční materiál, v řadě oblastí spolehlivě nahrazující dražší ocel. A teprve nedávno, na přelomu 70 a 80 let minulého století se začala prosazovat litina s přechodovými tvary grafitu, k nimž jako nejcharakterističtější náleží grafit červíkovitý, která však na rozdíl od obou předcházejících typů litin, začala pronikat do praxe podstatně pomaleji. Litina s červíkovitým grafitem nenašla dosud adekvátní odezvu v praktickém použití, není jednoznačně přijímána a teprve v posledních letech se začíná uplatňovat v technické praxi v zahraničí, přičemž u nás brání jejímu praktickému využití stále ještě řada organizačních a ekonomických bariér.

Výroba kvalitních typů litin je úzce spojena s metalurgickými a technologickými zásadami (typ tavicí pece, správná vsázka, metoda tavení a zákonitosti mimopecní metalurgie – očkování nebo modifikace). Vedle těchto uvedených zásad poměrně důležitou roli při výrobě litiny sehrává kyslík.

Nejprve byl kyslík sledován v litinách v souladu se vznikem nejrůznějších vad, později se ukázalo, že má značný význam při tvorbě zárodků pro růst grafitu.

Poznatky o vlivu kyslíku v litinách souvisely především s jevy, na které má nejvýraznější vliv kyslík vázaný v oxidech. Avšak kyslíku rozpuštěnému v tavenině nebyla dosud věnována tak velká pozornost. To jistě lze vysvětlit obtížností stanovení kyslíku rozpuštěného v tavenině. V poslední době byly vyvinuty i prostředky umožňující měření velmi nízké aktivity kyslíku v roztavené litině. Naše měření ukázala, že stanovení aktivity kyslíku v tavenině litin má největší význam především u litin s kuličkovým grafitem (LKG) a litin s červíkovitým grafitem (LČG).

I když v současné době je výroba LKG dobře zvládnuta (existují již ověřené technologie – Sandwich a Tundish pánev, GF konvertor, plněný profil atd.), nebyla dosud plně vyřešena kontrola jakosti taveniny připravené k odlévání. Přitom je kladen stále důraz na kontrolu kvality jak konečného výrobku, tak v různých jeho fázích zpracování. V metalurgické výrobě např. LKG to znamená sledovat kvalitu taveniny ještě před jejím odlitím do formy a poté kvalitu vyrobeného odlitku. Současné provozní metody kontroly jakosti tekutého kovu jsou: zákalková zkouška, termická analýza, stanovení chemického složení pomocí kvantometru. Stanovení aktivity kyslíku v modifikované tavenině LKG a LČG je další možností zjištění stavu kvality taveniny před jejím odléváním během krátké doby.

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

Sledováním aktivity kyslíku v taveninách se zatím zabývalo málo výzkumníků, teprve v poslední době je možno navázat na práce HUMMERA [1] [2], BŮŽKA [12],

KUSAKAWY[29], KONEČNÉHO [6], BECHNÉHO a STRÁNSKÉHO [5] ŠENBERGRA [11] a ELBELA [49]. Vlivem reoxidace na výrobu litiny s kuličkovým grafitem se zabývali ELBEL at al. [51]. Nejrozsáhlejším výzkumem při sledování vlivu kyslíku na výrobu modifikovaných litin se zabýval KONEČNÝ, [6], [9], [42], [45]. Své výzkumy zaměřil na soustavné komplexní sledování výroby LKG a LČG s rozhodujícím vlivem aktivity kyslíku.

Hodnotíme-li současný stav problematiky je možno konstatovat, že současné znalosti o kyslíku v taveninách na bázi železa vychází z poznatků získaných z výroby oceli. Pro teploty a chemické složení běžné u ocelářských pochodů jsou termodynamické podmínky výskytu kyslíku v tavenině dobře teoreticky zpracovány a experimentálně ověřeny. Experimentální měření aktivity kyslíku při výrobě ocelí je dnes běžně uplatňovanou metodou především pro stanovení stupně oduhličení a dezoxidace.

Při výrobě litin je úroveň znalostí o kyslíku podstatně nižší než u ocelí, a to jak v teoretické tak i v praktické oblasti. V poslední době byla provedena řada nejrůznějších experimentů stará se týkala stanovení aktivit kyslíku, respektive měření elektromotorického napětí (EMN) v tavenině litiny kyslíkovými koncentračními články. Tyto experimenty, dle jednotlivých výzkumníků, využívaly koncentrační články různých konstrukcí a také různou metodiku zjišťování aktivit kyslíku. Také nejsou v dostatečné míře známe hodnoty aktivit kyslíku v taveninách pro různé typy vyráběných litin. Publikované hodnoty aktivit kyslíku pro srovnatelné typy litin dle různých autorů vykazují až řádové rozdíly. Aktivita kyslíku je funkcí teploty a proto hodnoty aktivity udávané bez uvedení teploty lze považovat za velmi orientační. Také není jednotná terminologie v označování aktivity kyslíku, někteří autoři používají termín „obsah rozpuštěného kyslíku“, popř. „volný kyslík“, i když se zcela zřejmě v těchto případech jedná o aktivitu kyslíku, která není s obsahem rozpuštěného kyslíku totožná. Někteří výzkumníci uvádí jen hodnoty elektromotorických napětí a neuvádí hodnotu aktivity. Zatím značný důraz ve výzkumu je kladen na sledování tendencí vedoucích k tvorbě kuličkového grafitu. Výzkumníci se shodují v tom, že na základě hodnoty naměřené aktivity kyslíku v tavenině litiny je možno předurčit tvar grafitu. Na aktivitu kyslíku v tavenině však nepůsobí pouze rozpuštěný hořčík, ale i další rozpuštěné prvky a teplota taveniny. Teplotní závislost aktivity kyslíku v tavenině modifikované litiny uvádí ŠEMBERGER [11] a KUSAKAWA [28], tyto závislosti platí pro aktivitu kyslíku naměřenou a vyhodnocenou metodikami používanými těmito autory. Vliv chemického složení je nejvýraznější u prvků s vysokou afinitou ke kyslíku, jako např. Mg, C a Si. Výrazný vliv na aktivitu kyslíku v tavenině mohou mít KVZ a Ca, které jsou obsaženy v některých modifikátorech. Pro dva různé modifikátory (s obsahem KVZ a bez KVZ) zjistil HUMMER [1] odlišné hodnoty aktivity kyslíku nutné pro tvorbu kuličkového grafitu.

Také do této oblasti je zaměřeno řešení této doktorské práce. Navázání a rozšíření poznatků při výrobě litiny s kuličkovým grafitem, kterým se Katedra strojírenské technologie Technické univerzity v Liberci věnuje již řadu let.

1.1 Cíle doktorské práce

Hlavním záměrem této práce je nalézt souvislosti mezi hodnotami aktivity kyslíku a metalurgickými, resp. technologickými zásadami výroby odlitků z litiny s kuličkovým grafitem při různých podmínkách a okamžicích jejich výroby. Současně bude sledován vliv aktivity kyslíku na vznik staženin odlitků.

1. Uplatnění zákonitostí termodynamiky při výrobě tavenin různých typů litin s možností zobecnění poznatků fyzikálně-chemických zákonitostí a definování tavenin grafitických litin.
2. Aplikace fyzikálně-chemických zákonitostí na vlivy, které souvisí s metalurgií tavením a krystalizací grafitických litin.
3. Charakteristika významu kyslíku v tavenině soustavy Fe-C-X.
4. Navržení metodiky a provedení experimentálního sledování kyslíku v taveninách litiny.
5. Navržení metodiky a výroby litinových odlitků jednoduchých tvarů včetně použité slévárenské formy a provedení experimentálních měření aktivity kyslíku v připravovaných a odlévaných taveninách.
6. Sledování aktivity kyslíku při výrobě LKG, resp. EN -GJS v souvislosti:
 - a) s typem modifikačního činidla a při různých podmínkách přípravy taveniny litiny;
 - b) s vlivem na efektivnost modifikace;
 - c) s vlivem na intenzivní oxidaci taveniny;
 - d) s ohledem na homogenitu odlitků při záměrné oxidaci taveniny.

2. METODIKA MĚŘENÍ AKTIVITY KYSLÍKU NAVRŽENÁ NA TU V LIBERCI

Metodika měření aktivity kyslíku byla vyvinutá na TU v Liberci KONEČNÝM at al [6], který používal kyslíkové sondy pro měření velmi nízkých aktivit kyslíku typu TSO-FS, výrobce Termosondy Kladno. Pro zpracování výstupních signálů kyslíkových sond (napětí termočlánku a kyslíkového koncentračního článku) bylo sestaveno vyhodnocovací zařízení, které bylo postupem času zdokonalováno. Tímto zařízením, které se skládá z PC, převodníku a držáku sondy bylo sledováno EMN a teplota taveniny a současně byl prováděn výpočet aktivity kyslíku. Vlastní měření trvá cca 20 [s] a po jeho ukončení měření se na obrazovce PC zobrazuje hodnota naměřeného elektromotorického napětí kyslíkového koncentračního článku, teploty taveniny v okamžiku měření a aktivity kyslíku. Na PC tohoto zařízení se zobrazuje hodnota aktivity kyslíku podle dvou rovnic. Jednou je rovnice ČSAV, pracoviště Ostrava, která je doporučovaná výrobcem sond TERMOSONDY s.r.o. Kladno:

$$\log(a_o) = 4,516 - \frac{13272,4 - 10080.(EMN + 0,025)}{T}, \quad (2.1)$$

kde značí: T - naměřenou teplotu taveniny [K];

EMN - elektromotorické natětí [V].

Současně se na PC měřícího zařízení objevuje hodnota kyslíku dle upravené rovnice ČSAV, pracoviště Ostrava a dále dle rovnice (2.2), kterou používá firma Heraeus Electro – Nite.

$$\log(a_o) = 1,36 + 0,0059.EMN.(T - 1550) + 2.10^{-4}.EMN.(T - 1550), \quad (2.2)$$

kde značí: T - naměřenou teplotu taveniny [K];

EMN - elektromotorické natětí [V].

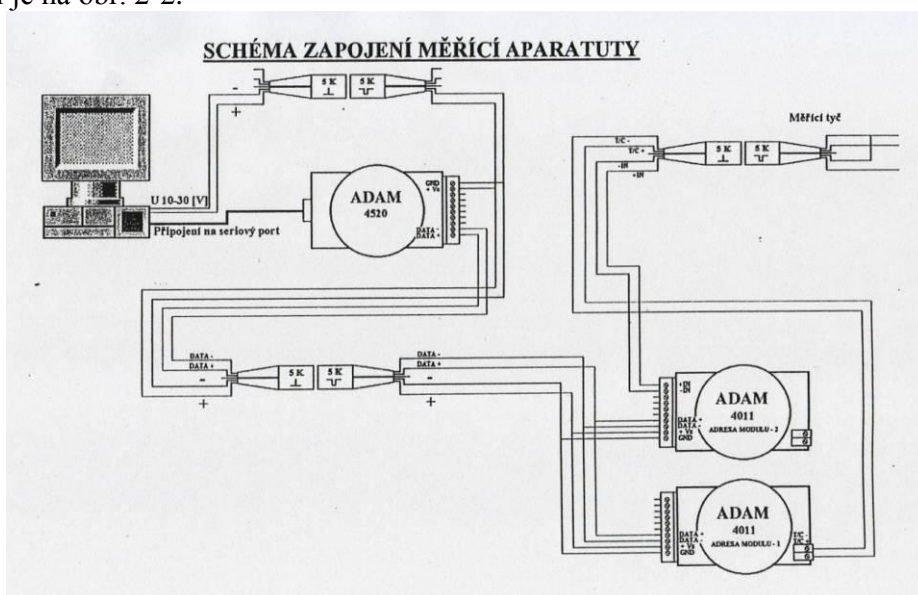
Kombinovaná sonda TSO-FS - je určena k jednorázovému měření. Výstupními signály jsou termočlánekové napětí teplotního čidla a elektromotorické napětí kyslíkového čidla. Vlastní měřicí hlavice je kónusového provedení se dvěma nezávislými měřicími systémy. První systém je tvořen jednostranně uzavřenou trubicí pevného elektrolytu ZrO_2 (MgO) s referenční směsí Cr - Cr_2O_3 a kovovou elektrodou, druhý systém je tvořen termočlánekem PtRh10-Pt. Svým provedením zabraňuje reakci keramických dílů sondy s tekutým kovem v místě měření a konektorová část je provedena standardním, ve světě užívaným, třípólovým radiálním konektorem. Propojení obou systémů je provedeno v konektorové části.

Celá měřicí hlavice je zalisována do papírové trubice. Vlastní systémy jsou chráněny před poškozením i při průchodu struskou kovovou a papírovou krytkou. Proti rozstříku kovu je ponorná část sondy opatřena izolačním obalem z hlinitokřemičitého vlákna (Sibral). Obsluha sondy TSO FS je jednoduchá. Na speciální měřicí tyč, která je na jednom konci opatřena konektorem K17A se nasune sonda přičemž se spojí pružné kontakty měřicí hlavice s kontakty konektoru. Stíněným spojovacím vedením je pak sonda spojena s registračním přístrojem. Sonda se opatrně ponořuje do taveniny.

Pro měření aktivity kyslíku v taveninách pro výrobu litiny typu EN GJS (LKG) byly použity sondy TOS FS – kombinovaná sonda, firmy Termosondy Kladno s.r.o. Tato sonda se upíná na speciální měřicí tyč. Ostatní měřicí a vyhodnocovací zařízení bylo navrženo a zkonstruováno na Katedře strojírenské metalurgie ve spolupráci s Katedrou elektrotechniky TU v Liberci.

Vyhodnocovací zařízení zpracovává výstupní elektromotorické napětí z termoelektrického článku PtRh10-Pt a elektromotorické napětí z čidla pro měření aktivity kyslíku pomocí tří AD

převodníků od formy Adventech Adam 4011a 4520. Skupinové schéma zapojení je na obr. 2-1 a zařízení je na obr. 2-2.



Obr. 2-1 Skupinové schéma měřicího zařízení pro sledování aktivity kyslíku litin

Získaný analogový signál je digitalizován AD převodníky dále zpracovává vytvořený software, který umožňuje současný výpočet aktivity kyslíku v tavenině sledované litiny dle rovnic (2.1) a (2.2). Dále tento software zaznamenává teplotu taveniny, elektromotorické napětí pro sledování aktivity kyslíku, včetně grafického záznamu jeho průběhu s časem. Součástí záznamu je též datum a čas měření. Hodnoty sledovaných veličin jsou uloženy do paměti počítače (notebook).



Obr. 2-2 Pohled na měřicí zařízení pro sledování aktivity kyslíku v modifikovaných litinách

3. EXPERIMENTÁLNÍ SLEDOVÁNÍ KYSLÍKU V MODIFIKOVANÝCH LITINÁCH

Pro měření aktivity kyslíku bylo použito renovované, výše uvedené zařízení, sestavené KONEČNÝM et al. [6], viz obr. 2-2, s použitím kombinovaných sond typu TSO-FS. Současné konstrukční provedení měřicího zařízení umožňuje měření i v tak specifických podmínkách, jako je tavnice s elektrickými obloukovými pecemi při zachování mobility (možnost měření i při odlévání). Při použití tohoto zařízení bylo dbáno na zásady uvedené v kapitole 5.1 doktorské práce. Metodika měření aktivity kyslíku byla upřesněna a rozpracována dle konkrétních podmínek přípravy taveniny litiny s ohledem na volbu časových okamžiků jejího měření.

Cílem řešení této práce bylo sledování vlivu metalurgických zásad přípravy taveniny pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem. Byly sledovány různé možnosti přípravy taveniny s ohledem na použití různých vsázkových surovin, tavicích pecí, typů očkovaadel a modifikátorů za účelem ovlivnění aktivity kyslíku.

Zkušební tavby byly prováděny v poloprovozní slévárně KSP-FS, TU v Liberci a v hutním provozu ŠKODA-Auto v Mladé Boleslavi.

3.1. Vliv kyslíku na efektivnost modifikace u EN GJS (LKG) v různých stádiích zpracování a vliv křemíku na dezoxidaci taveniny

Cílem této části doktorské práce je sledování vlivu kyslíku na efektivnost modifikace u litin EN GJS (LKG) v různých stádiích zpracování a vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny. Prováděné experimenty měly prověřit souvislost mezi aktivitou kyslíku v tavenině, skladbou vsázky, množstvím modifikátoru, změnami struktury sledované litiny a vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a s ní spojenou změnu aktivity kyslíku. Dále bylo též ověřeno, zda je možno použít doposud naměřené hodnoty aktivit kyslíku jako kritérium pro vznik kuličkového (zrnitého) grafitu i pro modifikátor VL4 (FeNiMg).

Pro měření aktivity kyslíku v taveninách pro výrobu litiny typu EN GJS (LKG) bylo použito výše uvedené měřicí zařízení a kombinované sondy TOS FS, firmy Termosondy Kladno s.r.o.

3.1.1. Příprava a provádění experimentálních taveb

Zkušební tavby byly prováděny ve slévárně KSP-FS, TU Liberec. Pro tavby byla použita středofrekvenční indukční pec VEM, určená na 20 kg taveniny, která byla vyzděna kyselou vyzdívkou nazývajícím se SURACIT. Ukázka této pece je na obr. 6-1, kap.6.1.1. doktorské práce. K odlévání byla použita pánev s kyselou vyzdívkou ACYKUP a modifikační zvon vyrobený ve slévárně TU v Liberci.

Jako vsázkový materiál bylo použito surové železo pod obchodním názvem SORELMETAL. Jeho chemické složení je uvedeno v tabulce 3-1. V indukční peci pak bylo roztaveno 20 kg resp. 15 kg surového železa. Jako očkovaadlo byl použit Superseed 75 a z důvodu zvýšení obsahu křemíku FeSi75. V tabulce 3-2 je uvedeno chemické složení očkovaadel a modifikátoru VL4 (FeNiMg).

Tabulka 3-1 Chemické složení surového železa SORELMETAL

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

Tabulka 3-2 Chemické složení očkovaadel a modifikátoru

Chemické složení [%]							
Prvky	Fe	Si	Al	Sr	Ca	Mg	Ni
Očkovaadla							
FeSi75	25	75	-	-	-	-	-
SUPERSEED 75	zbytek	75	max. 0,5	0,8	0,1		
Modifikátor							
VL 4 (FeNiMg)	32-37	max.2	-	-	-	4,5-5,5	Zbytek

Tavenina byla v peci, ohřátá na příslušnou teplotu (měřeno pyrometrem) a změřena aktivita kyslíku. Modifikace byla provedena na základě metody SANDWICH, tj. ve speciální hluboké pánvi, která byla opatřena víkem. Na dno modifikační pánve se před nalitím kovu umístil modifikátor VL4, očkovaadlo FeSi75 a na to vrstva litinových třísek. Modifikační pánev byla pro hmotnost 20 kg taveniny. Po ukončení modifikačního procesu byla tavenina dodatečně očkována grafitizačním očkovaadlem SUPERSEED 75 a proběhlo měření aktivity kyslíku přímo v pánvi.

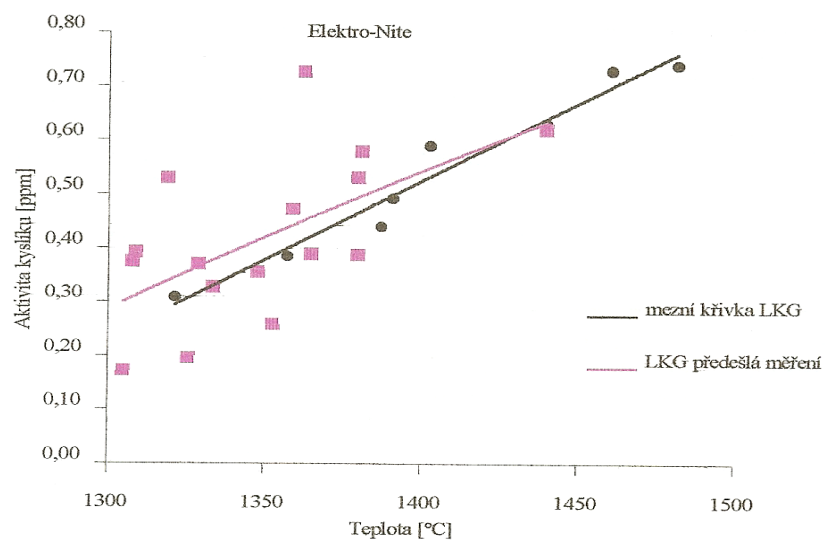
V rámci této části doktorské práce bylo provedeno 7 taveb s odlišným složením vsázkových surovin. U jednotlivých taveb byla sledována aktivita kyslíku a teplota (s použitím výše uvedeného měřicího zařízení). Tyto tavby, prováděné v rámci řešení této doktorské práce byly jako ověřovací, neboť pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem bylo použito modifikátor VL4. Tavby č.I a II byly modifikovány v pánvi metodou SANDWICH, ostatní tavby III až VII pomocí modifikačního zvonu. Tavby č.V až VII byly provedeny za účelem vyloučení vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny.

Ze všech taveb byly odebrány vzorky pro stanovení chemického složení nemodifikované i modifikované litiny. Tyto vzorky byly analyzovány spektrometrem ve firmě ŽOS Liberec. Z jednotlivých taveb byly odlity vzorky pro sledování struktury litiny a chemického složení.

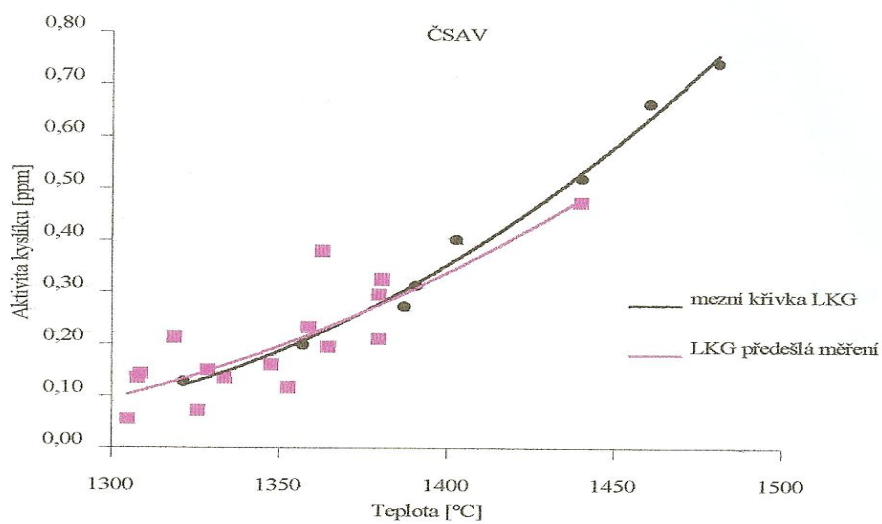
3.1.2. Volba zkušebních vzorků

Pro sledování aktivity kyslíku byla tavenina výše uvedené litiny odlévána za účelem zhotovení zkušebních tyčí $\varnothing 30 \times 150$ [mm]. Tyto tyče byly osoustruženy na rozměr $\varnothing 20 \times 150$ [mm]. Z takto osoustružených tyčí byly připraveny vzorky pro metalografické pozorování (vzorky byly odřezány rámovou strojní pilou ve vzdálenosti cca 40 mm od čela tyčky). Pro metalografické pozorování byly vzorky připraveny běžným metalografickým způsobem (broušeny, leštěny a leptány). K leptání byl použit Nital – 3%. Hodnocení mikrostruktury bylo prováděno na metalografickém mikroskopu NEOPHOT 21 (výrobce Carl Zeiss Jena). Mikrostruktura sledované litiny byla vyhodnocena podle ČSN 420461.

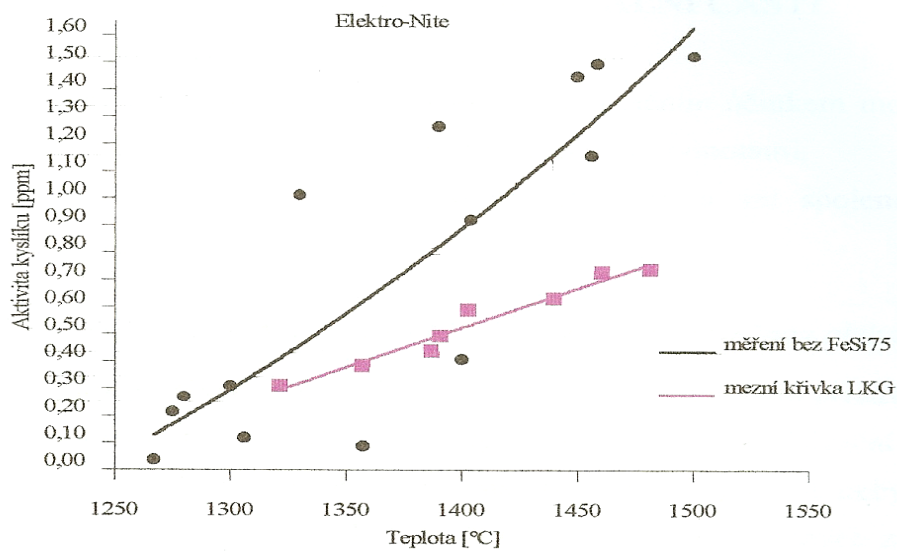
Byly sestrojeny grafy závislostí aktivit kyslíku na teplotě pro obě etapy měření, viz obr.3-3, obr.3-4 (srovnávací tavby) a obr.3-5, obr.3-6 (vyloučení vlivu Si).



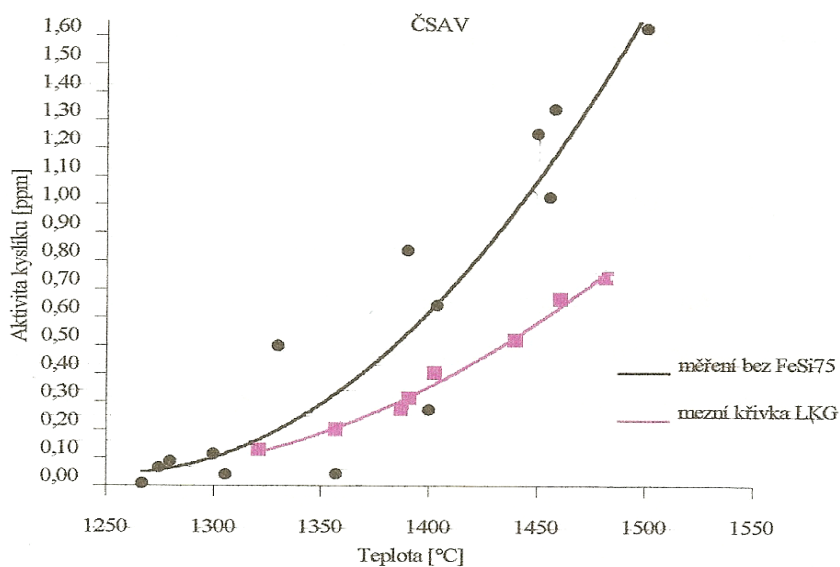
Obr. 3-3 Závislost aktivity kyslíku litiny na teplotě taveniny po modifikaci a očkování (tavby č. I až IV, doplněné o výsledky [6]), aktivita stanovena dle rovnice (3.2)



Obr. 3-4 Závislost aktivity kyslíku litiny na teplotě taveniny po modifikaci a očkování (tavby č. I až IV, doplněné o výsledky [6]), aktivita stanovena dle rovnice (2.1)



Obr. 3-5 Porovnání teplotních závislostí získaných aktivit kyslíku při vyloučení vlivu Si (dle rovnice 2.2 – Electro-Nite)



Obr. 3-6 Porovnání teplotních závislostí získaných aktivit kyslíku při vyloučení vlivu Si (dle rovnice 2.1– ČSAV)

3.2. Sledování aktivity kyslíku v tavenině EN GJS (LKG) při podmínkách interní oxidace

Cílem bylo zkoumání intenzivní oxidace na změnu aktivity kyslíku v litině s kuličkovým grafitem. Kyslík se do taveniny přidával v podobě vysušených okují (Fe_2O_3) (0kg, 0,05kg, 0,08kg, 0,1kg, 0,125kg, 0,15kg, 0,2kg). Současně byly sledovány mechanické vlastnosti vyrobené litiny. Za tímto účelem bylo vyrobeno celkem 8 taveb. Tavba č. 2 a č. 8 byly připraveny se stejným množstvím okují (0,05 kg), ale s různou dobou reakce s taveninou.

3.2.1. Příprava, provádění experimentálních taveb a měření aktivity kyslíku

Zkušební tavby byly prováděny ve slévárně KSP-FS, TU v Liberci při použití stejného zařízení jako v předešlé kap. 3.1.. Vsázkový materiál byl též použit SORELMETAL – surové železo, jeho chemické složení je uvedeno v tabulce 3-1. Kvůli zvýšení obsahu Si bylo použito FeSi75, očkovač Superseed 75 chemické složení viz tabulka 3-3 a modifikátor COMPACTMAG, chemické složení je v tabulce 3-3. Hmotnostní složení použité vsázky, základní kov, FeSi75, modifikátor i očkovač bylo u všech 8 taveb stejné (viz kap. 6.2.1. doktorské práce).

Tavenina byla v peci, ohřátá na teplotu 1450°C (měřeno pyrometrem). Byl odebrán křemennou trubičkou vzorek pro určení množství celkového kyslíku v tavenině, vzorek pro stanovení chemického složení a měřena aktivita kyslíku základní taveniny. Modifikace byla provedena na základě metody SANDWICH. Po ukončení modifikačního procesu byla tavenina dodatečně očkovaná grafitizačním očkovačem SUPERSEED 75. Pak byl opět odebrán křemennou trubičkou vzorek pro určení množství celkového kyslíku v tavenině po modifikaci a grafitizačním očkování, vzorek pro stanovení chemického složení a současně měřena aktivita kyslíku.

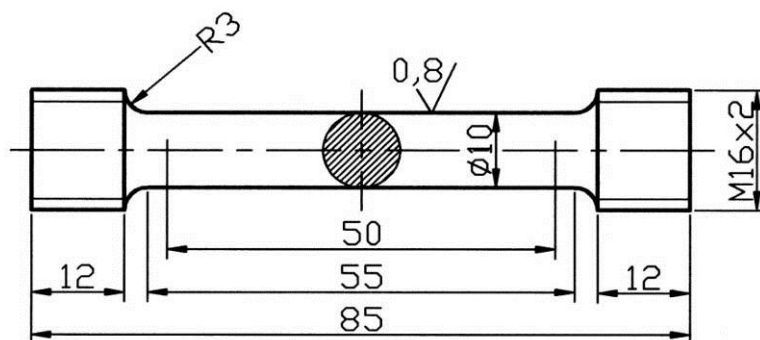
Tabulka 3-3 Chemické složení modifikátoru COMPACTMAG

Chemické složení [%]					
Si	Mg	KVZ	Ca	Al	Fe
44 až 48	5 až 6	5 až 7	1,8 až 2,3	max.1	zbytek

Vyhodnocení celkového kyslíku v tavenině před modifikací a očkování a po nich bylo provedeno na analyzátoru plynů LECO TC 336 ve SVÚM a.s. Brno. Chemické složení bylo analyzováno na spektrometru ve firmě ŽOS Liberec. Naměřené hodnoty jsou v kapitole 6.2.1. doktorské práce.

3.2.2. Volba zkušebních vzorků

Po metalurgickém ošetření taveniny, tj. po modifikaci a očkování (sekundární metalurgii) byla tavenina odlita do připravených bentonitových forem, které sloužily k výrobě zkušebních odlitků - $\varnothing 30 \times 150$ mm - z takto připraveného vzorku byl odebrán vzorek na sledování mikrostruktury stejným způsobem jako výše. Dále byl nalit blok Y2 bloků – na výrobu tyče pro měření mechanických hodnot, viz obr. 3-7. Rozměry a tvar zkušebních tyčí jsou v souladu s ČSN 42 0316. Pro měření tahových charakteristik vzorků litin byl použit univerzální trhací stroj TIRATest 2300, který je k dispozici na KSP-FS, TU v Liberci.



Obr. 3-7 Schéma zkušební tyče pro zkoušku tahem litiny GJS

3.3. Hodnocení vlivu aktivity kyslíku na homogenitu odlitků z EN GJS (LKG) s ohledem na přidávání okují do taveniny

Hlavním cílem experimentální práce bylo hodnocení vlivu aktivity kyslíku na homogenitu LKG. Experimenty měly sledovat souvislost mezi aktivitou kyslíku a účinností modifikačního procesu tj. změny struktury a mechanických vlastností vyráběné LKG. Z hlediska technologických vlastností byla práce zaměřena na souvislost mezi aktivitou kyslíku s výskytem staženin. Měření měla zjistit, zda dochází k měřitelné závislosti a jakých hodnot se při tom dosahuje.

Obsah kyslíku v tekutém kovu byl pro potřeby experimentu upravován různým množstvím vysušených okují (Fe_2O_3).

3.3.1. Příprava a provádění experimentálních taveb

Zkušební taveby byly prováděny ve slévárně KSP-FS, TU v Liberci se stejným vybavením jako v předešlých experimentech. Vsázkový materiál byl shodný jako v experimentu 3.1., modifikátor byl použit COMPACTMAG, očkovaadlo SUPERSEED 75.

Experimentální taveby byly prováděny ve dvou etapách:

1. etapa - okuje byly přidávány do pece na povrch taveniny (taveby č. I až V(0,16kg; 0,17kg; 0,18kg; 0,19kg)). Tavenina byla zahřáta na 1500°C následně byla provedena modifikace a očkování – SANDWICH. Byly odebrány vzorky pro stanovení chemického složení před i po modifikaci a zároveň měření aktivity kyslíku

2. etapa - okuje byly přidávány do modifikační pánve mezi modifikátor a očkovaadlo (taveby č. VI až XI(0kg; 0,05kg; 0,07kg; 0,09kg; 0,12kg; 0,16kg)). Tavenina byla ohřáta na teplotu 1650°C – výdrž 20 minut - z důvodu redukce oxidů uhlíkem, a tím snížení celkového kyslíku. Následně byla provedena modifikace a očkování - SANDWICH Byly odebrány vzorky pro stanovení chemického složení před i po modifikaci a zároveň měření aktivity kyslíku – pouze po modifikaci. Naměřené hodnoty jsou v části 6.3.3. doktorské práce.

3.3.2. Volba zkušebních vzorků

Byly odlity a připraveny stejné vzorky pro stanovení mikrostruktury a mechanických hodnot Y2 jako v předešlých experimentech.

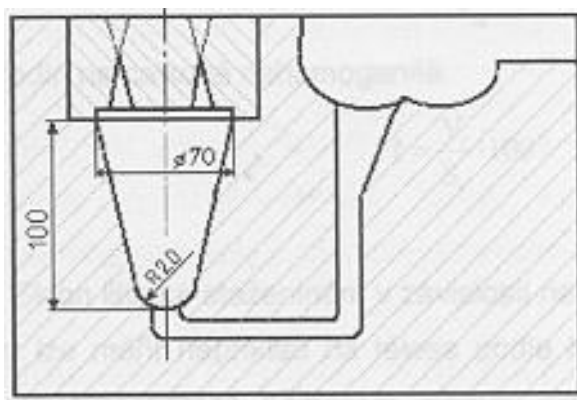
Pro hodnocení vzorků sledované litiny ke tvorbě staženin byla odlita zkušební tělesa podle Wittmosera a podle Hummera. Zkušební tělesa podle Wittmosera byla odlita do formy z CT směsi. Zkušební tělesa podle Hummera byla až do tavby č. V odlévána do formy z bentonitové formovací směsi. Od tavby č.VI do formy z CT směsi. Z bloků Y2 odlitých v průběhu experimentů byly vyrobeny etalony (válečky) pro stanovení hustoty sledované litiny. Tyto zkušební tělesa byli rozřezány a hodnoceny nehomogenity odlitků včetně celkové poměrné nehomogenity a podíl ředin viz obr. 3-10 a 3-11 (obr. 6-50 a obr. 6-55 v doktorské práci).

3.3.3. Metodika a hodnocení sklonu litinových odlitků ke staženinám a ředinám

Součástí této části práce bylo také sledování náchylnosti výše uvedeného materiálu litiny na tvorbu staženin.

Zkouška sklonu litiny ke tvorbě staženin byla provedena na zkušebním tělese podle Wittmosera, popsané KONEČNÝM [45]. Schéma zkušebního tělesa je na obr. 3-8.









Zkouška vyhodnocuje sklon ke tvorbě staženin bez možnosti doplňování kovu nálitkem.



Obr. 3 - 8 Schéma zkušebního tělesa podle Wittmosera , podle [45]

Sklon litiny ke staženinám závisí na schopnosti „napájení“ (soustava odlitek – nálitek) byl zjišťován na tělese podle Hummera, viz obr. 3-9, jak uvádí KONEČNÝ [45]. Schopnost „napájení“ odlitku nálitkem je vyjádřena poměrem modulu krčku M_{KR} ku modulu odlitku M_O . Rozdílné poměry M_{KR}/M_O udávají různě dlouhou dobu doplňování tekutého kovu z nálitku do odlitku, danou zatuhnutím kovu v krčku. Na řezu odlitku a nálitku se zjišťuje výskyt staženin a tedy i zda bylo doplňování kovu nálitkem dostatečné. Před hodnocením zkušebních vzorků (odlitků) podle Hummera byl od vzorku odříznut nálitek a vlastní hodnocení bylo prováděno pouze pro odlitek

Podrobný popis vyhodnocování obou metod včetně zjištěných dat je v doktorské práci (viz kapitola 6.3.4.).

Číslo tavby	I	II
a_{o1400} [ppm]	Neměřeno	0,25
M_{KR}/M_O 0,2		
0,4		
0,6		
0,8		
Počet kuliček grafitu na mm^2	150	150

Obr. 3 - 11 Řezy zkušebními litinovými odlitky podle Hummera (tavby č. I a č.II)

3.4. Sledování aktivity kyslíku v tavenině litiny při použití modifikačního činidla KVZ

Cílem této části práce bylo sledování souvislosti vlivu mezi aktivitou kyslíku v tavenině připravované litiny (LKG), množstvím modifikátoru a změnou struktury. K tomuto účelu byl použit modifikátor na bázi neseptovaných kovů vzácných zemin (Cer-Mischmetall).

V praxi se pro výrobu LKG běžně používají modifikátory na bázi předslitiny FeSiMgKVZ, ale kvůli vyloučení vlivu Mg a posouzení vlivu KVZ (kovů vzácných zemin) na aktivitu kyslíku při modifikaci a na vznik kuličkového grafitu, byly v práci použity čisté KVZ v podobě předslutin Cer-Mischmetall.

3.4.1. Použitá pec a vsázkové materiály

Odlévání probíhalo v poloprovoze – ve slévárně katedry (KSP-FS) TU v Liberci, k přípravě taveniny byla v tomto případě použita již nová kelímková středofrekvenční indukční pec IO 40 od firmy Indukce s.r.o., viz obr. 3-12.

Pec byla opatřena kyselou vyzdívkou pod obchodním označením SURACIT, maximální obsah taveniny v peci je 40 [kg].

Vsázkový materiál byl pro všechny tavby shodný, i v tomto případě se jednalo o SORELMETAL, očkovadlo SUPERSEED75 a FeSi75 Grafitizační očkování taveniny bylo prováděno očkovadly Superseed 75 a FeSi75, jejich chemické složení je v tabulce 3-1, 3-2. Chemické složení použitého modifikátoru Cer-Mischmetall, od německého výrobce SKW GIESSEREI je uvedeno v tabulce 3-4.



Obr. 3-12 Středofrekvenční indukční pec IO 40 do firmy Indukce s.r.o (pro maximální množství 40 kg taveniny)

Tabulka 3-4 Chemické složení předslitiny Cer-Mischmetall

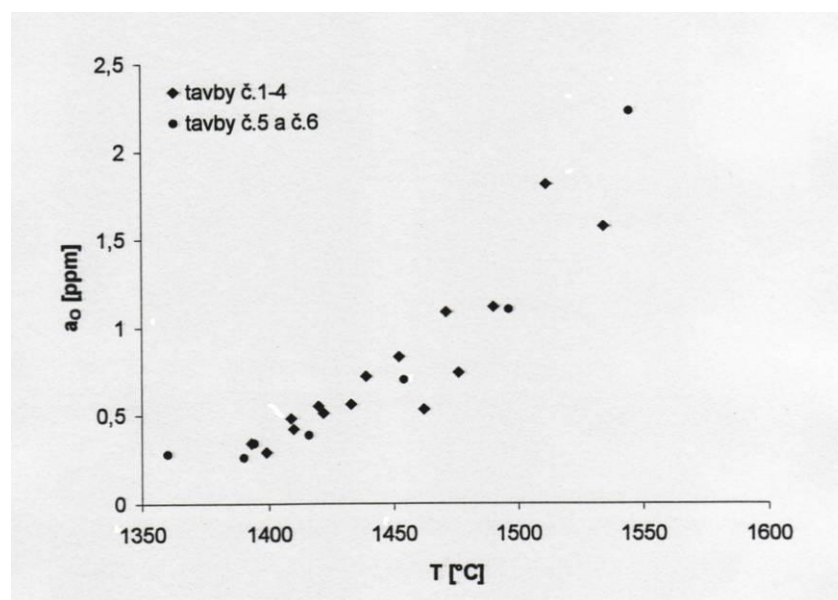
Chemické složení [%]								
Ce	La	Nd	Pr	Ostatní KVZ	Fe	Si	Mg	Al
50 – 53	20-26	15-19	4-7	cca 3	ca 0,5	cca 0,3	cca 0,3	cca 0,2

Tavby probíhaly ve 2 etapách, nejdříve byly provedeny tavby 1. etapy (č. 1 až č. 4 (0,133kg; 0,163kg; 0,083kg; 0,045kg)) a pak tavby 2. etapy (č. 5 a č. 6 (0,045kg; 0,085kg)). Odlišnost obou etap byla, mimo jiné, v množství přidávaných KVZ. Všechny tavby byly provedeny podle jednotné metodiky tavení, modifikace a grafitizační očkování. V elektrické indukční peci bylo naveno 30 kg základního materiálu. Tavenina byla zahřátá na teplotu 1650 až 1670 °C a kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do taveniny přidáno 0,7 až 0,75 [kg] FeSi75. Následně byl odlit vzorek pro stanovení chemického složení taveniny před modifikací a očkováním (základního materiálu). Následně byla tavenina nalita do modifikační pánve. Kde předtím bylo na dno vloženo příslušné množství KVZ překryté FeSi 75. Pak bylo na hladinu vlité taveniny nasypáno příslušné množství očkovadla Superseed 75, které bylo vmícháno do taveniny.

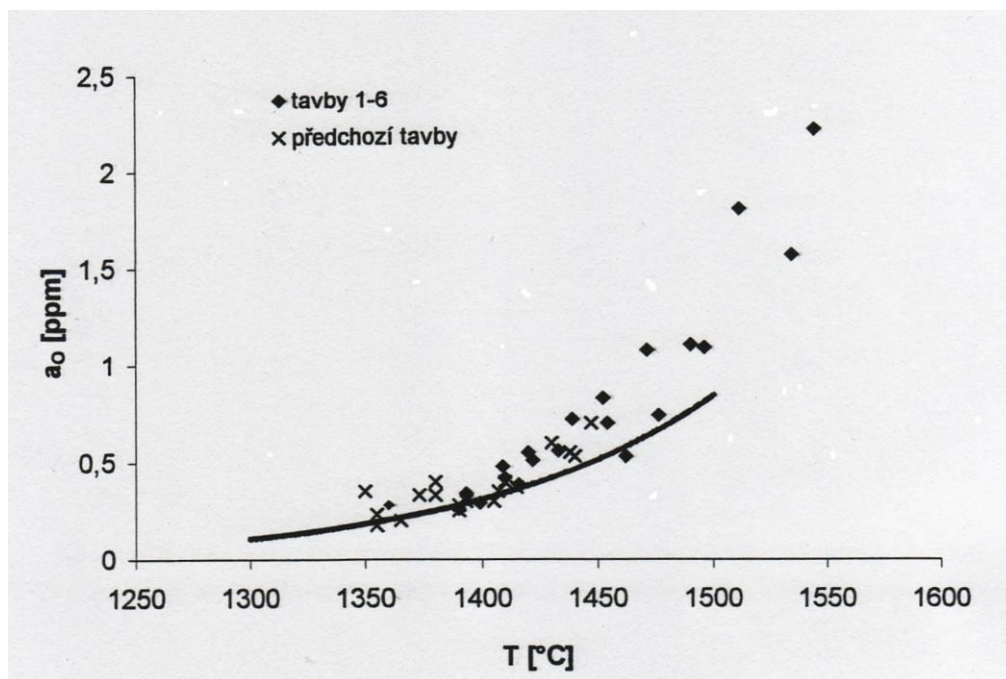
Podle teploty taveniny bylo následně provedeno měření aktivity kyslíku modifikované a grafitizačně očkované taveniny. Metodika měření byla provedena dle výše uvedeného způsobu.

Následně byla tavenina odlita do připravených forem (vzorky byly stejné jako v předešlých experimentech) pro stanovení chemické analýzy a vyhodnocení mikrostruktury.

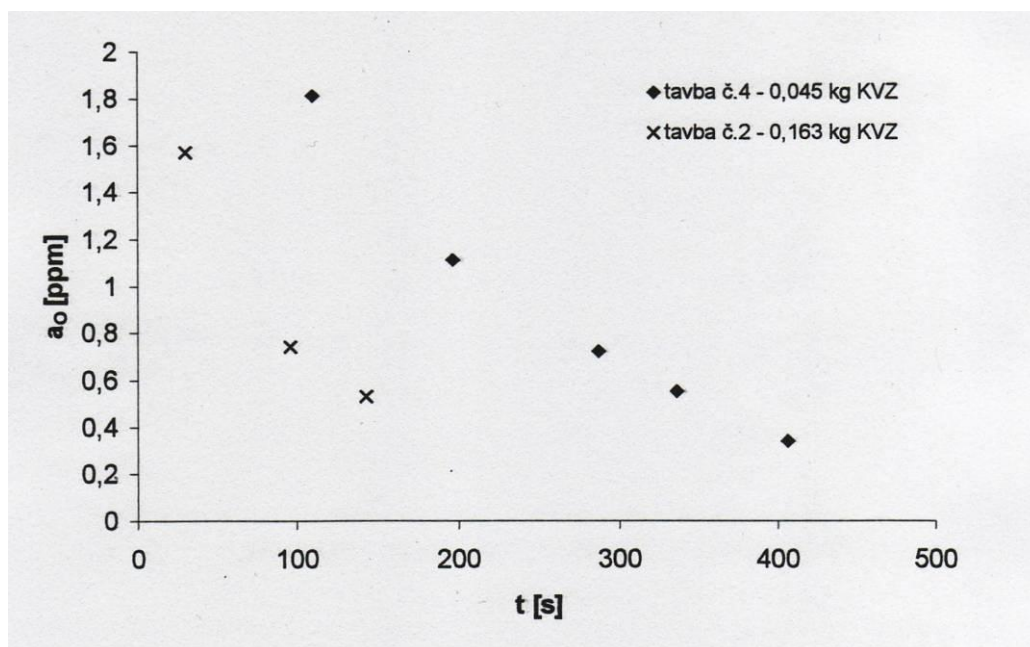
Z výše uvedených hodnot aktivit, dle rovnice (2.1), byla sestrojena grafická závislost na teplotě, viz obr. 3-13. Porovnání hodnot aktivit kyslíku získaných taveb č. 1 až č. 6 z dříve naměřených aktivit dle KONEČNÉHO [10] i s mezní křivkou pro vznik LKG jsou uvedeny na obr. 3-14. Na obr. 3-15 jsou uvedeny teplotní závislosti aktivity kyslíku i s ohledem na dobu po modifikaci a očkování taveniny získané na základě rovnice (3.1), z taveb č. 2 a č. 4. Do tavby č. 2 bylo přidáno 0,163 [kg] KVZ a do tavby č. 4 0,045 [kg] KVZ.



Obr. 3-13 Závislost aktivity kyslíku na teplotě taveniny litiny (tavby č. 1 až č. 6) po modifikaci a grafitizačním očkování



Obr. 3-14 Porovnání teplotní závislosti aktivit kyslíku získaných dle taveb č. 1 až č. 6 a závislosti získané z práce KONEČNÉHO [10], se současným zobrazením mezní křivky pro vznik LKG z uvedené práce



Obr. 3-15 Závislost aktivity kyslíku v modifikované tavenině v závislosti na době po modifikaci a na přidaném množství KVZ

3.5. Sledování vlivu kyslíku na efektivnost modifikace taveniny EN GJS (LKG) plněným profilem

Experimenty této části práce byly zaměřeny na sledování vlivu kyslíku na efektivnost modifikace litiny s kuličkovým grafitem modifikované plněným profilem. Experimenty této části doktorské práce byly prováděny v provozních podmínkách firmy ŠKODA Auto Mladá Boleslav, a.s.

3.5.1. Tavení a příprava zkušebních odlitků

Postup měření aktivity kyslíku byl proveden podle výše uvedené metodiky. V rámci této práce byly připraveny taveniny dvou typů litin s kuličkovým grafitem (EN – GJS-400-18 a EN – GJS-600-3). Pro tavení litiny byla použita 4 tunová elektrická indukční pec. Použitý vsázkový materiál je uveden v tabulce 3-5. K očkovaní bylo použito očkovač VP 216 SKW, výrobce SKW GIESSEREI GMBH - SRN, jeho chemické složení je v tabulce 3-6. V tabulce 3-7 jsou uvedeny parametry modifikátoru v podobě plněného profilu a v tabulce 3-8 jeho chemické složení.

Tabulka 3-5 Přehled vsázkových surovin pro výrobu obou typů litin

Litina s kuličkovitým grafitem EN - GJS-400-18		Litina s kuličkovitým grafitem EN - GJS-600-3	
Vsázkový materiál	Množství [hmot. %]	Vsázkový materiál	Množství [hmot. %]
Ocelové karosářské plechy (bagety)	30	Ocelové karosářské plechy (bagety)	50
Vratný litinový materiál (GJS)	30	Vratný litinový materiál (GJS)	30
Surové železo Pig-Nod (Ostrava)	35	Surové železo Pig-Nod (Ostrava)	10
Nauhličovalo Ronco 9805	5	Nauhličovalo Ronco 9805+ legury	10
Očkovač VP 216 SKW	0,3	Očkovač VP 216 SKW	0,3
Modifikátor-plněný profil, typ M37 809 [m]	18	Modifikátor-plněný profil, typ M37 809 [m]	18

Tabulka 3-6 Chemické složení očkovač VP 216 SKW

Obsah prvků [hmot. %]						
Prvek	Mg	Si	Al	Ca	KVZ	Fe
Obsah	0,01	68 až 73	3,2 až 4,5	0,5 až 1,5	0,01	zbytek

Tabulka 3 -7 Parametry plněného profilu

Parametr	Hodnota
Celková hmotnost dodávaného profilu ($m_{CELKOVÁ}$)	256 [kg]
Celková délka dodávaného profilu ($l_{CELKOVÁ}$)	1365 [m]
Hmotnost 1 [m] profilu ($m_{P 1m}$)	0,188 [kg]
Hmotnost modifikační náplně 1 [m] profilu ($m_{M 1m}$)	0,075 [kg]

Tabulka 3-8 Chemické složení modifikátoru M37 809

Obsah prvků v [kg] na 1 [m] profilu				
Prvek	Mg	Si	KVZ	Fe
Množství [kg.m ⁻¹]	0,062	0,004	0,0027	zbytek

3.5.1. Příprava taveniny a sledování aktivity kyslíku a odlévání

Tavení vsázky probíhalo ve 4 tunové indukční středofrekvenční peci Junker na teplotu 1560 °C. Do modifikační pánve se dalo 0,3 [hmot. %] taveniny očkovadla VP 216 SKW. Modifikační pánve GIMEX se naplnila taveninou o hmotnosti 525 [kg] a vložila se do modifikačního zařízení. Rychlost pohybu modifikačního profilu do tavenina byla od 15 do 25 [m.min⁻¹] a celkem bylo do taveniny ponořeno 18 [m] plněného profilu, což představovalo 0,26 [hmot. %] modifikátoru. Na obr. 3-16 je pohled na modifikační zařízení.



Obr. 3-16 Modifikace plněným profilem v modifikační pánvi

Proces modifikace trval 80 [s]. Po modifikaci se tavenina přelila do odlévacích pánví. V odlévacích pánvích po modifikaci byla měřena aktivita kyslíku zařízením pro měření aktivity kyslíku (viz. předešlé experimenty). V případě odlévání litiny EN - GJS-400-18 bylo aktivita měřena v 5 pánvích. Přehled základních hodnot je uveden v kapitole 6.5.2 doktorské práce.

Analogickým způsobem bylo připraveno i tavení vsázky pro výrobu litiny EN - GJS-600-3. K tavení byla též použita 4 tunová elektrická pec Junker, natavení vsázky bylo na teplotu 1542 °C. Modifikační pánve se naplnila taveninou hmotnosti 530 [kg] a dala se do modifikačního zařízení. Rychlost plněního profilu s modifikátorem bylo od 15 do 25 [m.min⁻¹]. Do taveniny bylo přivedeno 18 [m] plněného profilu s modifikátorem, což odpovídalo množství, tj. 0,25 % modifikátoru vztáženého k hmotnosti modifikované taveniny. Pro očkování v pánvi se i v tomto případě také použilo očkovadlo typ VP 216 SKW. Proces modifikace trval cca 70 [s]. Aktivita kyslíku byla měřena po modifikaci v 5 pánvích.

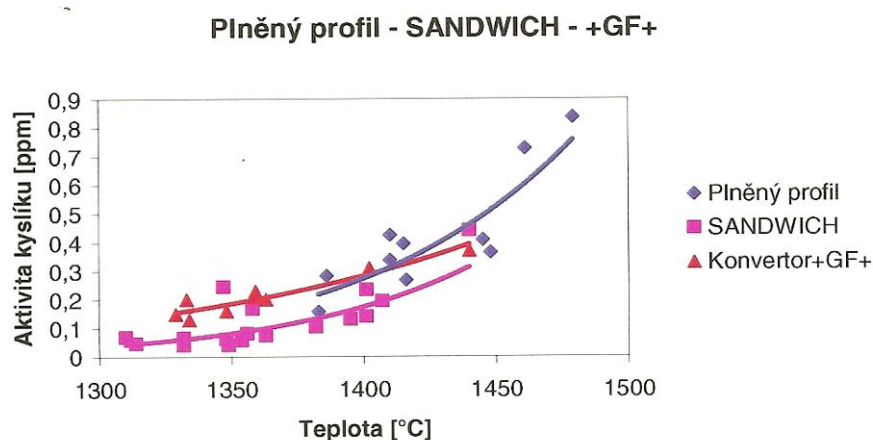
Byl sestaven graf závislosti aktivit kyslíku na teplotě pro plněný profil, viz obr. 3-17.

3.5.2. Volba zkušebních vzorků

Bylo sledováno chemické složení vyráběné litiny a to jak bez modifikace a očkování, tak po modifikaci, viz kapitola 6.5.2. doktorské práce. Tyto hodnoty byly stanoveny kvantometrem ve firmě ŠKODA Auto Mladá Boleslav, a.s.

Tavby prováděné ve ŠKODA auto Mladá Boleslav, a.s. byly prováděné především za účelem výroby dvou typů litinových zkušebních odlitků (Y2 a zkušebních tyčí $\varnothing 30 \times 150$ mm). Odlitky typ Y2 sloužily pro zhotovení zkušebních tělísek pro hodnocení mechanických vlastností sledovaných dvou typů litin příprava vzorků proběhla stejným způsobem jako v předešlých experimentech (obr. 6-31 v doktorské práci). Tyče byly použity pro přípravu vzorků hodnocení mikrostruktury odlévaných materiálů taktéž jako v předešlých experimentech.

Získané hodnoty aktivit kyslíku byly porovnány s hodnotami naměřené v práci [41] JELÍNKEM, kde byla litina vyráběna metodou SANDWICH a +GF+ konvertorem, viz obr. 3-17.



Obr. 3-17 Výsledky měření aktivit kyslíku v tavenině po grafitizačním očkování a modifikaci, tavenina modifikována metodou plněným profilem, vyrobená +GF+ konvertorem a metodou SANDWICH

4. ZÁVĚR

Vzhledem k rostoucím nárokům na kvalitu výroby LKG se neustále vyvíjí nové postupy kontroly taveniny pro zaručení výroby odlitků vysoké kvality. Jako jeden z účinných postupů se jeví metoda měření aktivity kyslíku (a_0) v tavenině litiny. Současné znalosti o chování kyslíku v tavenině litiny umožňují predikci vzniku určitého tvaru grafitu. Při výrobě LKG je snaha provádět kontrolu modifikačního procesu a sledování souvislosti mezi hodnotami zjištěné aktivity kyslíku a výslednou strukturou litiny. Z výsledků prováděných experimentů, lze vyslovit tyto dílčí skutečnosti:

1. Teplota taveniny litiny má značný vliv na množství kyslíku, aktivita roste s teplotou, ale souvisí i s použitými vsázkovými surovinami a technologií tavení. S rostoucí teplotou tavenina výrazně oxiduje a tím se zvyšuje aktivita kyslíku. Při narůstající aktivitě kyslíku v tavenině klesá využití modifikátoru, který se v převážné míře podílí na dezoxidaci taveniny a současně tím klesá jeho množství potřebného pro tvorbu kuličkového grafitu.

2. Při použití modifikátoru VL4 (FeNiMg) nejpříznivější vsázka pro výrobu LKG byla 15 [kg] SORELMETAL, k tomuto množství je třeba 3,8 [hmot. %] FeSi 75 do vsázky, 0,4 [hmot. %] SUPERSEED 75, 0,5 [hmot. %] očkovač FeSi 75 a 1,73 [hmot. %] modifikátoru. Po modifikaci při teplotě 1482 [°C] byla stanovena aktivita kyslíku 0,74 [ppm], struktura litiny je feriticko – perlitická, označení VI6-P1-P20 –Fe80. Také příznivá struktura LKG byla získána při použití stejného množství těchto surovin, ale s vyšším množstvím modifikátoru (1,6 %). Po modifikaci aktivita kyslíku činila 0,66 [ppm] při teplotě 1460 [°C]. Struktura litiny byla téměř feritická, označení VI7-P1-P6-Fe94.

Při sledování vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a sní spojenou hodnotou aktivity kyslíku je možno konstatovat, že vyloučení vlivu křemíku v tavenině způsobuje (za srovnatelného množství surovin) při teplotě nad 1650 [°C] až nárůst hodnoty aktivity kyslíku o 153 [%]. Z uvedených výsledků je patrný značný vliv křemíku na dezoxidaci taveniny při teplotách okolo 1500 [°C]. Současně bylo prokázáno, že doposud naměřené hodnoty aktivit kyslíku v závislosti na teplotě při použití modifikátoru na bázi Mg se dají považovat za dostatečné kritérium pro vznik kuličkového grafitu i pro modifikátor VL4 (FeNiMg).

3. Při použití modifikátoru COMPACTMAG (SiMgCaKVZ) a intenzivní oxidace taveniny (na základě přidání okují) bylo prokázáno, že při použití 20 [kg] SORELMETAL a 1,25 hmot. [hmot. %] FeSi 75 ve vsázce, k tomu bylo použito 0,76 [hmot. %] očkovač FeSi 75 a 0,15 [hmot. %] SPERSEED a 1,65 [hmot. %] modifikátoru. Přidávání okují do pece od 0,25 [hmot. %] do 0,75 [hmot. %] vedlo po modifikaci k velmi nízké aktivitě kyslíku od 0,16 do 0,18 [ppm] při přepočtu na teplotu taveniny 1400 [°C]. Struktura sledované litiny byla feriticko perlitická. Přidání 1 [%] okují do pece přispělo po modifikaci k vyšší aktivitě kyslíku, tj. 0,29 [ppm] a struktura litiny obsahovala již vyšší množství volného cementitu a malé množství kuličkového grafitu. Při použití 0,4 [%] SUPERSEED a přidání malého množství okují (0,8 až 0,95 [hmot. %]) do pece přispělo po modifikaci k nízkým hodnotám aktivity kyslíku (a_0) 0,05 až 0,25 [ppm] pro teplotu taveniny 1310 až 1347 [°C]. Pro přepočet na teplotu 1400 [°C] to jsou hodnoty aktivity kyslíku od 0,25 do 0,40 [ppm]. Struktura litiny je feriticko-perlitická s označením VI6-P70 a VI6-P45. Podobné výsledky byly zjištěny také na základě přidávání okují do pánve od 0,25 do 0,80 [%]. Pro teploty od 1332 do 1407 [°C] byla zjištěna aktivita kyslíku (a_0) 0,04 až 0,24 [ppm]. Po přepočtu na teplotu 1400 [°C] je aktivita kyslíku od 0,14 do 0,30 [ppm]. Hodnota 0,14 [ppm] byla zjištěna u experimentu bez přidání okují do pánve. Struktura této litiny obsahovala vedle kuličkového grafitu i volný cementit. V ostatních případech struktura litiny obsahovala kuličkový grafit a feriticko perlitickou matici, označení VI6-P45.

4. Homogenita odlitku byla sledována prostřednictvím poměrné nehomogenity odlitku na základě přidávání okují do taveniny (do pece nebo do modifikační pánve). Výsledky ukázaly na mírný pokles nehomogenity se zvyšující se aktivitou kyslíku. Pro hodnoty aktivity kyslíku (okuje přidány do pece) po modifikaci taveniny 0,14 až 0,17 [ppm] byla zjištěna nejvyšší poměrná nehomogenita odlitku cca 1 [%].

5. Provedené experimenty s použitím modifikačního činidla na bázi KVZ (Cer-Mischmetall), dále bylo použito ve vsázce 30 [kg] SORELMETAL a 2,3 [hmot. %] FeSi75. Dále 0,43 [hmot. %], očkovadla SUPERSEED a 0,57 [hmot. %] FeSi 75 a různá množství modifikátoru (od 0,47 do 0,15 [hmot. %]). KVZ ukazují silný dezoxidační účinek KVZ, ale také na sklon takto modifikované litiny k tvorbě karbidů. Současně i na vysoké nároky na grafitizační očkovaní. U provedených taveb lze vyslovit vysokou citlivost litiny na přidávané množství KVZ do taveniny. Při vyšších množstvích KVZ vznikají ve struktuře karbidy, při nižších množstvích vzniká nedokonale zrnitý a červíkovitý grafit. Dále se ukázalo, že doposud naměřené hodnoty aktivit kyslíku u litin modifikovaných modifikátory na bázi Mg je možno použít jako dostačující kritérium pro posouzení vzniku kuličkového grafitu i pro použití modifikátoru na bázi čistých KVZ. Pro přípravu taveniny LKG je možno použít těchto surovin na vsázku 15 [kg] SORELMETAL, k tomuto množství 3,5 [hmot.%] FeSi 75 do vsázky, 0,5 [hmot. %] očkovadla SUPERSEED 75 a 0,5 [hmot. %] FeSi 75 a 0,28 [hmot. %] modifikáru v nepatrných hmotnostních obměnách nevedlo k výrobě LKG.

Žádná hodnota zjištěné aktivity kyslíku stanovená na základě těchto experimentů se nepohybuje v oblasti vzniku kuličkového grafitu podle KONEČNÉHO [10].

6. Modifikace plněným profilem lze provádět při průmyslové výrobě LKG, např. pro výrobu EN – GJS – 400-18 a EN – GJS –600 –3. Ve firmě ŠKODA-Auto bylo pro výrobu EN-GJS-400-18 použito 30 [hmot.%] baget ocelářských plechů, 30 [hmot.%] litinového vratu, 35 [hmot.%] surového železa, 5 [hmot.%] nauličovadla, 0,3 [hmot.%] očkovalo VP216 SKW a 18 [hmot.%] modifikátoru ve formě plněného profilu – typ M37 809. Zjištěné hodnoty aktivit závisí na teplotě taveniny. Při teplotě 1386 [°C] byla zjištěna hodnota aktivity kyslíku 0,28 [ppm]. Při výrobě litiny EN – GJS – 600 – 3 bylo použito 50 [hmot.%] baget ocelářských plechů, 30 [hmot.%] litinového vratu, 10 [hmot.%] surového železa, 10 [hmot.%] nauličovadla, 0,3 [hmot.%] očkovalo VP216 SKW a 18 [hmot.%] modifikátoru ve formě plněného profilu – typ M37 809. Při teplotě 1383 [°C] byla zjištěna aktivita kyslíku 0,16 [ppm]. Naměřené hodnoty aktivit kyslíku v souvislosti s příslušnou teplotou u obou typů litin se pohybují ve vyšších hodnotách, než byly naměřeny s použitím modifikátoru na bázi Mg metodou SANDWICH a +GF+ konvertorem uváděné JELÍNKEM [41].

7. Mechanické hodnoty, především pevnost litiny v tahu, do jisté míry souvisí s aktivitou kyslíku, resp. s účinností modifikace při vysokých teplotách taveniny vyráběné litiny. Efektivnější modifikace je spojena s nižší aktivitou kyslíku a současně i s nižší teplotou taveniny.

8. Výroba litiny s kuličkovým grafitem je velmi citlivá na celý technologický postup přípravy taveniny. Je nutné dobře zvolit tavící agregát a současně uplatnit všechny metalurgické zásady, včetně teploty modifikace a grafitizačního očkovaní, správného poměru všech vsázkových surovin, výběru očkovadel a modifikátoru. Dále je nutný správný postup modifikační a očkovacího procesu. V tomto případě sledování aktivity kyslíku v tavenině vyráběné litiny lze použít jako predikci tvaru grafitu i strukturu vyráběné litiny s kuličkovým grafitem.

Vlastní přínos práce

Práce dává komplexní náhled na problematiku vlivu kyslíku v litinách. Shrnuje teoretické poznatky o kyslíku a aktivitě kyslíku v litinách, a o vztahu aktivity kyslíku na Gibbsovu energii soustavy. Dále práce rozšiřuje poznatky o působení kyslíku v binárních a ternárních soustavách tavenin grafitických litin. Velmi cenné jsou experimentální výsledky, které byly získány na základě použití různých vsázkových surovin a různých modifikátorů. Hodnoty aktivit kyslíku byly stanoveny v souvislosti s vlivem křemíku nebo při ovlivňování taveb na základě přidávání okujů do taveniny litiny za různých podmínek. Byly vytvořeny různé dílčí úpravy metodiky pro sledování aktivity kyslíku za různých podmínek výroby LKG, především při výrobě EN –GJS – 400-18 a EN – GJS –600 –3 ve firmě ŠKODA-Auto Mladá Boleslav. Porovnává výsledky aktivit kyslíku v taveninách modifikovanými FeNiMg, FeSiMgKVZ, čisté KVZ s výsledky aktivit tavenin litiny modifikované čistým Mg.

Pro praktické využití mohou být zjištěné hodnoty aktivit kyslíku při výrobě LKG s použitím různých modifikátorů vodítkem pro přípravu taveniny v konkrétních průmyslových podmínkách.

5. SEZNAM LITERATURY

- [1] HUMMER, R.: Praktische Adwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Gusseisen mit Kugelgraphit. Giesserei, 1991, Nr.24, s. 884 – 889.
- [2] HUMMER, R.: Oxygen Activity of Ductile Iron Melts – Its Relation ship to the Solidification Shrinkage Behaviour. Advanced Materials Research. Vol. 4 – 5, 1997, pp. 269 - 276.
- [3] VONDRÁK, V., HAMPL, J., HANUS, A.: Metalurgie litin – Mimopecní zpracování roztavené litiny (očkování, modifikace). [Skripta]. FMMI, VŠB – TU Ostrava 2005.
- [4] MYSLIVEC, T.: Fyzikálně chemické základy ocelářství. 1. vyd. Praha, 1971.
- [5] BECHNÝ, L., STRÁNSKÝ, K., VŘEŠTÁL, J.: Růstový model kompaktního tvaru grafitu a jeho korelace k reálným systémům grafitických litin. Slévárenství, č. 5, 1985, s. 190 - 197.
- [6] KONEČNÝ, L., EXNER, J., NOVÁ, I.: Aktivita kyslíku u grafitických litin. [Závěrečná zpráva grantového projektu, GAČR 106/95/ 171]. TU v Liberci 1998
- [7] KNEBEL, R.: Vliv kyslíku v grafitických litinách na homogenitu odlitků. [Diplomová práce]. KSM – FS, TU v Liberci 2000.
- [8] VONDRÁK, V.: Příspěvek k termodynamice hořčíku v roztavené litině. Slévárenství. č. 5, 1990, s. 184 – 189.
- [9] KONEČNÝ, L. et al.: Využití EMK sond ke stanovení velmi nízkých aktivit kyslíku u grafitických litin. Metal 97 – 6. mezinárodní sympozium. Ostrava 1997.
- [10] KONEČNÝ, L., JELÍNEK, M.: Stanovení optimální modifikace hořčíku u tvárných litin pomocí měření aktivit kyslíku. Metal 99 – 8. mezinárodní sympozium. Ostrava 1999.
- [11] ŠENBERGER, J.: Kyslík v litinách během jejich výroby a jeho vliv na vlastnosti litin. In: Sborník 14. celostátní konference – výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem. Brno, září 2000, s. 34-41.
- [12] BŮŽEK, Z.: Základní termodynamické výpočty. Hutnické aktuality. č. 7, 1988.
- [13] FRENKEL, J.I.: Kinetičeskaja teorija židkostem. 3. vyd. Izdatělstvo AN SSSR Moskva 1979.
- [14] KALOUSEK, J., KALOUSKOVÁ, G., HOLUBEC, Z.: Fyzikální chemie metalurgických procesů. [Skripta]. KSM – FS, VŠST Liberec, 1990.
- [15] COLLAUD, A.: Réflexions sur les propriétés mequaniques des fontes grises. Testament D'un flunder. Fribourg, Saint –Paul, Švýcarsko 1975.
- [16] LINČEVSKIJ, B. V.: Termodinamika i kinetika vzaimodejstvija gazov s židkimi metallami. Metallurgija. 1. vyd. Moskva 1986.
- [17] KOMAROV, O. C.: Termokinetičeskije osnovy ktystalizacii čutána. 1. vyd. Minsk, 1982.
- [18] FRAGE, N. R.: GURIEVIČ, J. G., FILINKOV, M. D., AFONASKIN, A. V.: Modificirovanie čuguna malymi dobavkami ligatury Si - R. Z. M coobščenie 1, Izvestija vyššich učebnyh zavedenij, Černaja metallurgija, 10, 1980.
- [19] PICÁLEK, J.: Volný a vázaný kyslík v litině a jeho měření. [Kandidátské minimum]. HF-VŠB Ostrava 1995.
- [20] KARSAY, S. I.: Tvárná litina - výroba. Qit – Fer Et Titane Inc., fompex, spol. s.r.o. Trenčín 1996.
- [21] ANIKIN, A. A.: Formation of Spheroidal Graphite in Cast Iron, Metal Science and Heat Treatment, 26, 1984, str. 839 – 842.
- [22] EBNER, J.: Praktische Enfarungen bei der Schmelztzkontrolle von Gusseisen mit Kugelgraphit mit Hilfe von termische Analyse und Suerstofffaktitätsmessung. Giesserei 84, 1997, č. 12-16, s. 40-48.
- [23] BŮŽEK, Z.: Kyslík a síra při výrobě oceli, Slévárenství, 12, 1982, s. 496 – 501.

- [24] VONDRÁK, V., KYNCL, M.: Přítomnost a význam kyslíku v tavenině litiny. Acta metallurgica Slovaca. č. 3, díl 2, 2001 s. 53-58.
- [25] SOLNCEV, L. A., ZAJDEMBERG, A. M., MALIJ, A. F.: Polučenie čugunov povyšenoj pročnosti. 1. vyd. Vyšča škola, Charkov 1986.
- [26] HUGHES, I. C. H.: The Role of Gases in the Structure of Cast Iron, Transactions AFS, 1970, pp.121 – 133
- [27] BASDOGAN, M. F., BENNET, G. H. J., KONDIC, V.: Effects of Sulphur and Oxygen on Solidification of Grey Cast Iron, University of Birmingham, Department of Metallurgy, 1989.
- [28] KUSAKAWA, T.: The Effect of Oxygen and Inoculants for Low – Carbon – Low –Silicon Cast Iron, Memoirs of the School of Science and Engineering, Waseda University, 52, 1988, pp. 163 – 168.
- [29] KUSAKAWA, T., KINGCHENG, S., OKIMOTO, S.: Effect of Oxygen in Cast Iron During Melting and Solidification Process, Report of the Casting Research Laboratory, Waseda University, No 38, 1988.
- [30] LEKAKH, S. N., KHUDOKOMOROV, D. N., VISHAREV, A., F., ROZUM, V. A.: Activity of Oxygen in Molten Irons and their Deoxidation. Liteinoje proizvodstvo - No 3, 1986, pp. 6 – 7 (anglické vydání).
- [31] SOCENKO, O. V.: Agregativnyj mechanizm formirovanija grafita v ČŠG, Izvestija vysšich učebnyh zavedenij, Černaja metallurgija. No. 8, 1990, s. 71 – 74.
- [32] TOLOSTOGUZOV, N. V.: Eněrgija Gibbsa obrazovanija někotorych soedinenij kremnija, Izvestija vysšich učebnyh zavedenij, Černaja metallurgija. No 8, 1990, s. 25 – 26
- [33] TURKDOGAN, T. E.: Possible Failure of EMF Oxygen Sensor in Liquid Iron Containing Dissolved Calcium or Magnesium, Steel research 62, No. 9, 1991.
- [34] SUN, H., PEHLKE, R. D.: Kinetics of Oxidation of Multicomponent Liquid Iron Alloys by Oxidizing Gases, Transaction AFS, 100, 1992, pp. 371 – 376.
- [35] SÝKORA, P.: Stav provozní metalurgie tvárné litiny v obloukových pecích. Slévárství. č. 3-4, 1971, s. 150 – 153.
- [36] TEJCH, V. A., LITVINENKO, A. N., DZJUBA, G. S.: Raskislenie i rafinirovanie vysokochromistogo iznosostojkogo čuguna, litejnoe proizvodstvo. 8, 1984, s. 6.
- [37] KODRLE, L.: Vliv manganu na aktivitu kyslíku v oceli při dmýchání kyslíku dnem do konvertoru, Hutnické listy, XLII, 1987, č.1, s. 3-8.
- [38] MORES, A., ŽEŽULKA, M.: Hodnocení ředin a staženin odlitků z tvárné litiny podle radiografických etalonů. Slévárství č.2/3, 1981, s. 88-91.
- [39] MORES, A.: Technické požadavky a přejímání odlitků z litiny s kuličkovým grafitem. Slévárství. č. 5-6, 2001, s. 355 – 361.
- [40] STROPKO, J.: Využití merania aktivity kyslíka v oceli pre hodnotenie taviaceho procesu. [Práce pro aspirantské minimum]. VŠDS Žilina 1985.
- [41] JELÍNEK, M.: Kvantifikace vlivu aktivity kyslíku na strukturu a vlastnosti grafitických litin. [Doktorská práce]. KSM-FS, TU v Liberci 2002.
- [42] KONEČNÝ, L., JELÍNEK, M.: Kvantifikace vlivu kyslíku na průběh a účinnost modifikace u tvárných litin. [Projekt FRVŠ], KSM – FS TU v Liberci, 2000.
- [43] MÜNSTEROVÁ, E., PACAL, B., STRÁNSKÝ, L., ZEMČÍK, L., MILION, B., STRÁNSKÝ, K.: Heterogenita prvků při krystalizaci litiny s kuličkovým grafitem. Slévárství XLV 1997, č. 11-12, s. 418 – 421.
- [44] MILION, B., STRÁNSKÝ, L., ZEMČÍK, L.: Model růstu kulové částice grafitu s austenitickou obálkou z taveniny tvárné litiny. In: Sborník Difúze a termodynamika materiálů, ÚFM AVČR 1998.
- [45] KONEČNÝ, L., JELÍNEK, M.: Kvantifikace vlivu kyslíku na průběh a účinnost modifikace tvárných litin. [Závěrečná zpráva rozvojového projektu FRVŠ]. KSM-FS, TU v Liberci 2000.
- [46] ŠENBERGER, J., ZÁDĚRA, A.: Aktivita kyslíku v litinách během chladnutí ve

- formě. In: Sborník prací VŠB-TU Ostrava, č. 1, ročník II, 2006, hutnická řada, s. 225 až 230.
- [47] BRÍŠŤALA, L. : Vliv kyslíku v litinách s kuličkovým grafitem na homogenitu odlitků. KSM- FS, TU v Liberci 2001.
- [48] VOKOUN, J.: Studium vlivu kyslíku na efektivnost modifikace grafitických litin. [Diplomová práce]. KSM – FS, TU v Liberci 2003.
- [49] KOSEK, P.: Vliv KVZ na aktivitu kyslíku a efektivnost modifikace grafitických litin. [Diplomová práce]. KSM – FS, TU v Liberci 2003.
- [50] CAPTAY, G., a STEFANESCU, D.M.: Theoretical Analysis of the Effect of Oxygen on the the Penetration Factor in the Iron-Silica System. Transaction AFS, , 100, 1992, s. 707-712.
- [51] ELBEL, T, VLADÍK, R., KOUKAL, R., KOCIAN, L.: Reoxidace kovu při odlévání do syrových forem. In: Sborník vědeckých prací VŠB-TU Ostrava, č.1, ročník L, 2007, řada hutnická s.47-54.
- [52] ŠENBERGER. J., ZÁDĚRA, A., ELBEL, T.: Aktivita kyslíku v litinách během tavení a odlévání. Slévárenství LIII č. 7-8, s. 308 až 312. ISSN 0037-6825.
- [53] MÁLEK, V.: Vlastnosti prvků periodické soustavy. [Skripta]. HF-VŠB Ostrava 1985.
- [54] GEDEONOVÁ, Z., JELČ, I.: Metalurgia liatin. 1. vyd. HF-TU Košice 2000 ISBN 80-7099-516-5.
- [55] BASDOGAN, M.F., BENNET, G.H., KONDIC, Effects of Sulfur and Oxygen on Solidification of grey Část Iron. University of Birmingham, department of Metalurgy, 1989, p. 240 – 247.
- [56] FIREMNÍ PODKLADY - TSO F Kombinovaná sonda. Termosondy Kladno, spol s. r.o.
- [57] CELOX, Temperature/Oxygen sensors for molten metal. Heraeus Electro-Nite Co.

6. Publikace autora k tématu disertační práce

- [1] JELÍNEK, M., VRBA, M.: Quantification of the influence of oxygen Activity on Structure and Properties of Graphitic iron. [Poster]. Juniormat. Loussanne 2001.
- [2] JELÍNEK, M., KONEČNÝ, L., VRBA, M.: Vliv oxidace taveniny na tvorbu staženin u litin s kuličkovým grafitem. Acta Metallurgica Slovaca 7, 2001, 3(2/2), s. 128 – 133.
- [3] EXNER, J., JELÍNEK, M., VRBA, M.: Influence of Oxygen Activity on Molten Iron Castings. [Conference in Leoben]. Leoben 2001.
- [4] EXNER, J., JELÍNEK, M., VODIČKA, P., KONEČNÝ, L., VRBA, M., HOŠEK, Z.: Hodnocení metalurgické jakosti litiny s kuličkovým grafitem. 15.celostátní konference "Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem". Svratka 26.-28.11.2001., s.178-185. ISBN 80-02-01464-2.
- [5] VRBA, M., KOSEK, P., HAUZER, A., DOLEŽAL, P.: Modifikace litiny KVZ. In: Sborník přednášek „DOKSEM 2003“ Rájecké Teplice 2003, s. 16 až 19, ISBN 80-8070-153-9.
- [6] VRBA, M.: Studium vlivu kyslíku na efektivnost modifikace u tvárných litin. [Téze doktorské práce]. FS-KPS, TU v Liberci 2003.
- [7] NOVÁ, I., BRADÁČ, J., VRBA, M., ŠMRHA, J.: Sledování aktivity kyslíku při výrobě litiny s kuličkovým grafitem. Archives of Foundry, Years 2006, Vol.6, No 18 (2/2) p. 15 to 20. PAN Katowice PL ISSN 1642-5308.

Tato publikace neprošla redakční ani jazykovou úpravou