

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE –
ODBOR SLÉVÁRENSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY – FOUNDRY
DEPARTMENT

VLIV AKTIVITY KYSLÍKU, BĚHEM TAVBY A ODLÉVÁNÍ, NA METALURGICKOU JAKOST SLITIN ŽELEZA

INFLUENCE OF OXYGEN ACTIVITY, DURING MELT AND CASTING, ON METALLURGICAL
QUALITY OF FERROUS ALLOYS

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. VLADIMÍR PECINA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JAROSLAV ŠENBERGER, CSc.

Abstrakt

V odlitcích z nelegovaných ocelí se často vyskytují bubliny, jejichž vznik je spojován s vývinem CO v důsledku reoxidace. V současnosti není k dispozici metoda umožňující prognózu vzniku bublin CO v konkrétním místě odlitku. V předkládané práci je proto posuzován vztah mezi aktivitou kyslíku, ovlivňující výskyt bublin, a chemickým složením (morfologií) vměstků.

V odlitcích obsahujících bubliny se vždy vyskytovali oxidické vměstky typu I. Avšak výhradní výskyt vměstků typu I nebyl vždy spojen s nalezením bublin v odlitku. Nejnižší naměřená aktivita kyslíku, kdy se vyloučily vměstky typu I, činila 19 ppm při teplotě likvidu. Nejnižší naměřená aktivita kyslíku, kdy v odlitku došlo k vyloučení bublin, činila 23 ppm při teplotě likvidu. Oxidické vměstky z odlitků s vyloučenými bublinami průměrně obsahovaly alespoň 4 at. % Mn. Bubliny se v odlitcích vyloučily vždy, pokud byl ve vměstcích průměrný obsah Al + Si menší než 36 at. %.

Na základě získaných výsledků lze vyjádřit předpoklad, že v praxi lze vyrobit zdravé odlitky i při nízkých obsazích hliníku, pokud je v oceli nízká aktivita kyslíku po odlití do formy. Jestliže při reoxidaci dochází k významnému zvýšení aktivity kyslíku, pak i při vyšších obsazích hliníku mohou vznikat v odlitcích bubliny.

Klíčová slova

Nízkouhlíkové oceli, reoxidace, aktivita kyslíku, CO bubliny, chemické složení vměstků.

Abstract

In unalloyed steel castings occur often bubbles, whose origin is associated with rise of CO in consequence of reoxidation. Today is not available method, which enables prediction of CO bubbles origin in any casting volume. In submitted work is therefore judge the relationship between oxygen activity, which influences bubbles origin, and chemical composition (morphology) of inclusions.

In castings with bubbles were always found globular oxide inclusions (type I). But bubbles weren't always found, when were presented inclusions of type I. The lowest measured oxygen activity, by occurrence of type I inclusions, was 19 ppm at liquid temperature. The lowest measured oxygen activity, when were separated bubbles in casting, was 23 ppm at liquid temperature. Oxide inclusions from the castings with separated bubbles contained on the average at least 4 at. % Mn. Bubbles always occurred in castings, when was in inclusions lower average content of Al + Si than 36 at. %.

On the basis of obtained results is possible expect, in real production can be made sound castings also by low contents of aluminium. However, oxygen activity in steel poured into the mould has to be low. If is increased during reoxidation oxygen activity significantly, can origin bubbles in castings also by higher contents of aluminium.

Key words

Low carbon steels, reoxidation, oxygen activity, CO bubbles, chemical composition of inclusions.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

PECINA, V. *Vliv aktivity kyslíku, během tavby a odlévání, na metalurgickou jakost slitin železa*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 92 s., 42 s. příloh, 1 CD ROM. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Jaroslav Šenberger, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma „Vliv aktivity kyslíku, během tavby a odlévání, na metalurgickou jakost slitin železa“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této práce.

15. 03. 2010

.....
Vladimír Pecina

Poděkování

Děkuji tímto za odborné rady především docentu Ing. Jaroslavu Šenbergrovi, CSc. K vypracování předkládané práce svými radami, příp. pomocí při provádění experimentů, přispěli také: prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.; Ing. Antonín Záděra, Ph.D.; Ondřej Štoček, Ing. Drahomíra Janová, Ing. Vladimír Krutiš, Ph.D.; doc. Ing. Ladislav Zemčík, CSc. a Ing. Václav Kaňa.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. CÍL PRÁCE	10
3. TEORETICKÁ ČÁST	10
3.1 Fakta spojená se sekundární oxidací, vznikem vměstků a CO bublin	10
3.1.1 Zdroje a některé mechanismy vzniku CO bublin a oxidických vměstků	13
3.2 Některá termodynamická a kinetická fakta spojená s vyloučením CO bublin anebo nekovových vměstků	16
3.2.1 Vyloučení sloučenin z taveniny oceli do látky v čistém stavu (část A)	16
3.2.2.1 Homogenní nukleace	20
3.2.2.2 Heterogenní nukleace na rovinné podložce	21
3.2.2 Vyloučení sloučenin z taveniny oceli do látky v čistém stavu (část B)	23
3.2.3 Kyslík a síra v železe – termodynamická fakta	28
3.2.3.1 Kyslík	28
3.2.3.2 Síra	29
3.4 Základní typy vměstků dle Simsovy klasifikace doplněné Bůžkem; vliv kyslíku, příp. síry	30
3.5 Vliv Mn, C, Si, Al na tvorbu nekovových vměstků v nelegovaných ocelích při dezoxidaci, příp. i reoxidaci.	34
3.5.1 Vliv manganu	34
3.5.2 Vliv křemíku	35
3.5.3 Vliv uhlíku	36
3.5.4 Vliv hliníku	36
3.5.5 Kombinace vlivů C, Si, Al	39
3.6 Tvorba oxidických vměstků za různých podmínek dezoxidace a při reoxidaci	39
4. METODIKY MĚŘENÍ	42
4.1 Přímé měření aktivity kyslíku	42
4.2 Měření teploty	42
4.3 Analýza chemického složení vměstků	42
4.4 Analýza chemického složení odlitků	43
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
5.1 Provedení experimentu a metodiky vyhodnocování	43
5.2 Naměřené hodnoty	45
5.2.1 Výsledky měření v oceli s 0,08 až 0,09 %C	46
5.2.2 Výsledky měření v oceli s 0,13 až 0,15 %C	53
5.2.3 Výsledky měření v oceli s 0,17 až 0,20 %C	57
6. SHRNU TÍ PRÁCE	78
Seznam použitých zdrojů	83
Seznam použitých zkratk a symbolů	89
Seznam příloh	92

1. ÚVOD

Při výrobě ocelových odlitků se často vyskytují bubliny, které jsou příčinou neshodné výroby odlitků. Následující analýza obsahu hliníku však potvrdí, že ocel byla dobře dezoxidována. Rovněž kontrola obsahu dusíku vznik bublin nevysvětlí. Bubliny se vyskytují i u taveb s vyhovujícím obsahem vodíku. Obvykle se tyto bubliny vyskytnou jen u některých odlitků z tavby. Ostatní odlitky jsou zdravé [1]. Na uvedený problém upozornil kromě jiných i Příbyl [2, 3]. Vznik bublin spojuje s místem v odlitku, ve kterém se nejčastěji vyskytují. Poznal, že tyto vady se vyskytují v neprůtočných místech odlitku, která nazval „tišinami“.

S tímto problémem se slévárny často setkávají. V práci [4] jsou analyzovány dutiny v odlitcích pro železniční vozidla. V místě vzniku těchto dutin se vyskytovaly protáhlé oxidy s největším rozměrem 50 μm . Jednalo se o oxidy na bázi železa (bez Al). V sousedství těchto oxidů se vyskytovaly vměstky, které se lišily od vměstků z ostatních částí odlitku. Jednalo se o kulovité vměstky odpovídající typu I dle Simsovy klasifikace [5], kterou dále upřesnil Bůžek [6]. Vměstky obsahovaly oxidy prvků s nižší afinitou ke kyslíku (Si, Mn, Fe).

Po dezoxidaci hliníkem se v ocelových odlitcích zpravidla vyskytují oxidy Al_2O_3 a sulfidy MnS. U některých taveb se vyskytují nitridy titanu. Jiné vměstky se v nelegovaných ocelích na odlitky běžně nevyskytují. V „tišinách“, se mohou vyskytovat vměstky, odpovídající svou morfologií a chemickým složením oceli s vyšší aktivitou kyslíku oproti správně dezoxidované oceli. Příčinou vyšší aktivity kyslíku mohou být reoxidační pochody, které proběhly v kovu během jeho odlévání a proudění v dutině formy. Kyslík vázaný na snadno redukovatelné oxidy pak může reagovat s uhlíkem za vzniku bublin oxidu uhelnatého. Ke zvýšení aktivity kyslíku v oceli v takových případech může docházet v mikroobjemech. Zatím není k dispozici metoda, která by umožnila prognózu vzniku bublin CO v uvažované místě. Na aktivitu kyslíku v uvažovaném objemu lze usuzovat z morfologie a složení vměstků. Morfologie vměstků je dána jejich chemickým složením v údobí jejich vzniku. K bližší představě o intenzitě reoxidace je nutné znát i chemické složení vměstků. Navíc při nestandardních podmínkách dezoxidace je teoreticky možný vznik kulovitého a čistého oxidu dezoxidačního prvku. Výskyt takových vměstků v okolí bublin by pak mohl vést k mylnému závěru ohledně možné příčiny jejího vzniku. Aktivitu kyslíku v oceli, ve vybraném místě odlitku, je možné odhadnout zatím jen teoreticky, podle rovnice (1) na základě složení oxidů v libovolné době jejich tvorby. V případě, že odhadnutá aktivita kyslíku je v tomto místě nižší než je aktivita kyslíku potřebná pro oxidaci uhlíku, lze předpokládat, že nedojde ve sledovaném místě ke vzniku bublin oxidu uhelnatého [1].

$${}^H a_O = \left[\frac{{}^R \gamma_{Me_xO_y} \cdot N_{Me_xO_y}}{Hf_{Me}^x \cdot [\%Me]^x} \cdot e^{\frac{\Delta G_T^\circ}{R T}} \right]^{1/y} \quad (1)$$

${}^H a_O$ – Henryho aktivita kyslíku, ${}^R \gamma_{Me_xO_y}$ – Raultův aktivní koeficient oxidu prvku Me v oxidickém vměstku → funkce kvalitativního a kvantitativního složení oxidického vměstku [7], $N_{Me_xO_y}$ – molární koncentrace oxidu ve vměstku, Hf_{Me} – Henryho aktivní koeficient v oceli rozpuštěného prvku Me, $[\%Me]$ – koncentrace v oceli rozpuštěného prvku Me v hmotnostních procentech, x, y – molová množství prvku Me a kyslíku tvořící oxid, ΔG_T° – standardní volná entalpie tvorby oxidu [J/mol], R – universální plynová konstanta [J/(mol·K)], T – termodynamická teplota [K].

Studium morfologie a chemického složení vměstků v závislosti na aktivitě kyslíku v oceli může přispět k objasnění mechanismu reoxidačních pochodů, které mají za následek vznik uvedeného typu bublin.

Z praktického hlediska má význam zjištění, zda vada typu bublin vznikla v důsledku porušení technologických zásad při výrobě tekutého kovu v peci, nebo až v důsledku reoxidačních pochodů během odlévání. Na základě chemického složení vměstků lze také určit jiný původ jejich vzniku. Stržená struska z pánve při odlévání oceli vyrobené na zásadité peci obsahuje vyšší koncentraci CaO. Vměstky, které mají původ ve vyzdívce pánve mají složení podobné jako vyzdívka. Přítomnost oxidů Mn a Fe ve vměstcích lokalizovaných do některých míst odlitku lze vysvětlit jen průběhem reoxidace kovu.

Studium složení vměstků v místech výskytu bublin v odlitku může přispět k objasnění příčin vzniku vady. Cílem práce bylo ověřit pomocí experimentálních taveb souvislosti mezi aktivitou kyslíku v oceli a složením vměstků. Z praktického hlediska měly zjištěné závislosti umožnit odhad vzniku bublin oxidu uhelnatého ve sledovaném místě.

Vměstky byly v minulosti posuzovány v důsledku jejich vlivu na mechanické vlastnosti oceli. Pro pochopení mechanismu jejich vzniku však zejména v nedostačujících závislostech na koncentracích zbytkového hliníku nebo na celkovém obsahu kyslíku. Nebyly zjištěny žádné práce popisující měření aktivity kyslíku v odlitku. V předkládané práci byla měřena aktivita kyslíku v odlitcích. Jedná se o měření dlouhodobé, které zajistí znalost změny aktivity kyslíku v chladnoucí

1. ÚVOD, 2. CÍL PRÁCE, 3. TEORETICKÁ ČÁST

oceli před zahájením tuhnutí.

Termodynamické podmínky po *sekundární oxidaci* * byly v experimentech provedených v rámci předkládané práce modelovány prostřednictvím různých stupňů dezoxidace hliníkem. V některých případech byla aktivita kyslíku ovlivňována pouze lící teplotou.

*) Za sekundární oxidaci je označován vzrůst aktivity kyslíku během výroby odlitku od ukončení technologicky předepsané fáze dezoxidace, až po začátek tuhnutí [8]. Růst aktivity kyslíku po zahájení tuhnutí, daný segregáčními pochody, je dle [8] některými autory nazýván *terciární oxidace*.

2. CÍL PRÁCE

Cílem práce je studium podmínek vzniku různých typů vměstků z hlediska aktivity kyslíku v experimentálních odlitcích během odlévání a tuhnutí. Aplikace získaných výsledků na reálné odlitky. Interpretací dosažených poznatků přispět k objasnění tvorby bublin, jejichž vznik je spojen s reoxidačními pochody v nelegovaných ocelích s nižším obsahem uhlíku než 0,3 hm. %.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Fakta spojená se sekundární oxidací, vznikem vměstků a CO bublin

Při experimentech prováděných v rámci předkládané práce byla pro simulaci stavu po sekundární oxidaci využívána dezoxidace srážecí. Tato v železe funguje na principu vytvoření nerozpustné sloučeniny (oxidu) s přidaným prvkem s vyšší afinitou ke kyslíku než má Fe. Dojde ke snížení rozpustnosti kyslíku, jeho aktivita tedy klesne (*hlavním důvodem dezoxidace je dosažení odlitku bez bublin*). V oceli tento dezoxidační prvek navíc redukuje oxidy prvků s nižší afinitou ke kyslíku než má on sám. Vytvářené oxidické vměstky musí mít vhodné parametry, umožňující jejich rychlé vyplouvání do strusky. Toto platí o tzv. primárních, do jisté míry i sekundárních, nikoliv o terciárních zplodinách dezoxidace. Podle teploty jejich vzniku je autor [9] charakterizuje takto: *primární zplodiny* vznikají po přísadě dezoxidačního prvku a to v peci nebo v pánvi; *sekundární zplodiny* vznikají v důsledku snižování rozpustnosti kyslíku při poklesu teploty. *Terciární zplodiny* pak vznikají ze stejných příčin jako zplodiny sekundární, avšak během tuhnutí. Nemohou tedy být z odlitku odstraněny a v hotové oceli zůstávají zpravidla na hranicích primárních zrn.

Vliv sekundární oxidace obecně: Za předpokladu neomezeného přísunu kyslíku do dezoxidované taveniny začne oxidace jednotlivých prvků v pořadí daném jejich dezoxidační schopností v daných podmínkách.

Dle vztahu (2) převzatého z [8] lze stanovit aktivitu kyslíku, tedy míru sekundární oxidace, pro nelegovanou ocel v pánvi po odpichu a srážecí dezoxidaci hliníkem. Za těchto podmínek je proto nutné chránit taveninu proti přijímání kyslíku z okolí. K tomu slouží dezoxidace redukční strusky. Vztah (2) také neodporuje faktu, že aktivita kyslíku klesá s teplotou taveniny.

$$a_{[O]} = \frac{(\Delta\tau)^{1,06}}{(\%Al_C)^{0,777} \cdot [\%C]^{0,782}} \cdot \exp(-126\,000/T) \quad (2)$$

kde $\Delta\tau$ – je doba po ukončení odpichu [min]; T – termodynamická teplota lázně [K]; $\%Al_C, [\%C]$ – obsah hliníku (celkového) a uhlíku v oceli v daném čase.

Kyslík je absorbován kovem v průběhu jeho odstátí v pánvi před odléváním, zejména do něho proniká při vlastním odlévání. Významný je tedy vliv licí doby, ale i teploty. Přísun kyslíku do kovu roste s licí teplotou. Vliv má také tvar licího proudu a typ proudění při plnění formy. Zdrojem kyslíku může být žárovzdornina (vyzdívka pánve, slévárenská forma) a všechny vlhké předměty s nimiž kov přijde do styku po ukončení technologicky předepsané dezoxidace. (Dochází k disociaci vodní páry: $\{H_2O\} \rightarrow 2[H] + [O]$). V této souvislosti je nepříznivá dlouhodobě zvýšená relativní vlhkost vzduchu. Svého maxima dosahuje v podzimním a zimním období (cca o 1/5 vyšší hodnoty než v květnu – *měřeno 25 let v moravských městech*) [10]. Sekundární oxidaci může zvýšit i nedostatečné odvodnění dutiny formy. Snažit se o dosažení, resp. udržení nulové vlhkosti v dutině sušených forem do odlití, by z hlediska vzniku CO bublin nemuselo mít význam. S využitím krytí licího proudu atmosférou netečného plynu lze v praxi sekundární oxidaci značně minimalizovat.

Sekundární oxidace bude tím nižší, čím kratší čas uběhne od ukončení dezoxidace do začátku tuhnutí daného odlitku a její následky budou klesat (nebo eliminovány) s delším a dokonalejším zajištěním přebytku silného dezoxidačního prvku v daném objemu příslušného odlitku. Dojde-li však ke vzrůstu skutečné aktivity kyslíku nad její rovnovážnou hodnotu pro uhlíkovou reakci v dané oceli, mohou se vyloučit CO bubliny. Problém je patrný z obrázku 1.

3. TEORETICKÁ ČÁST

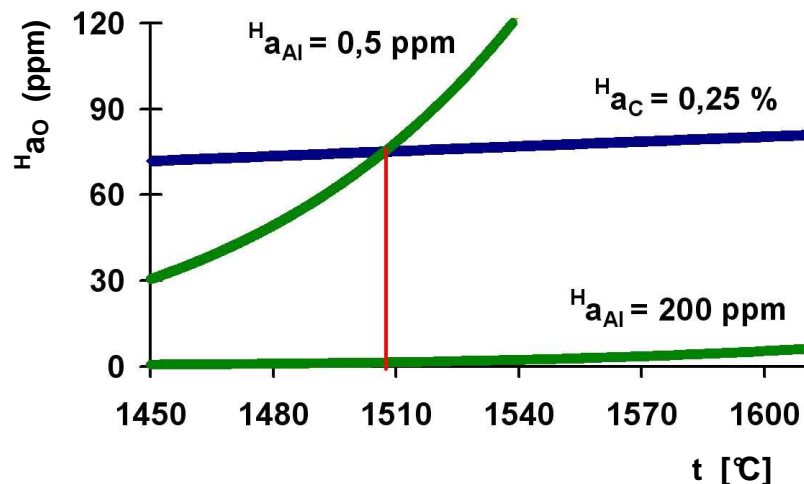
Obsah rozpuštěného hliníku (v matrici) v okamžiku ztuhnutí je obvykle odlišný od jeho koncentrace po vychladnutí odlitku, tj. od tzv. kovového Al ($Al_{KOV.}$). Po ztuhnutí se totiž dle [11] tvoří nitrid hliníku AlN.

Běžně je však analyzován tzv. zbytkový hliník $Al_{r.k.}$.
 $Al_{r.k.} = Al_{KOV.} + Al_{AIN.}$
Obsah Al vázaný v AlN osciluje u nelegovaných ocelí okolo 0,02 % (dle původu, druhu a zpracování oceli) [2].

Potom je $Al_{r.k.}$ přibližnou mírou přebytku rozpuštěného dezoxidačního Al v oceli.

Jako kritérium výskytu CO bodlin je v [8] uveden následující vztah platný pro nelegované oceli s nízkým až středním obsahem uhlíku: $[\%Al_{r.k.}] > 0,123 \cdot [\%C]^{3/2}$. Dle [3] se přísada Al řídí i obsahem síry v oceli z důvodu tvorby sulfidů hliníku. *Pozn.:* Podíly Al_2S_3 v FeS [5] byly zjišťovány (bez uvedení analytické metody) od 0,05 % přidaného Al při 0,042 %S. Sulfidy FeS– Al_2S_3 –MnS vznikaly při nereálně vysokých obsazích S a zřejmě i Al (0,91 %S a 0,75 % přidaného Al). V obou případech při 0,67 %Mn. Výskyt samostatných sulfidů hliníku (kulovitých a ledvinovitých tvarů) byl prokázán [15] v systému Fe–Al–S až od cca 2 %Al při cca 0,1 %S.

Mezní obsahy technologicky doporučeného $Al_{r.k.}$ z hlediska vzniku bublin jsou závislé i na tloušťce stěny odlitku (u reálných odlitků je snaha o určení tzv. směrodatné tloušťky stěny). Čím je tato tloušťka nižší, tím vyšší je potřebný obsah $Al_{r.k.}$ [8]. Bodliny jsou v praxi častěji pozorovány v tenkostěnných částech odlitků litých do syrových forem [8]. Při nedostačujícím promíchávání kovu po odlití, může v menších objemech docházet snadněji k nadkritické reoxidaci. Ovšem dle [12] může být přebytek Al nejnižší v odlitcích s tloušťkou stěny do cca 5 mm, které ztuhnou



Obr. 1 Příklad termodynamických rovnováh v systému Fe–C–Al–O. Aktivity kyslíku náležící k vyšší hodnotě aktivity hliníku odpovídají stavu před reoxidací, k nižší pak po reoxidaci. Při dalším přísunu kyslíku by při teplotě vyznačené svislou čarou nastaly termodynamické podmínky pro uskutečňování uhlíkové reakce. *Předpoklad pro uvedené:* skutečná aktivita kyslíku se při dané teplotě rovná nejnižší rovnovážné, tj. řídicí aktivitě kyslíku (osa y)

rychle (difúze vnějšího kyslíku je minimální). *Pozn.:* S tímto však může souviset nemožnost vyloučení CO bublin v důsledku nízké příp. nulové segregace prvků během tuhnutí. Dle [13] nevznikají CO bubliny ani při velmi rychlém tuhnutí povrchové vrstvy neuklidněného ingotu.

V odlitcích je v praxi požadováno alespoň 0,03 %Al_{r.k.} [3, 8, 14]. V [12] je tato hodnota spojena s formami syrovými, s tloušťkou stěny odlitků do cca 50 mm. U větších tloušťek je doporučováno alespoň 0,02 %Al_{r.k.}. Tato hodnota platí i pro formy sušené a to nezávisle na uvedených rozměrech. Existuje však také horní mezní hodnota % Al_{r.k.}. Důvodem je nebezpečí vzniku lasturových lomů v důsledku tvorby nadkritického množství AlN. Horní mezní hodnota Al_{r.k.} roste s klesající směrodatnou tloušťkou stěny odlitku [8, 12].

3.1.1 Zdroje a některé mechanismy vzniku CO bublin a oxidických vměstků

Při plnění dutiny formy spodem, při přiměřeně vysokém odlitku, se může dostat vrstvička oceli během stoupání hladiny do vnitřního klidu. To znamená, že se s cirkulujícím ovzduším stýká stále tentýž podíl taveniny → tišina. Tato tenká vrstvička se přesycuje kyslíkem, na hladině se tvoří FeO a dochází k uhlíkové reakci (bublinky vyprskávají z hladiny). Pod horním povrchem odlitku jsou pak nalézány bodliny (zatuhnuté {CO}) [3]. *Pozn.:* „Tato povrchová sekundární oxidace může nastat i při laminárním proudění. K hloubkové sekundární oxidaci může dojít tehdy, je-li kov promícháván → průřez je buď zdravý nebo celý bublinatý [2]“. Nebezpečí vzniku CO bodlin ve spojení s tišinami je i v jiných místech odlitku [3] (autorem [3] byla navržena protipatření). Dle Elbla [16] se v tišinách tvoří vrstvička FeO a MnO, přičemž nastává reakce: $\text{FeO} + [\text{C}] \rightarrow \text{Fe} + \{\text{CO}\}$. Příbyl [2] uvádí tuto redukční reakci v souvislosti s reoxidací dočasně klidné taveniny z vyzdívky pánve, ale i licího proudu při spodním vypouštění pánve. Řada dalších autorů ji uvádí jako příčinu vzniku bodlin. ~~Využijeme-li však závislosti ΔG° pro vznik FeO odvozené Turgdoganem [17] (uvedena i v [7]), je tato redukce při teplotách tekuté resp. tuhnoucí oceli i při nejvyšších obsazích uhlíku z termodynamického hlediska nemožná ($\Delta G_t > 200$ kJ/mol, algoritmus viz soubor „FeO + C = Fe + CO.xls“ na přiloženém CD). Vznik CO bublin v souvislosti s oxidační struskou tvořenou převážně FeO (při konvertorových pochodech) je zmíněn v práci [4].~~

3. TEORETICKÁ ČÁST

V [18] je upozorněno na mechanismus vzniku bublin prostřednictvím tzv. *sekundární struskovitosti* u syrových forem. Příčinou této vady jsou právě reoxidační pochody během odlévání nebo během plnění formy. V důsledku těchto pochodů dochází ke tvorbě komplexních makrooxidů SiO_2 , Al_2O_3 , MnO [16]. Struska těchto oxidů, s nízkou teplotou tavení a vysokou smáčivostí, může ulpívat na povrchu formy v tišinách anebo na horních plochách odlitku. V místech, kde sekundární struska reaguje s formou, klade tuhnoucí povrchová vrstva odlitku minimální odpor proti vnikání plynů z formy ve srovnání s lícem formy. Zde se mohou tyto plyny (vodík, dusík, příp. další plyny) spolu s CO podílet na vzniku bublin [16].

Pozn.: dle atlasu vměstků Americké slévárenské společnosti AFS [19], příp. dle [20], je za makrovměstek považována částice (shluk) větší než 20 μm . Dle [21] výzkum AFS prokázal, že 83 % makrovměstků vzniká v odlitcích z uhlíkových a nízkolegovaných ocelí v důsledku reoxidace.

Také bubliny vzniklé při teplotách nad likvidem mohou být nalezeny v odlitku. A to kvůli jejich možnému zachycení frontou tuhnutí u horní stěny odlitku (případně boční frontou tuhnutí). Potom je možné, že i v relativní blízkosti CO bubliny budou zjištěny vměstky odpovídající dezoxidované oceli. Nicméně ve zbytkové tavenině, která není do zachycení bubliny ovlivněná reoxidací, by v důsledku nižší aktivity kyslíku oproti hodnotě nutné pro vyloučení CO, mohlo docházet k reakci $\{\text{CO}\} \rightarrow [\text{C}] + [\text{O}]$. Tento uvolněný kyslík by ještě mohl ovlivnit tvorbu vměstků v okolí bubliny. Za předpokladu posuzování čistých oxidů je uvedená situace z termodynamického hlediska totožná s oxidickým vměstkem Me_xO_y , který se dostane do objemu s nižší aktivitou kyslíku oproti rovnováze s *Me*. Možný rozklad lze zapsat následovně: $b(\text{Me}_x\text{O}_y) \rightarrow b x[\text{Me}] + b y[\text{O}]$, kde *b*, *x*, *y* jsou stechiometrické koeficienty.

V experimentálním odlitku označeném 1/2, jehož chemické složení je uvedeno v kap. 5, byly nalezeny bubliny. V této oceli byla pro představu posouzena možnost vzniku CO bublin v důsledku redukce jednotlivých oxidů obsažených ve vměstcích. Redukci lze obecně zapsat:



Aktivity složek komplexních oxidů $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{--}(\text{SiO}_2)\text{--}(\text{MnO})$ byly odhadnuty ze složení vměstků dle stechiometrie. Za těchto podmínek je v teplotním intervalu tuhnutí odlitku 1/2 termodynamicky možná pouze redukce MnO. Redukce SiO_2 , včetně čisté látky, již nepřipadá v úvahu ani při teplotách naměřených po odlití odlitku, tj. 1560 °C. Uvedené viz soubor „*T(rovn.) pro redukci oxidů uhlíkem.xls*“ na přiloženém CD.

U syrových pískových forem se při tvorbě CO bublin mohou uplatňovat redukce vodní páry (z formy) uhlíkem rozpuštěným v oceli anebo pocházejícím z uhlíkatých materiálů (kamenouhelná moučka): $[C] + \{H_2O\} = \{CO\} + \{H_2\}$, $C + \{H_2O\} = \{CO\} + \{H_2\}$. U forem pojených vodních sklem, které mají nízkou vlhkost a neobsahují uhlíkové přísady, může přicházet v úvahu reakce $[C] + 1/2\{O_2\} \rightarrow \{CO\}$ [16]. Pro tvorbu oxidů lze obecně zapsat tyto reakce takto: $x[Me] + y\{H_2O\} = Me_xO_y + y\{H_2\}$, $x[Me] + 1/2y\{O_2\} \rightarrow Me_xO_y$.

Tvorba oxidických plen (blán, kůží) je spojována zejména s chromovými a chromniklovými oceli s přísadou Ti. Za příčinu jejich tvorby jsou považovány oxidační reakce probíhající na volném povrchu taveniny během odlévání a plnění formy [8]. Pokud plena oddělí malé množství taveniny na svém povrchu od zbývajících kovu, může v tomto malém objemu kovu dojít po oxidaci prvků s vyšší afinitou ke kyslíku též k oxidaci prvků s nízkou afinitou ke kyslíku. V pleni se pak vedle stabilních oxidů hliníku, titanu a křemíku mohou vyskytovat i oxidy manganu a železa. Tak lze vysvětlit i výskyt prvků s nízkou dezoxidační schopností v sekundární strusce, ve které je často dominantní Fe. Dle [8] je v okolí plen obvykle nízký obsah silných dezoxidačních prvků. Jsou tedy potenciálním zdrojem kyslíku i pro vznik CO bublin.

Výše popisované sloučeniny, mající svůj původ v chemických reakcích alespoň jedné rozpuštěné složky v tavenině, se obecně nazývají *endogenní*. Povrch takto vyloučených bublin je při pouhém vizuálním posuzování nezoxidovaný, není-li odlitek tepelně zpracován [3] nebo nejsou-li bubliny spojeny s povrchem [8]. Autoři [4] popisují pravděpodobné CO bubliny zaplněné oxidy železa (v reálných odlitcích, pravděpodobně v litém stavu). Autoři [22] zjistili pomocí elektronového mikroskopu (s analyzátozem rentgenového záření) kulovité oxidy tvořené Si, Mn a Al na vnitřním lesklém povrchu CO bublin v oceli o obsahu 0,2 %C v litém stavu. Obsah kyslíku v matici v okolí bublin byl nepatrný.

Za *exogenní* jsou považovány sloučeniny vnikající do taveniny z okolí. U *bublin* se jedná o objemy plynu proniklé do taveniny při odlévání po převýšení odporů tuhnutí povrchové vrstvy [8]. Jejich povrch je zoxidován [3]. (V [23] je zmíněna perezita způsobená Ar). Exogenní bubliny se nemohou vyskytovat v těch objemech odlitku, odkud mají dostatek času uniknout. Pokud však je tato bublina zachycena frontou tuhnutí, může být zdrojem kyslíku pro okolní zbytkovou taveninu. Může tedy

3. TEORETICKÁ ČÁST

způsobit i vyloučení CO bubliny. V těchto případech tedy nelze považovat %Al_{r.k.} v okolí bublin za spolehlivé kritérium určení jejich původu. Kombinace exogenních a endogenních bublin tedy je možná.

Oxidické *exogenní vměstky* se do odlitků dostávají ze strusky, žárovzdorniny, atd. Endogenní vměstky se často vylučují na exogenních [24], potom bývá obtížné určit jejich původ.

Tvar bublin je nejčastěji kulový až elipsoidní, pod povrchem bývají protáhlé. Někdy se kuželovitě rozšiřují od stěn odlitku v kolmém směru na tyto stěny [8].

Do protáhlého tvaru jsou deformovány CO bubliny, vznikající v důsledku reoxidace v tenkostěnných odlitcích s krátkou dobou tuhnutí během růstu kolumnárních krystalů [16]. Bublina nemůže uniknout skrze dendrity a tlačí se před frontou tuhnutí (hladký kulovitý průřez bubliny), přičemž do ní expanduje další CO. Vzniká tak pásmo tzv. plástvových bublin [13]. Dochází-li při pomalejších rychlostech krystalizace ke kašovitému tuhnutí, zůstávají v kovu uzavřeny jen ojedinělé bublinky [13].

U neuklidněných ingotů, při poklesu rychlosti tuhnutí na určitou hodnotu, může být dutina vzniklá expanzí CO částečně vyplněna jen málo segregovanou taveninou z volné tekuté části ingotu [13]. Bude-li bublina vyplňována segregovanou taveninou, vznikne tzv. bublinová vycezenina [13]. Její vznik je v [13] vysvětlován opětovným rozpouštěním vodíku přítomném v CO bublině, která je v klidu. To je však nepravděpodobné. I okolní tavenina by měla být v klidu, její teplota by tedy měla klesat a tím i rozpustnost vodíku. (Právě vodík se za uvedených podmínek bude vylučovat do plynné fáze).

3.2 Některá termodynamická a kinetická fakta spojená s vyloučením CO bublin anebo nekovových vměstků

3.2.1 Vyloučení sloučenin z taveniny oceli do látky v čistém stavu (část A)

Pochod, kterým se v původní fázi vytvářejí zárodky nové fáze, se označuje jako *nukleace*. Nukleaci sloučenin z přesyceného roztoku je možné posoudit dle *celkové změny volné entalpie soustavy* ΔG [J]. Tato je popsána vztahem (4). (Pro nukleaci jednoho zárodka je vztah (4) upraven v [11]).

$$\Delta G = \Delta G_t \cdot \frac{V}{V_m} + \sum_{i=1}^n A_i \cdot \sigma_i \quad (4)$$

ΔG_t – celková změna Gibbsovy energie (tj. termodynamického potenciálu) posuzované reakce [J/mol], V – celkový objem vznikajících zárodků v soustavě [m^3], V_m – molární objem zárodků [m^3/mol], A_i – plocha vytvářejícího se zárodku [m^2], σ_i – mezifázové napětí vznikajícího zárodku, resp. energie jednotky plochy fázového rozhraní daného zárodku [N/m].

Ve vztahu (4) představuje první člen pravé strany (objemová energie) změnu volné entalpie, která doprovází nahrazení původní fáze v objemu „V“ fází novou. Druhý člen (povrchová energie) představuje změnu volné entalpie spojenou se vznikem nových fázových rozhraní. Má-li být vyloučení sloučeniny spojené s fázovou přeměnou možné, musí být celková změna volné entalpie soustavy záporná. Vzhledem k tomu, že hodnota povrchové energie je vždy kladná, musí být záporná hodnota objemové energie. Rozhodující pro tvorbu zárodku pak bude hodnota transformační změny volné entalpie ΔG_t . K této tvorbě tedy může dojít, bude-li uvažovaná reakce termodynamicky pravděpodobná. To znamená, bude-li splněna podmínka (5) [11, 25].

$$\Delta G_t < 0 \quad (5)$$

Záporná hodnota ΔG_t ovšem nezaručuje, že příslušná reakce v daném směru proběhne. Mohou jí zabránit *kinetické odpory* [8, 25]. Např. nedostatečná difúze potenciálních reaktantů příp. přechod látky přes mezifázové rozhraní. S klesající hodnotou ΔG_t však klesá vliv kinetických odporů. V termodynamice pak mají největší význam ty případy, kdy $\Delta G_t > 0$ (reakce je termodynamicky nepravděpodobná). Za takových podmínek je jisté, že se posuzovaná reakce v daném směru neuskuteční. Pro případ termodynamické rovnováhy platí: $\Delta G_t = 0$. Prostřednictvím ΔG_t lze posuzovat termodynamickou pravděpodobnost průběhu chemické reakce u dějů *izobaricko – izotermických*. Tyto podmínky splňuje většina metalurgických pochodů [11, 25].

Vyjděme z obecného zápisu chemické reakce popisující vznik jednoho molu sloučeniny AB.



kde A je příslušný prvek reagující s B, tj. s kyslíkem (příp. se sírou).

3. TEORETICKÁ ČÁST

Změnu volné entalpie, kterou je průběh reakce doprovázen, popisuje *van't Hoffova reakční izoterma* (7) [11]:

$$\Delta G_t = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{AB}}{a_A^{skut} \cdot a_B^{skut}} \quad (7)$$

kde ΔG° je standardní volná entalpie, a_A^{skut} , a_B^{skut} – skutečné aktivity reaktantů reakce (6), a_{AB} – aktivita produktu reakce (6).

Záporná hodnota ΔG_t je označována jako *afinita* chemické reakce [11]. Závislá je především na hodnotě ΔG° (viz vztah (13)). Člen vztahu (7) $a_{AB}/(a_A^{skut} \cdot a_B^{skut})$

je v případě termodynamické rovnováhy označován jako rovnovážná konstanta K_a [11]. Vztahem (8) je demonstrován vliv molárních množství reaktantů A, B na hodnotu K_a . (Výchozí reakcí je $(x)A + (y)B = (xy)AB$).

$$K_a = \frac{(a_{AB})^{xy}}{(a_A)^x \cdot (a_B)^y} \quad (8)$$

Vztah (7) má v případě termodynamické rovnováhy tvar odpovídající vztahu (9):

$$\Delta G_t = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{AB}}{a_A \cdot a_B} = 0; \quad \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{AB}}{a_A \cdot a_B} \quad (9)$$

Po dosazení rovnovážné ΔG° do vztahu (7) lze psát:

$$\Delta G_t = -R \cdot T \cdot \ln \frac{a_A^{skut} \cdot a_B^{skut}}{a_A \cdot a_B} = -R \cdot T \cdot \ln i' \quad (10)^*$$

kde i' je přesycení taveniny. Hodnota $i' > 1$ vyjadřuje překročení rozpustnosti dané sloučeniny. Na přesycení i' je závislá hodnota práce nutná k vytvoření zárodku nové fáze kritické velikosti a rychlost tvorby i růstu zárodků [8].

*) vztah (10) byl převzat ze studijní opory L. Zemčíka (VUT Brno).

Jsou-li reaktanty A, B rozpuštěné látky, lze jejich aktivity v nelegovaných ocelích obecně spojovat se standardním stavem 1% roztoku. Tyto Henryho aktivity $^H a_i$ lze vypočítat dle vztahu (11) [11].

$$^H a_i = f_i \cdot [\%i] = x_p \cdot f'_i \cdot N_i \quad (11)$$

f_i – Henryho aktivní koeficient rozpuštěné látky „ i “ odpovídající její koncentraci vyjádřené hmotnostními procenty [% i], f'_i – Henryho aktivní koeficient rozpuštěné látky „ i “ odpovídající její koncentraci vyjádřené molárním zlomkem N_i , x_p – přepočítávací faktor.

V metalurgii se ve vztahu (11) nejčastěji používají hmotnostní procenta [26]. Tento způsob vyjádření koncentrace byl použit také při výpočtech aktivit prvků v předkládané práci. Tyto aktivity byly využity pro výpočet rovnovážných aktivit kyslíku pro vznik oxidů dle reakcí (14) až (17). (Tomuto vyjádření rovnovážné aktivity kyslíku ze vztahu (9) odpovídá vztah (1)). Aktivní koeficienty f_i byly určovány prostřednictvím vztahu (12). Hodnotou f_i je eliminována případná odchylka od Henryho zákona, která roste s koncentrací přísady. Dle [26] je vztah (11) v praxi používán i při obsazích prvku „ i “ v desítkách procent. Právě v takových případech je ve vztahu (12) žádoucí zpřesnit výpočet využitím interakčních koeficientů vyšších řádů (jsou-li k dispozici). Významnější chyba může být do výpočtu dle vztahu (12) vnesena v důsledku používání celkových, nikoliv rozpuštěných, obsahů prvků „ i “ v kovu. Používání celkových obsahů prvků v rovnici (11) je však v praxi běžné.

$$\log f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j] + \sum_{j=2}^n r_i^j [\%j]^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n r_i^{j,k} [\%j] \cdot [\%k] \quad (12)$$

kde e_i^j představuje interakční součinitel 1. řádu, r_i^j a $r_i^{j,k}$ – interakční součinitele 2. řádu.

Pro jednotlivé reakce, podstatné v metalurgii, je standardní volná entalpie ΔG° tabelována ve tvaru (13). Její záporná hodnota ($-\Delta G^\circ$), je označovaná jako *normální afinita* chemické reakce [11].

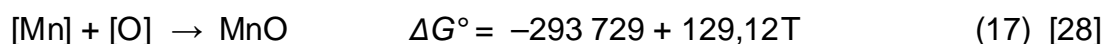
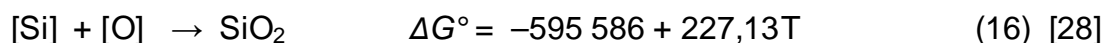
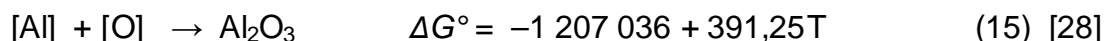
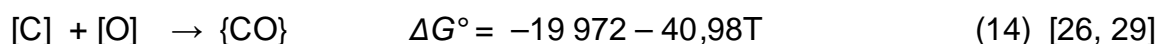
$$\Delta G^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta s_T^\circ \quad , \quad (T = konst.) \quad (13)$$

3. TEORETICKÁ ČÁST

kde ΔH_T° – změna volné entalpie posuzovaného děje [J/mol], Δs_T° – změna volné entropie posuzovaného děje [J/(mol·K)].

Veličiny $\Delta H_T^\circ, \Delta s_T^\circ$ jsou přímo závislé na teplotě a jsou vyjádřitelné v závislosti na molárních tepelných kapacitách za konstantního tlaku C_p – algoritmus viz [11, 24, 27]. V praxi se využívají konstantní tabelované hodnoty $\Delta H_T^\circ, \Delta s_T^\circ$ pro určité teplotní intervaly příslušných reakcí. Chyby, kterých se tímto dopouštíme by měly být u všech tabelovaných reakcí z praktického hlediska zanedbatelné, což potvrzuje výpočet posuzující vznik oxidů MnO a Al_2O_3 v Fe v teplotním intervalu 1250–1600 °C – viz složka „ $\Delta G^\circ-T$ “ na přiloženém CD. Dle [28] jsou mnohem většími chybami zatíženy už hodnoty ΔH_{298}° potřebné pro výpočet ΔG° pomocí C_p .

Teplotní závislosti ΔG° , týkající se oxidů posuzovaných v rámci předkládané práce, jsou:



Pozn.: Veličiny ve vztahu (13) nemusí být ve standardním stavu: $\Delta G = \Delta H_T - T \cdot \Delta s_T$. Tato hodnota změny volné entalpie je ekvivalentní k hodnotě ΔG_t určené dle vztahu (7) [11].

3.2.2.1 Homogenní nukleace

Teoretické vysvětlení spočívá ve spontánním vzniku seskupení atomů (stejného uspořádání jako nové vznikající fáze) v některém náhodném místě taveniny jako důsledek fluktuace. Předpokládáme-li, že spontánně vzniká izotropní seskupení tvaru *koule* o poloměru r v izotropní tavenině, pak je změna volné entalpie spojená s tímto dějem dána vztahem (18) [11]. Dle [30] však tvary zárodků kovů s krychlovou mřížkou odpovídají kulovitým mnohostěnům.

$$\Delta G_{hom} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \frac{\Delta G_t}{V_m} + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad (18)$$

Maximální změna volné entalpie dle vztahu (20) je spojena s tvorbou zárodku kritického poloměru dle (19) [11]. Ten je určen z podmínky pro lokální extrém funkce (18):

$$\frac{\partial \Delta G_{hom}}{\partial r} = 0, \quad r_k = -\frac{2\sigma \cdot V_m}{\Delta G_t} \quad (19)$$

$$\max \Delta G_{hom} = \frac{16\pi \cdot \sigma^3 \cdot V_m^2}{3(-\Delta G_t)^2} \quad (20)$$

Vznikající zárodky o poloměru menším než je za daných podmínek **poloměr kritický**, dále neporostou a v tavenině se rozpustí [31].

Pokud jde o tvorbu **vměstků** je možno očekávat při použití následujících silných dezoxidačních přísad homogenní nukleaci při přesycení: Al ~ 10⁷, Zr ~ 10⁸, Ti ~ 10³. Silný dezoxidační prostředek, např. Al může splnit podmínky homogenní nukleace i při vysokém mezifázovém napětí, protože rozpustnost Al₂O₃ v oceli je mizivá (viz [32]) a *kritické* přesycení je tedy vysoké [8] – *pozn.:* spíše *skutečné* přesycení. (Autoři [8] se v souvislosti s uvedenými údaji chybně odvolávají na [33]). V Fe–Al–O je pro homogenní nukleaci zárodka Al₂O₃ kritické velikosti 0,9 nm nutné přesycení cca 2,5·10⁶ při 1600 °C [33].

3.2.2.2 Heterogenní nukleace na rovinné podložce

Nukleace zřídka probíhá tak, aniž by byla katalyzována stěnami žárovzdorniny nebo cizími nerozpustnými částicemi, kterých tavenina kovu není nikdy zcela prosta. I slabé dezoxidační slitiny obsahují příměsi stabilních oxidů. Jedná se o oxidy prvků jako Ca [8, 34], Mg, Al, Ti apod. [8]. Přesycení nutné pro heterogenní nukleaci je vždy menší [8].

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot f(\Theta) \quad (21)^*$$

$$f(\Theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta) \quad (22)$$

kde $f(\Theta)$ je úhlová funkce úhlu smáčení Θ vznikajícího zárodka.

3. TEORETICKÁ ČÁST

Pro energetickou bariéru nukleace, tj. pro kritický poloměr zárodku r_k , pak platí:

$${}^{max} \Delta G_{het} = {}^{max} \Delta G_{hom} \cdot f(\Theta) \quad (23)$$

${}^{max} \Delta G_{het}$, tedy i r_k , klesají s Θ , tzn. pravděpodobnost nukleace daného zárodku roste se smáčivostí. Při $\Theta = 0^\circ$ se hovoří o multiplikaci krystalů ($\Delta G_{het} = 0$), při $\Theta = 180^\circ$ jde již o homogenní nukleaci.

*) Tvary vztahů (21)–(23) byly převzaty z již zmíněné studijní opory L. Zemčika.

Bubliny v ocelových odlitcích vznikají vždy mechanismem *heterogenní nukleace* [8] – posuzováno v [35]. Zárodky bublin v reálných ocelových odlitcích vznikají na povrchových nerovnostech chladítek, v patách dendritů a nejčastěji ve staženinách, mikrostaženinách a v ředinách. Pak jsou zpravidla protaženy ve směru osy tuhnutí [10]. Množství bublin tedy teoreticky mohou ovlivnit vyšší licí teploty, které jsou v [10] spojovány s vyšší četností výskytu staženin a ředin.

Bubliny též mohou vznikat v pórech žárovzdorniny ve spodních částech odlitku a následně být zachyceny frontou tuhnutí z boku nebo vrchu odlitku. Nukleace bublin ve *válcových dutinách* je rozebrána v [25]. Nejblíže charakteru povrchu ve slévárenství používaných žárovzdornin jsou však *kuželové dutiny*. Právě v dutinách se mohou hromadit molekuly CO (a dalších plynů). Při dosažení určitého počtu molekul vzniká zárodek bubliny. Převýší-li tlak plynu (resp. celkový tlak plynů) v tomto zárodku tlak okolního prostředí, zárodek v *ústí póru** poroste. V průběhu tohoto růstu bubliny se v určitém okamžiku její část utrhne a vyplouvá k hladině taveniny [25, 36, 37]. V okamžiku utržení bubliny je porušena rovnováha mezi silami vztakovou a povrchového napětí – viz [25] (*pozn.*: ostatní složky působící proti vztlaku jsou konstantní (p_{At} , p_{Met} – vztah (26)). Během vyplouvání bubliny se její objem zvětšuje. Je to důsledek snižování metalostatického tlaku a další difúze plynů do bubliny. Poté roste další bublina [35, 36], proces se opakuje, dokud přesycení dostatečně neklesne. Počet takto „aktivních“ mikropórů obvykle roste se smáčivostí povrchu žárovzdorniny roztaveným kovem [11].

*) U kuželovitých (rozevřených) dutin by za předpokladu konstantního mezifázového napětí po celé hloubce póru, byl nejnížší tlak na zakřivený povrch právě v jeho ústí – viz p_σ ve vztahu (26).

3.2.2 Vyloučení sloučenin z taveniny oceli do látky v čistém stavu (část B)

Rozpustnost CO je v ocelové tavenině velmi nepatrná [11, 37]. Případný roztok CO s roztaveným kovem tedy lze považovat za silně zředěný, řídící se Henryho zákonem [24].

Rovnovážný obsah [O] pro vznik CO bublin lze pro daný obsah C určit z empiricky odvozené izotermy Vachera a Hamiltona (24) platící pro $t = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 101\,325 \text{ Pa}$ (převzato z [31]):

$$[\text{C}] \cdot [\text{O}] = 0,0022 \quad (24)$$

Ovšem z teplotní závislosti rovnovážné konstanty uhlíkové reakce (vztah (9)) vyplývá rovnice: $a_{[\text{C}]} \cdot a_{[\text{O}]} = 0,0016$ (pro stanovení ΔG° využity hodnoty [29], $t = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, předpoklad: $a_{\{\text{CO}\}} = 1$).

Hodnoty aktivit kyslíku, naměřené v odlitku při teplotách nad likvidem, jsou v kapitole 5 porovnávány s průběhem přibližných termodynamických rovnováh pro vznik jednotlivých čistých oxidů. Vzniku CO se týká vztah (25). Zatímco aktivita čistého oxidu je rovna jedné, v komplexním oxidickém vměstku je Raultova aktivita každého oxidu menší než jedna [11]. To znamená nižší potřebné aktivity kyslíku pro vznik jednotlivých složek komplexních oxidů oproti čistým látkám.

$${}^H a_{\text{O}} = \frac{a_{\{\text{CO}\}}}{{}^H a_{\text{C}}} \cdot e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{p_{\{\text{CO}\}}}{f_{\text{C}} \cdot [\% \text{C}] \cdot p_{\{\text{CO}\}}^\circ} \cdot e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (25)$$

kde *aktivita oxidu uhelnatého* je [24, 25]: $a_{\{\text{CO}\}} = \frac{p_{\{\text{CO}\}}}{p_{\{\text{CO}\}}^\circ}$

za normálních atmosférických podmínek platí, že parciální tlak CO v bublině, která dosáhla hladiny lázně je $p_{\{\text{CO}\}} \approx 101\,325 \text{ Pa}$ [24]. Také standardní tlak se obvykle volí: $p_{\{\text{CO}\}}^\circ = 101\,325 \text{ Pa}$ [24, 25]. Potom je $a_{\{\text{CO}\}} \approx 1$. ${}^H a_{\text{C}}$ – Henryho aktivita uhlíku, f_{C} – Henryho aktivitní koeficient odpovídající obsahu uhlíku [%C].

Ze vztahu (25) je zřejmé, že rovnovážná aktivita kyslíku pro uhlíkovou reakci je závislá na aktivitě uhlíku v oceli. V systému Fe–C–Si–Mn–Al, při obsazích uvedených

3. TEORETICKÁ ČÁST

prvků odpovídajících nelegovaným ocelím, je aktivita uhlíku významně závislá pouze na obsahu uhlíku a křemíku. To vyplývá z hodnot e^X_C [28]: $e^C_C = 0,14$ ($e^{Si}_C = 0,08$; $e^{Mn}_C = -0,012$; $e^{Al}_C = 0,043$). Je to patrné z grafů v souboru „a(O)rovn.–T, {CO}.xls“ na příloženém CD. Vliv kyslíku ($e^O_C = -0,34$ [28]) se v oceli projeví dominantně pouze v případě jeho vysokého obsahu. Např. v odlitku 1/2 s $[C] = 0,08$ % se vyšší vliv kyslíku na $^H a_C$, oproti vlivu vlastního uhlíku, uplatní až od cca 350 ppm [O] ($f^O_C = 0,973$, $f^C_C = 1,026$ – platí: $f_C = f^C_C \cdot f^O_C$).

Riziko vyloučení bublin se zvyšuje s rostoucí mírou segregace prvků. (Tato závisí na rychlosti tuhnutí příp. na intenzitě proudění kovu během jeho chladnutí a tuhnutí [31]). Kyslík segreguje velmi silně, odmíšení uhlíku je též významné. Vodík a dusík segregují silně, avšak méně oproti kyslíku [8, 38]. Slabě segregujícími prvky jsou křemík [8, 38], dle [38] a většiny autorů citovaných v [8] také mangan a hliník. Výchozí aktivita kyslíku před reoxidací, po dezoxidaci hliníkem, je v nízkouhlíkových ocelích až o 3 řády nižší oproti aktivitě C, Si, Mn. Silněji může oproti kyslíku odměšovat síra [8].

Kromě překročení rozpustnosti je pro vyloučení bubliny nutné zmíněné převýšení tlaku v jejím zárodku oproti odporům prostředí [7, 37]. Dle [39] bublina v póru dokonce roste již při rovnosti těchto tlaků. To však není pravděpodobné. Knüppel [36] uvádí nutnost převýšení tlaku pro růst zárodka resp. bubliny. Vztah (26) je potom podmínkou stability zárodka CO bubliny [25, 36].

$$p_{CO} \geq p_{At} + p_{Met} + p_{\sigma} = p_{At} + h \cdot \rho \cdot g + \frac{2 \sigma}{R_Z} \quad (26)$$

kde p_{At} – tlak plynů nad hladinou taveniny [Pa], p_{Met} – metalostatický tlak [Pa], p_{σ} – tlak mezifázového napětí [Pa], h – hloubka v níž je zárodek bubliny [m], ρ – hustota taveniny [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$], g – tíhové zrychlení [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$], σ – povrchové (mezifázové) napětí na rozhraní tavenina – plyn, tj. povrchová energie [N/m], R_Z – poloměr zárodka bubliny [m].

Pro stabilitu zárodka bubliny v reálném odlitku je nutné ve vztahu (26) místo p_{CO} použít součet $p_{H_2} + p_{N_2} + p_{CO}$ [7, 40]. Podíl plynů v bublině bude odpovídat jejich parciálním tlakům. V případě nedostatečného odvzdušnění dutiny formy v daném místě, resp. omezené prodyšnosti formy, může během zaplňování dutiny formy dojít

k růstu tlaku nad hodnotu p_{At} . Hustota i povrchové napětí budou růst s poklesem teploty. Hodnoty p_{Met} , p_{σ} se tedy budou zvyšovat. Protože teplotní pole v odlitku je heterogenní, měla by hodnota p_{Met} být označena jako průměrná. Kromě p_{Met} je také p_{σ} závislý na chemickém složení taveniny. Povrchové napětí v ocelích značně snižuje síra [11] (nejsilnější tedy bude toto působení v mezidendritické tavenině). V roztaveném Fe je významně povrchově aktivním prvkem kyslík [11].

Elanskij [39] určil podmínku (27) pro vznik CO bubliny v póru dna tavicího agregátu.

$$a_{[O]}^{min} \geq \frac{p_{vn} \cdot [\cos(\varphi + \alpha) - \sin \varphi]}{K \cdot a_{[C]} \cdot \cos(\varphi + \alpha)} \quad (27)$$

kde $p_{vn} = p_{At} + p_{Met} + p_{Str}$, p_{At} , p_{Met} – viz vztah (26), p_{Str} – tlak strusky [Pa], φ – úhel smáčení mezi rovinou dna a vnější stěnou bubliny, α – úhlový interval kolébání bubliny (φ se mění), K – rovnovážná konstanta uhlíkové reakce, $a_{[C]}$ – aktivita uhlíku.

Autoři [38] vypočítali pro uklidněné oceli (s obsahem do 0,35 %C), lité do nekovových forem, minimální obsah CO nutný pro vyloučení makroskopických bublin v oblasti fronty tuhnutí. Jedná se o hodnotu cca 38 ppm CO v daném objemu. Pro výpočet odvodili vztah (28). Jejich teoretické výpočty rovnovážných [%O] odpovídají experimentálním výsledkům autorů [41]. Dle vztahu (28) lze posoudit také množství a složení vměstků vznikajících při tuhnutí odlitků v nekovových formách [38].

$$C_f = C_L - k \cdot C^* \quad (28)$$

kde: C_f je hodnota, o níž se sníží koncentrace příměsi C_m v tavenině na mezifázovém rozhraní v důsledku vzniku nové fáze (odpovídá uvedenému minimu %CO), C_L – obsah příměsi v tavenině během tuhnutí, k – rovnovážný rozdělovací koeficient příměsi, C^* – rovnovážná koncentrace příměsi, kterou lze stanovit z rovnice pro rovnováhu příslušné chemické reakce.

Autoři [38] uvádějí diagram umožňující odečíst kritický obsah kyslíku nutný pro vznik bublin v závislosti na obsazích vodíku, dusíku a rychlosti tuhnutí. Obsah kyslíku

3. TEORETICKÁ ČÁST

nutný pro vznik bublin dle očekávání klesá s rostoucím obsahem H, N a s klesající rychlostí tuhnutí.

Termodynamická stabilita sloučenin v tavenině Fe je daná hodnotou jejich disociačního napětí (p_{O_2}). Jde o rovnovážný tlak plynu v reakci (6) posuzované z hlediska disociace. Termická disociace nastává tehdy, překročí-li disociační napětí daného oxidu parciální tlak kyslíku v atmosféře (tj. 21,2 kPa při $t = 0$ °C, $p_{At} = 0,1$ MPa [24]). Pro FeO je při 1600 °C $p_{O_2} = 8 \cdot 10^{-4}$ Pa. Jde o několik řádů vyšší hodnotu než mají oxidy Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , CO [24]. Termická disociace výše uvedených oxidů za podmínek výroby a odlévání nelegované oceli pak velmi pravděpodobně nepřípadá v úvahu.

Z oxidů železa je v roztavené oceli stabilní pouze FeO [26]. Pod teplotou 570 °C dochází k jeho rozkladu: $4(FeO)_s \rightarrow (Fe_3O_4)_s + Fe_s$ [11].

Přechod zárodku o rozměru řádově v nm ke vměstku řádově v μm , je dán difúzí [O] a dezoxidační přísady [Me] [8]. Další růst takové částice je možný pouze koalescencí anebo koagulací. V obou případech se tak děje srážkami způsobenými pohybem lázně nebo rozdílnými rychlostmi vyplouvajících částic. Značný význam mají i povrchové vlastnosti vměstků. V [8] jsou uvedeny vztahy (29) a (30) pro změnu volné entalpie při spojování částic oběma uvedenými způsoby (autoři [8] odkazují na [33], kde však vztahy (29) a (30) uvedeny nejsou).

$$\Delta G_{koal.} = \sigma_{o,v} (Sp_2 - Sp_1) = \sigma_{o,v} \Delta Sp \quad (29)$$

$$\Delta G_{koag.} = (\sigma_{o,v} - \sigma_{v,v}) \Delta Sp \quad (30)$$

kde $\sigma_{o,v}$, $\sigma_{v,v}$ – mezifázové napětí mezi ocelí a vměstky a mezi spojujícími se vměstky, ΔSp – rozdíl mezi vzniklým povrchem Sp_2 a součtem původních povrchů Sp_1 . Je-li $\Delta Sp = konst.$, vyplývá ze vztahů (29) a (30) skutečnost, že se podmínky pro spojování vměstků zlepšují s rostoucím $\sigma_{o,v}$.

V oceli obsahující 0,2 %C byly zjištěny shluky produktů dezoxidace hliníkem o velikosti až 500 μm . Tvořeny byly většinou vměstky menšími než 10 μm . Taveno a dezoxidováno pod argonem [42]. Autoři [43] zmiňují shluky produktů dezoxidace

hliníkem o velikosti až 3000 μm . Majewski [44] konstatuje, že nejsou uspokojivě popsány faktory ovlivňující proces tvorby shluků. Vznik aglomerací vměstků je teoretickým i praktickým problémem u nelegovaných (i legovaných) ocelí [44].

S rostoucím počtem oxidů klesá jejich velikost (deoxidováno Al) [45].

Zda vměstek vznikl v tavenině při teplotách vyšších než je teplota likvidu (tj. podíl tekuté fáze $g_l = 1$, podíl tuhé fáze $g_s = 0$) nebo až v tuhnoucí oceli ($g_l < 1$), je možno odhadnout dle vztahu (31) [46]. Je nutné znát aktivity reaktantů, volnou entalpii tvorby*, rozdělovací koeficienty prvků mezi pevnou a kapalnou fází $k^{(i)}$ a teploty likvidu T_l a solidu T_s příslušné oceli. Vztah (31) je upraven pro možnost použití pro komplexní nekovový vměstek, který vzniká dle reakce (32).

$$1 - g_s = g_l = \frac{\exp\left\{\frac{\Delta G_{\prod_{i=1}^{i=n} Z_{V_i}^{(i)}}}{R \cdot [T_l - (T_l - T_s) \cdot g_s]}\right\} \left\{\sum_{i=1}^{i=n} v_i [k^{(i)} - 1]\right\}^{-1}}{\prod_{i=1}^{i=n} [a_i^{(i)}]^{v_i}} \quad (31)$$

*) Volná entalpie ΔG , uvedená ve vztahu (31) autory [46], je ve skutečnosti *standardní* volnou entalpií ΔG° .

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i Z_i^{(i)} = \prod_{i=1}^{i=n} Z_{V_i}^{(i)} \quad (32)$$

kde $Z_i^{(i)}$ jsou jednotlivé chemické sloučeniny a v_i jsou jejich stechiometrické koeficienty [46].

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.2.3 Kyslík a síra v železe – termodynamická fakta

3.2.3.1 Kyslík

Fe–O

Aktivita kyslíku se při dané teplotě taveniny zvyšuje s jeho rostoucím parciálním tlakem v atmosféře nebo roste s teplotou za jeho konstantního parciálního tlaku. V roztaveném Fe se rozpustnost kyslíku řídí do určité koncentrace [O] Henryho zákonem. S využitím $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,20$ [28, 47] se jedná o hodnotu 0,030 % [O], při použití $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,1$ [7] je to 0,040 % [O] (viz soubor „Rozpustnost O.xls“ na přiloženém CD). Po dosažení maximální hodnoty [%O] v daných podmínkách nastává tvorba FeO (wüstit) dle reakce (33) [24].



Rozpustnost kyslíku v železe byla dle [50] stanovena Fischerem a Schumacherem* metodou levitačního tavení pro 1508–1850 °C: $\log [\text{O}] = (-6629 / T + 2,93)$.

Dle Turgogana [7] byla nejspíše provedena měření autorů [48, 49]. Jejich výsledky reprezentuje vztah pro 1530–1960 °C: $\log [\text{O}] = (-6380 / T + 2,765)$. Rozpustnost kyslíku pro $t = 1600$ °C je dle první citované empirické rovnice 0,2512 % [O]. Potom je $h_{\text{aO}} = f_{\text{O}} \cdot [\text{O}] = 0,224$, což přibližně odpovídá hodnotě naměřené sondou s tuhým elektrolytem [51]: $h_{\text{aO}} = 0,2185$. Vydeme-li ze vztahu (9) a zmiňované závislosti $\Delta G^{\circ} = -109\,710 + 45,89T$ [17], je pro tuto teplotu $h_{\text{aO}} = 0,2176$.

S tuhým železem tvoří kyslík tuhý roztok. Dle výsledků Samarina uvedených v [11] je jeho rozpustnost při cca 920 °C v Fe(γ) ~ 10 ppm oproti ~ 300 ppm v Fe(α). Při chladnutí odlitku tedy nejsou potíže s precipitací při fázové přeměně $\gamma \rightarrow \alpha$.

*) Autor [50] neuvedl citaci práce Fischera a Schumachera.

Fe–X–O (X = Al, C, Si, Mn, S)

Vliv uvedených prvků na aktivitu kyslíku je patrný z interakčních koeficientů prvního řádu (pro 1600 °C). Všechny uvedené prvky snižují aktivitu kyslíku. Hodnoty koeficientů se často liší dle různých autorů: $e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -1,15$ [28]; $e_{\text{O}}^{\text{C}} = -0,29^*$ [8]; $e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -0,1$ [28] a $e_{\text{O}}^{\text{Mn}} = -0,009$ (do 1 %Mn) [28]. Síra má na aktivitu kyslíku negativní vliv: $e_{\text{O}}^{\text{S}} = -0,22$ [28]. Při teplotách nad likvidem je tento vliv, v důsledku nízkých obsahů síry v oceli, zanedbatelný oproti ostatním uvedeným prvkům.

*) zjištěny také tyto hodnoty e^C_O : $-0,13$ [7], $-0,41$ [11] (bez udání teploty); $-0,45$ [28] – použito v předkládané práci. Turgdogan [7] dále uvádí tyto několikanásobně odlišné hodnoty: $e^{Al}_O = -3,9$; $e^{Mn}_O = -0,021$ (koncentrační interval platnosti neuveden).

Při orientačním posouzení dezoxidační schopnosti uvedených prvků lze vyjít pouze z teplotních závislostí ΔG° příslušných reakcí. Dle těchto závislostí uvedených u reakcí (14) až (17) je při $1600\text{ }^\circ\text{C}$ pořadí od nejsilnějšího po nejslabší prvek následující: Al, Si, C a Mn.

Význam uvažování aktivit prvků při určování jejich dezoxidační účinnosti pak lze demonstrovat následujícím příkladem. Je-li $^H_{aC} = ^H_{aSi} = 0,224$ (při $1600\text{ }^\circ\text{C}$), má větší dezoxidační schopnost uhlík, je-li společná aktivita o tisícínu menší, je tomu naopak. Uvedené vyplývá z hodnot rovnovážných aktivit kyslíku pro vznik CO a SiO₂.

Koncentrace (aktivity) prvků jsou podstatné i v případě určování dezoxidační účinnosti jednoho prvku. Dezoxidační křivky jsou totiž nelineární, což vyplývá už z rovnice (12). Pro ilustraci dle grafu v [8] – teplota neuvedena – dosahuje hliník v Fe–O–Al maximální dezoxidační schopnosti při cca 0,5–0,6 % [Al] (dle textu v [8] jde o 0,1–0,2 % Al). V oceli však Mn a Si posunují minimum křivky rozpustnosti kyslíku na 0,03–0,05 % [Al] [8].

Dezoxidační schopnost prvků bývá posuzována dle rovnovážných konstant. Hodnota dané rovnovážné konstanty K bývá stanovována teoreticky i měřením aktivity kyslíku v jednotlivých systémech [52].

3.2.3.2 Síra

Fe–S

Roztok síry v roztaveném Fe vykazuje větší negativní odchylku od Henryho zákona oproti kyslíku, $e^S_S = -0,028$ [28]. Rozpustnost síry v roztaveném železe lze posoudit na základě reakce (34).



Síra v tekutém železe vykazuje úplnou mísitelnost s rozpouštědlem Fe [53]. Pro teplotu tavení železa je pro běžné obsahy síry v oceli vznik čisté látky FeS z termodynamického hlediska nemožný ($\Delta G_t \gg 0$ – viz „Tvorba FeS, MnS.xls“ na příloženém CD). Z [54] vyplývají rozpustnosti síry nejméně 0,18 % v Fe(δ) a 0,05 % v Fe(γ) – v obou případech při $1365\text{ }^\circ\text{C}$. Dle [55] jsou v ocelích bez Mn typická eutektika Fe + FeS, vytvářející souvislé blanky na hranicích primárních zrn. K jejich

3. TEORETICKÁ ČÁST

vyloučení tedy dochází v závěru tuhnutí. To znamená po dostatečném zvýšení aktivity síry a poklesu teploty. Z termodynamického hlediska, při běžných obsazích síry v oceli, nemůže pokles teploty (bez vzrůstu aktivity S) způsobit vznik čisté látky FeS (viz „Tvorba FeS, MnS.xls“ na přiloženém CD).

Fe–X–S (X = O, Mn, C, Si, Al)

V ternárních systémech má na aktivitu síry největší absolutní vliv kyslík. Tento ji snižuje: při 1600 °C je $e^O_S = -0,44$ (platnost do ~ 0,1 %O) [28]. Dle [56, 57] byla při pochodech pánvové metalurgie stanovena rovnice pro dosažitelné obsahy síry v oceli: $\%S = 30 \cdot a_{[O]}$. V současných ocelích na odlitky jsou běžně dosahovány obsahy síry pod 0,03 % [26]. Aktivitu síry snižuje také mangan, $e^{Mn}_S = -0,021$ [28]. V důsledku jeho dostatečné afinity k síře dochází k tvorbě stabilního MnS. V nelegovaných ocelích je pro vznik čisté látky MnS nezbytné zvýšení aktivity síry a manganu během tuhnutí. Aktivitu síry, v systému Fe–X–S při 1600 °C, zvyšují dle [7, 28] ostatní posuzované prvky následovně: C [$e^C_S = 0,110$], Si [$e^{Si}_S = 0,063$], Al [$e^{Al}_S = 0,035$]. V ocelích, vzhledem k obsahům uvedených prvků, nejvýznamněji zvyšují aktivitu síry uhlík a křemík.

Sloučeniny síry s Ca, Mg a kovy vzácných zemin mohou vznikat již nad teplotou likvidu oceli [28].

Pozn.: V rámci experimentů popsaných v kap. 5 byly analyzovány sulfidy s různými podíly Mn a Fe. Čistá fáze MnS ani FeS nebyla prokázána.

3.4 Základní typy vměstků dle Simsovy klasifikace [5] (58) doplněné Bůžkem [6]; vliv kyslíku, příp. síry

Hodnoty [%O] jsou dle [60] obtížně měřitelné, proto jsou u ocelářských pochodů počítány pomocí vztahu (10) (tj. ze známé aktivity kyslíku $^H a_O$ a přibližné hodnoty aktivitního koeficientu).

Typ I, Ib

Jedná se o kulovité sulfidy, oxisulfidy nebo oxidy. Oxisulfidy [6] mají často kyslíčnickové jádro (komplexní oxidy dezoxidovadel, ale i jiných prvků) a siričkovou slupku MnS anebo [26] FeS.

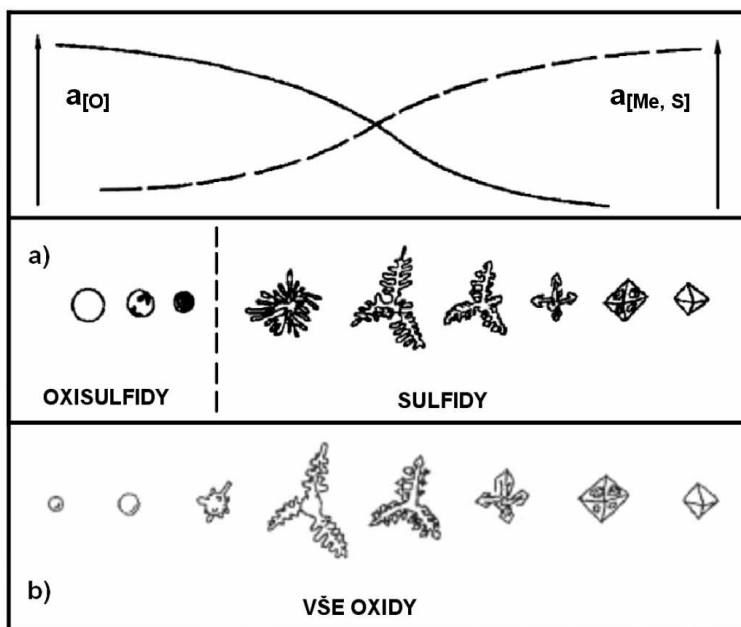
Rozložení vměstků typu I se na výbrusu jeví jako náhodné, vždy jsou však vyloučeny v mezidendritických prostorech [60].

Výlučně oxisulfidy typu I vznikají při nejvyšších aktivitách kyslíku v lázni. Vedle

oxidů typu I vznikají též sulfidy typu I. Důvodem je zřejmě pokles aktivity kyslíku v daném mikroobjemu v důsledku vzniku oxidů v okolí. S poklesem aktivity kyslíku jsou postupně nahrazovány vměstky typu II. Výhradně vměstky typu I se mohou vyskytovat i při relativně nízké aktivitě kyslíku 19,3 ppm při teplotě likvidu [1].

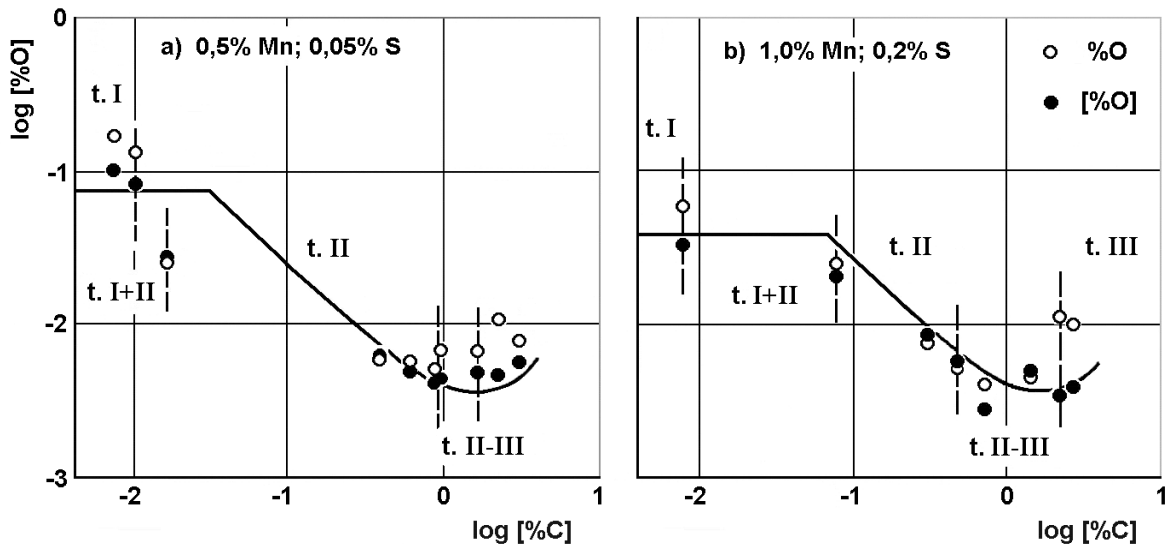
Z obrázku 2 je patrná souvislost vyloučených typů vměstků na aktivitě kyslíku. Obr. 2 nebyl vytvořen na základě naměřených hodnot $^H a_{\text{O}}$ (nebo [%O]). Obr. 2b [61] popisuje možnou variantu vývoje oxidů. Dle [61] se dle obr. 2b vylučují oxidy Al, Si, Mn. Například v [62] však byly zjištěny i zcela jiné formy oxidů hliníku.

V systému Fe–Mn–O–S byl prokázán u taveb s 0,05 a 0,2 %S stabilizační vliv obsahu síry na výskyt oxisulfidů typu I z hlediska aktivity kyslíku (tzn. při 0,2 %S se typ I vyskytuje při nižších aktivitách kyslíku oproti 0,05 %S) [63]. Toto působení síry (a manganu) v systému Fe–C–Mn–S–O je patrné z obr. 3. Dle [4] obdobně působí Mn, C, Si v taveninách dezoxidovaných Al (*autoři se odvolávají na práci [63], která však popisuje systémy bez Al*). Na obrázku 3b [63] je vyznačen vznik prvních sulfidů typu II (vedle vměstků typu I) již od 320 ppm [O] (0,01 %C). To není v souladu s autory [64]. Ti uvádějí v obdobné oceli vznik prvních sulfidů typu II (vedle typu I) až od 190 ppm O_{CELK} (ocel: 0,01 %C; 0,7 %Mn; 0,2 %S; 40 ppm Al_{KOV}).



Obr. 2 Schematické závislosti morfologie vměstků na aktivitě kyslíku a dezoxidačního prvku Me , v obr. 2a pak na aktivitě síry.

3. TEORETICKÁ ČÁST



Obr. 3 Typy sulfidů jako funkce [%O], %C při nižších a vyšších obsazích Mn, S [63]

Naopak jemné kulovité vměstky typu Ib (oxisulfidy [9]) – vznikají dle [6] pouze v dokonale dezoxidované oceli. Jedná se o oceli dezoxidované dostatečným množstvím KVZ (Ce + La; Ce) [65] nebo Ca [52]. Za těchto podmínek bývá aktivita síry velmi nízká. Nejnižší hodnoty dle [52] jsou 0,002 až 0,004 %S.

Při dezoxidaci pomocí Ce byla určena jako základní fáze Ce_xS_y . Z ní zřejmě precipitovaly oxisulfidy nebo oxidy, které se nepodařilo blíže určit [55]. V praxi se nejčastěji vyskytují sulfidy typu Ib na bázi Ca, S, O, (Al, Mn, Si). Dle [9] je rozložení obdobné jako u typu I.

Typ II (Ib)

Typické prostorové tvary vměstků typu II jsou patrné z obr. 2 (rozvětvený sulfid a dendritický sulfid a oxid). Na tvorbě sulfidů typu II se v nelegovaných nízkouhlíkových ocelích podílí mangan a železo. Může vznikat též eutektikum FeS.MnS. Tyto sulfidy tvoří řetízky [6] nebo filmy [60] na hranicích primárních zrn [6] v oblastech poslední ztuhlé mezidendritické taveniny.

Jako typ II.b Bůžek [6] označil řetízky drobných vměstků (jehličky) či eutektikum na hranicích zrn vzniklé při dezoxidaci titanem – Ti_2S (při použití tantalu karbidy TaC).

Luniov [66] označuje vměstky typu II, v oceli dezoxidované Al + Ti, za oxisulfidy. Sulfidy typu II mohou nukleovat na oxidech. V ocelích na odlitky [26] může jít o oxidy Al_2O_3 , kterými jsou tyto sulfidy často doprovázeny.

Na výše uvedeném obrázku 3b se vyskytují výhradně sulfidy typu II již od 200 ppm [O] (0,08 %C). To opět není v souladu se zjištěním autorů [64]. Ti zjistily hranici 110 ppm O_{CELK} . Stejná hodnota byla potvrzena u třech ocelí se složením: 0,07–0,12 %C; 0,8–1 %Mn; 0,2 %S, 60–110 ppm Al_{KOV} .

Typ III (IIIb)

Jako typ III jsou označovány kompaktní vměstky (hranaté nebo se zaoblenými hranami) – viz obr. 2 (*úplně vpravo*). Vměstky typu III mohou být oxidické (oxisulfidické – sulfidy na povrchu oxidu, příp. oxidy na povrchu sulfidu) i sulfidické.

Vznik vměstků typu III je spojen s nejnižšími aktivitami kyslíku. Výhradně oxidy typu III se zaoblenými hranami se mohou vyskytovat i při aktivitách kyslíku nad 20 ppm při teplotě likvidu [1] (21,4 ppm). V oceli dezoxidované hliníkem mohou vznikat sulfidy MnS s jádrem Al_2O_3 [6, 65] (obě fáze typu III). Autoři [67] uvádějí, že pro vznik MnS typu III je nutná určitá minimální hranice aktivity síry. Vyjadřují ji prostřednictvím aktivního koeficientu: $\log f_S \approx \log f_S^C + \log f_S^{Si} \approx 0,3$; $Al < 0,005 \%$. Avšak např. autoři [64] uvádí výskyt sulfidů MnS typu III i při hodnotě $\log f_S$ cca 0,12.

Jako typ IIIb označil Bůžek [6] hranaté sulfidy Zr_3S_4 vyloučené při dezoxidaci SiZr ($Zr_{r.k.} > 0,1 \%$). Dále též sulfidy CeS_{1+x} vzniklé při dezoxidaci nadkritickým množstvím Ce.

Typ IV

Jedná se o shluky oxidů a sulfidů. Dle [60] jde o dendritické nebo kostrovité vměstky vyloučené v oblastech posledně tuhnoucí taveniny. Typ IV byl zjištěn při dezoxidaci nadměrným množstvím směsného kovu (KVZ) [58]. Pozorován byl též v ocelích s vysokým obsahem vápníku [26]. Zejména pak u ocelí s cca 0,40 %C a vysokým obsahem Al. Aktivita kyslíku je tedy z uvedených typů vměstků nejnižší – *pozn.:* „dle [55] je nutný cca 3,5 násobek obsahu KVZ pro dosažení typu IV oproti I. b (při $Al_{r.k.} > 0,02 \%$)“. Velmi nízká bude i aktivita \underline{S} .

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.5 Vlivy Mn, C, Si, Al na tvorbu nekovových vměstků v nelegovaných ocelích při dezoxidaci, příp. i reoxidaci.

Mnoho autorů uvádí koncentrační rozmezí prvků, kterým odpovídá převažující výskyt daného typu vměstků. V praktických podmínkách výroby oceli, zejména uhlíkových a nízkolegovaných ocelí, spolu však **koexistují** tyto vměstky [8]: komplexní oxidy typu I, oxidy Al_2O_3 a sulfidy typu II a III. Podíly těchto vměstků v oceli jsou při daném obsahu C určeny obsahem Al resp. aktivitou kyslíku. Tyto podíly se mění s tloušťkou stěny odlitku [8]. Koexistence vměstků souvisí s různými místními podmínkami v odlitku během jejich tvorby. Např. v [4] byly zjištěny na rovině vzorku bez dutin sulfidy MnS typu II, shluky oxidů Al typu III a oxisulfidy typu I. Na protější straně vzorku s dutinami převažovaly oxisulfidy typu I nad oxidy typu III a sulfidy zde byly často vyloučeny na oxidech Al.

V této kapitole jsou uváděny zejména informace týkající se výskytu vměstků typických pro vysoké aktivity kyslíku (oxidy typu I). Většina poznatků je získána z prací Steinmetze a Lindenberga. Tito autoři zohlednily vliv aktivity kyslíku výzkumem v taveninách bez konvekčního proudění pod atmosférou Ar a v nechráněných, indukčně míchaných taveninách. Pro hodnocení vměstků v indukčně míchaných taveninách byly odebírány vzorky z pece. Experimentální zařízení pro taveniny bez konvekčního proudění je popsáno v [68]. Do taveniny byla vertikálně ponořena korundová trubička o světlosti 6 mm. Do ní byla vsazena feroslitina se zkoumaným prvkem. Po rozpuštění prvku byl kov ochlazen. Vzorek z trubičky pak byl podélně analyzován. (*Označení „analyzovaná hloubka“ na níže uvedeném obrázku 5 je tedy vzdálenost analyzovaného místa od hladiny kovu*). Uvedení autoři vycházeli též z prostorových snímků vměstků.

3.5.1 Vliv manganu

3.5.1.1 Fe–Mn–S–O (Al) (obsah S neuveden) [60]

a) Taveniny bez konvekce

V zónách o nižší aktivitě Mn a vyšší aktivitě O se vyskytovaly oxisulfidy typu I s primárně vyloučenými oxidy (0,02 %Mn). Při rostoucím obsahu Mn se vylučovaly tuhé oxidy Mn bez vrstev sulfidů (0,03 %Mn) a hrubší kulovité oxisulfidy. V těchto ubývalo stále více oxidů na úkor sulfidů (0,06–0,8 %Mn). Při eutektickém tuhnutí oxisulfidu (0,8 %Mn) převzal v primárním vylučování vedení sulfid (1,2–2,5 %

Mn). Pochod byl spojen s vyloučením jemných, s rostoucím obsahem Mn, homogenně působících řetězků sulfidů odpovídajících typu II.

b) Indukčně míchané taveniny

Ihned po přidání 0,5 %Mn se vytvářely jemné sulfidické řetězky a oxisulfidy s primárně vyloučenými sulfidy. Po 5 min míchání, při 0,34 %Mn (< 0,003 %Al) – *důsledek reoxidace*, byly nalezeny ještě hrubší oxisulfidy s jemnou strukturou, ale i menší oxisulfidy s primárně vyloučenými oxidy. Po přidavku Mn, tj. při 1 %Mn, se tvořily oxidické dendrity bez podstatných ložisek nebo navrstvení síry. Sulfidické fáze byly rozloženy před oxidickými dendrity nebo v jemných řetězcích a lamelách. Po 5 min při 0,33 % Mn se opět tvořily oxisulfidy s primární sulfidickou fází.

3.5.2 Vliv křemíku

a) Taveniny bez konvekce (0,56 %Mn; 0,036 %S) [67]

Při velmi nízkých obsazích Si je v sulfidech nízký obsah (Fe, Mn) oxidů. Tyto oxidy jsou s rostoucím obsahem Si (0,1 %Si) nahrazovány (Fe, Mn) – křemičitany. Sulfidy (Mn, Fe) se již nevyskytují v centru, ale jen v okrajových zónách kulovitých oxisulfidů. S dále rostoucím obsahem Si (0,15 %Si) jsou (Fe, Mn) křemičitany postupně nahrazovány fázemi SiO₂. Vměstky i po této transformaci na SiO₂ zůstávají kulovité. Kolem oxidických vměstků se tvoří tenký film (Mn, Fe) – sulfidů. V tomto stadiu (od cca 0,2 %Si) se již vylučují také sulfidy typu II bez oxidických podílů.

b) Indukčně míchané taveniny [68]

S rostoucím obsahem Si (< 0,01 %Si a 0,53 %Mn) narůstal ve zmenšujících se oxisulfidech podíl fází s vysokým obsahem SiO₂. Tomu odpovídal pokles obsahu Mn v těchto oxisulfidech. Při 0,05 %Si (0,49 %Mn) byly zjištěny hrubší kulovité vměstky, na jejichž povrchu byly vyloučeny cristobalitové růžice. V okolí těchto vměstků se vyskytovaly jemnější, již homogenně se jevící, kulovité vměstky tvořené téměř 100 %SiO₂. Při 0,52 %Si (0,65 %Mn) byly místo růžic zjištěny cristobalitové obálky.

3.5.3 Vliv uhlíku

Autoři [63] uvádějí od 0,01 %C (0,5 %Mn; 0,05 %S) počátek výskytu sulfidů typu II vedle přítomných vměstků typu I (viz obr. 3 výše). Autoři [69] však uvádějí výhradní výskyt vměstků typu I ještě při 0,9 %C (0,6–1,2 %Mn, ? %S). V jiné tabuli autorů [69]

3. TEORETICKÁ ČÁST

se výhradně sulfidy typu II vyloučily již při 0,4 %C. Obsah $Al_{r,k}$ byl vždy roven nule. Aktivity (obsahy) kyslíku v oceli autoři [69] neuvádějí. Lze však předpokládat významný vliv aktivity kyslíku na uvedený téměř dvou řádový rozdíl, mezi autory [63] a [69], v obsahu C zjištěném při výhradním výskytu vměstků typu I.

3.5.3.1 Působení uhlíku na tvorbu oxisulfidických vměstků

Uhlík, na rozdíl od Mn, Si, Al, netvoří tuhé oxidy ani sulfidy. Typy vyloučených vměstků však ovlivňuje následujícím působením. S rostoucím obsahem C klesá aktivita O , roste aktivita S a klesá teplota likvidu i solidu. Sulfidy se pak vylučují dříve v průběhu tuhnutí, tzn. ve větších mezidendritických prostorách. Místní koncentrace Mn a S potřebné pro jejich tvorbu budou pravděpodobně klesat. Snižovat se pravděpodobně budou i difúzní toky a rychlost růstu vměstků [62]. Ubývá tak anizotropie růstu sulfidů a klesá jejich velikost [62, 67]. V důsledku schopnosti uhlíku vázat kyslík, je potlačeno vylučování oxisulfidů a v pozdním stadiu tuhnutí vznikají sulfidy o vyšší aktivitě MnS [67]. *Pozn.:* V okolí bubliny nalezené cca 2 mm od dna odlitku 5/1 (viz obr. 4) byly zjištěny heterogenní oxidy typu I o průměru do cca 10 μm . A to již od cca 90 μm od stěny bubliny. Oxidy byly kvalitativně shodné s oxidy v místě měření aktivity kyslíku cca 5 cm nad dnem odlitku. (Bublina neměla lesklý povrch, avšak spojení s povrchem odlitku nebylo zjištěno). V příloze 2 je na obr. 4 uveden heterogenní oxid typu I o průměru cca 11 μm s patrnou vzdáleností cca 50 μm od okraje bubliny pravděpodobně vzniklé v oblasti jejího nálezu. (Spojení s povrchem této bubliny nebylo prověřeno).

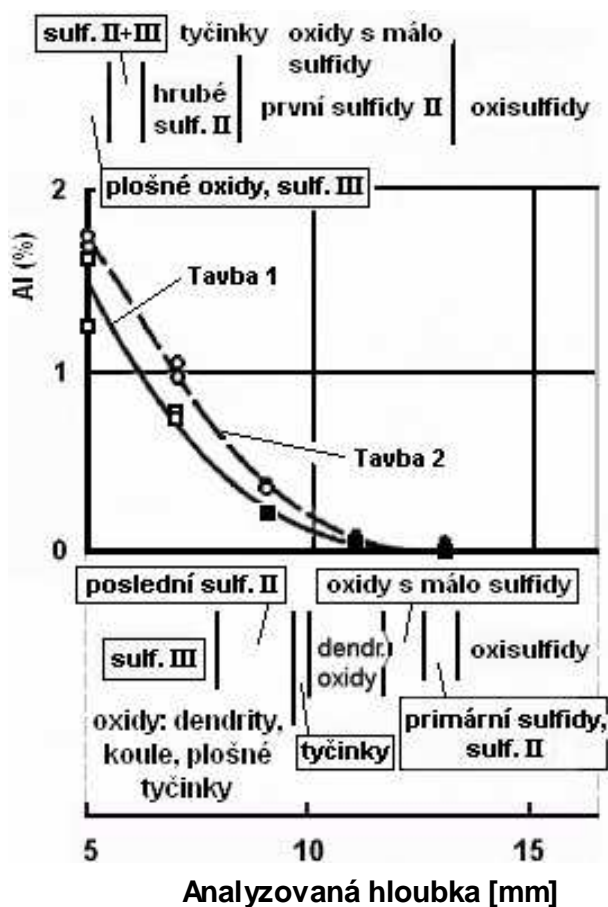


Obr. 4 Bublina u dna odlitku 5/1

3.5.4 Vliv hliníku

V kap. 3.4 byla uvedena složení kovu včetně [%Al] ve spojení s výskytem vměstků typu I a II.

Autory [65] byla dezoxidována ocel 422650 v 8 kg zásadité indukční peci. Vzorky byly odebírány z odlitků (šamotové formy). Provedeny byly dvě série taveb – zkoumané rozmezí 0 – 0,26 %Al_{r.k.}. V první sérii, s předběžnou dezoxidací Mn a Si, byl zjištěn typ I pouze při stopových množstvích Al_{r.k.}. Při 0,005 %Al_{r.k.} se již vyskytovaly pouze sulfidy typu II. Také u taveb druhé série, tj. bez předběžné dezoxidace, se při 0,005 %Al_{r.k.} vyloučily jen sulfidy typu II. Autoři [70] uvádějí při 0,09 %C výskyt vměstků typu I ještě při 0,008 %Al_{r.k.}. Dle [69] se při 0 %C vměstky typu I vyskytovaly do cca 0,01 %Al_{r.k.}. Od 0,1 do 0,9 %C pouze při Al_{r.k.} = 0 %. Nejblíže vyšším uváděným obsahem je cca 0,002 %Al_{r.k.}. (Tedy se nad 0,1 %C vyskytovaly výhradně sulfidy typu II).



Obr. 5 Typy vměstků v závislosti na %Al („tyčinky“ jsou pravděpodobně oxidické)

a) Taveniny bez konvekce

Autoři [61] popsaly výskyt vměstků při různých obsazích Al u tavy 1 s nízkou aktivitou kyslíku a u tavy 2 s vysokou aktivitou kyslíku před dezoxidací (hodnoty neuvedeny) – viz obr. 5. V obou taveninách před přidáním Al: 0,01–0,06 %O a 0,01–0,04 %S; *obsahy C, Si neuvedeny*. Kulovité oxisulfidy s proměnlivými podíly Fe, Mn, Si byly zjištěny pouze při obsazích Al nižších než 0,005 %. (*Pozn.: U tavy s vyšší aktivitou kyslíku před dezoxidací by se měly oxisulfidy typu I vyskytovat do vyšších obsahů Al v kovu*). S rostoucím obsahem Al v kovu byly uvedené prvky postupně nahrazovány hliníkem. Schopnost oxisulfidů absorbovat síru klesala, na hranicích zrn se začaly vylučovat jemné sulfidy.

Steinmetz [71] reoxidoval taveninu {0,06 %C; 0,02 %Si; 0,32 %Mn; 0,012 %S; 0,062 %Al; 0,002 %O}. Nejdále od zdroje přiváděného kyslíku, při 0,048–0,052 %Al, byly zjištěny korálovité jednotky a kompaktní formy oxidů Al. S rostoucí aktivitou

3. TEORETICKÁ ČÁST

kyslíku, tj. při 0,030–0,048 %[Al], byly nalezeny dendrity oxidů hliníku.

Při 0,002–0,03 %[Al] se vyskytovaly tyčinky s patrnými zbytky dendritických os. Tyto rostly na kompaktních oxidech i mimo ně. Vedle tyčinek se zde vylučovaly i paprskovité oxidy Al (bez pozůstatků sekundárních dendritických os) s patrnými zbytky kompaktního zárodku. Při $\leq 0,002$ %[Al] byly zjištěny destičkovité oxidy s ještě patrným dendritickým původem. Tyto obsahovaly již Mn (*zřejmě nízký obsah – autory uveden v závorce*). Při 0 %[Al] se vyskytovaly kulovité oxidy a oxisulfidy Mn, Fe, Si (Al).

b) Indukčně míchané taveniny

b1) Typy vyloučených vměstků odpovídaly vměstkům z výše uvedených tavenin bez konvekce [61]. V [67] se sulfidy typu II vylučovaly do 4,2 %Al. Od 5,8 do 16,4 %Al byly zjištěny jen kulovité fáze. Tyto v oxidické mřížce obsahovaly jemně rozložené sulfidy. Jednalo se o Mn, Al – oxisulfidy (*pozn.: Mn mohl být vázán jen na S*). Sulfidy typu II zde již potvrzeny nebyly. Kvůli extrémně vysokým obsahům Al (\rightarrow minimum [%O] na rovnovážné křivce) stoupl obsah kyslíku v kovu natolik, že se začali znovu vylučovat nepravidelně rozložené kulovité oxisulfidy blízké typu I.

b2) Fe–50 %Ni (kapacita pece 170 kg) [45]

Pozn.: Nikl má nižší afinitu ke kyslíku než Fe, nebude v uvedené tavenině oxidovat. (Pro zjištění vlivu 50 %Ni na aktivitu kyslíku není v [28] uvedena ani hodnota „ e_{Ni}^{NiO} “).

Před přidáním Al: $H_{aO} = 1000\text{--}1500$ ppm. Tehdy byly zjištěny velké kulovité vměstky FeO. Po přidání 0,3 %Al došlo za 30 sekund k poklesu aktivity kyslíku z více než 1000 ppm na méně než 5 ppm. Poté probíhala reoxidace indukčně míchaného kovu až do poslední sledované 12. minuty. Další hodnoty aktivit (i obsahy Al) si v textu a grafu odporují. Nejvyšší uváděná aktivita \underline{Q} činí cca 100 ppm ve 12. minutě.

Do jedné sekundy po přidání Al se transformovaly oxidy FeO většinou na Al_2O_3 , případně na $FeO \cdot Al_2O_3$. K redukci zbytků FeO došlo během několika sekund. Tvar oxidů zůstal kulovitý, oxidy se začaly shlukovat. Ve 20. sekundě byl zjištěn dendritický růst Al_2O_3 . Kulovité částice a dendritické větve se postupně spojily (u oxidů s vysokou teplotou tavení připadá v úvahu jejich sintrace *objemovou difúzí* [72], nikoliv slnutí uváděné autory [45]). Vznikaly tak velké vzájemně propojené shluky zjištěné od 2. do 12. minuty. Zbylé částice Al_2O_3 , tvořené spojenými dendritickými větvemi a kulovitými oxidy, byly rozptýleny v tavenině.

Maximální přesycení taveniny vůči vzniku korundu bylo zjištěno mezi 5. a 6. minutou: ($K_{Al_2O_3}^{Skut} / K_{Al_2O_3} = 2,5 \cdot 10^5$) [45].

3.5.5 Kombinace vlivů Al, Si, C [67]

Sledován byl vliv vždy jen dvou z výše uvedených prvků. Výhradně vměstky typu I byly zjištěny při následujících kombinacích maximálních obsahů prvků:

- Al < 0,005 % → max. 0,8 %C při 0,4 %Si a max. ~ 0,6 %Si při 0,6 %C
- Si < 0,01 % → max. 0,006 %Al při max. cca 0,015 %C

Poslední oxisulfidy typu I se již vedle sulfidů typu II vyloučily při:

- Al < 0,005 % → max. cca 0,6 %Si při 1 %C
- C < 0,03 % → max. cca 1,7 %Si při 0,003 %Al a max. cca 0,007 %Al a 0,4 %Si

Přechod k výhradnímu výskytu sulfidů typu II je plynulý.

3.6 Tvorba oxidických vměstků za různých podmínek dezoxidace a při reoxidaci

Na morfologii a chemické složení vměstků vznikajících při chladnutí a tuhnutí oceli mají vliv termodynamické podmínky dané aktivitami v oceli přítomných prvků a teplotou. V nelegovaných ocelích s nižším obsahem uhlíku než 0,3 % se jedná o C, Mn, Si, Al, S, O [1].

Jestliže je na začátku **dezoxidace vysoká aktivita kyslíku i dezoxidačního prvku**, dochází ke vzniku oxidů, které mohou mít vysokou teplotu tavení (Al_2O_3). Vměstek roste z taveniny jako tuhá – krystalická fáze a jeho morfologie tomu odpovídá (typ III). Síra reaguje s manganem pod teplotou likvidu za vzniku sulfidu MnS. Jedná se o podmínky dezoxidace běžné v praxi při odlévání odlitků z nelegovaných příp. i nízkolegovaných ocelí [1]. Při dostatečné dezoxidaci uhlíkové oceli hliníkem je aktivita O snížena natolik, že oxidické vměstky neobsahují Si ani Mn. Produkty dezoxidace jsou pak shluky hlinitanů. Během následné **reoxidace** nejprve roste velikost shluků hlinitanových vměstků – při zachování morfologie dezoxidačních produktů. Při pokračujícím přísunu kyslíku se na jeho vázání bude spotřebovávat hliník [9]. Po dostatečném poklesu aktivity Al se na tvorbě oxidů budou podílet také křemík a mangan. V důsledku nižší teploty tavení vznikajících komplexních oxidů,

3. TEORETICKÁ ČÁST

oproti oceli, budou tyto vměstky tekuté. Al_2O_3 bude rozpuštěno v tavenině komplexního oxidu. V důsledku mezifázového napětí budou mít kulovitý tvar. Do vměstků obsahujících Mn příp. Fe může difundovat síra. Síra se může také vylučovat jako samostatná sulfidická fáze na povrchu oxidů nebo odděleně.

Jestliže na začátku **dezoxidace** je v oceli **vysoká aktivita kyslíku a nízká aktivita dezoxidačního prvku**, budou vznikat nejprve oxidy bohaté na železo např. $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ nebo $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$. Také tyto vměstky budou při teplotě tuhnutí oceli tekuté. Později, po snížení aktivity kyslíku v oceli, může být Fe v těchto sloučeninách nahrazeno jiným dezoxidačním prvkem. Výsledkem bude přeměna oxidů s nízkou teplotou tavení na oxidy typu Al_2O_3 a SiO_2 s teplotu tavení vyšší než je teplota tuhnutí oceli. Vměstky si však zachovají svůj kulovitý tvar. Během **reoxidace** budou vznikat opět komplexní oxidy obdobným způsobem jak to bylo popsáno výše.

V případě dezoxidace křemíkem za přítomnosti manganu jsou produktem dezoxidace silikáty o různém obsahu křemíku a manganu, případně železa a jejich složení závisí při dané teplotě na aktivitě křemíku a manganu v oceli. Při vysoké aktivitě kyslíku v oceli mohou tyto vměstky obsahovat vysoký podíl oxidů železa. Míra difúze síry do těchto oxidů závisí kromě aktivity zúčastněných prvků také na teplotě. Aktivitu síry v oceli zvyšuje obsah uhlíku a segregace síry během tuhnutí. Uhlík snižuje také teplotu tuhnutí oceli. V oxisulfidech vznikajících až v mezidendritické tavenině jsou lepší podmínky pro absorpci síry než ve vměstcích vznikajících na začátku tuhnutí. Jestliže nejsou termodynamické podmínky pro absorpci síry v oxidech, pak se při nízkém obsahu manganu v oceli síra vylučuje na konci tuhnutí ve formě tenkých filmů FeS . S rostoucím obsahem hliníku a křemíku v oxidech se rozpustnost síry ve vměstcích snižuje. V oxidech obsahujících jen hliník nebo křemík se síra nerozpouští. Sulfidy železa a manganu se mohou vylučovat jako samostatné fáze (na oxidech nebo odděleně). Morfologie sulfidů závisí na složení vměstků na počátku jejich růstu.

Chemické složení i morfologii vměstků mohou ovlivnit také *kinetické podmínky*. Velmi vysoký segregáční potenciál kyslíku již byl zmíněn. V oceli s vysokou aktivitou kyslíku řídí rychlost růstu oxidů difúze nejsilnějšího dezoxidačního prvku ke vzniklému zárodku budoucího vměstku. Předpokládá se homogenní nukleace. Na morfologii oxidicko-sulfidických vměstků má vliv i rychlost tuhnutí. Mohla a Beech [73] prokázali, že vlivem rostoucí rychlosti tuhnutí může dojít k transformaci vměstků typu I a III na

typ II. Uvedené sledovali v závislostech na chemickém složení kovu. Jednalo se o vliv obsahu C nebo Si v základním systému $Fe-Mn-S$ a vliv přídavku Al do $Fe-C-S-Mn-S$. Autoři [68] odlily vzorek (0,7 %Si, 0,7 %Mn) do kovové kokily. Ze zbytkové taveniny se zde vyloučily vměstky čistého SiO_2 odpovídající typu II. Uvnitř zrn se pak vytvořilo několik oxidů kulovitých.

Dle [21] byl ve většině analyzovaných makrovměstků způsobených reoxidací přítomen kovový kulovitý vměstek. Buď se jednalo o Fe vyredukované silnými dezoxidovadly nebo o kov zachycený v důsledku turbulentního proudění. Toho byl důkazem uhlík (perlit nebo martenzit) zjištěný v kovovém vměstku. V případě silné reoxidace byla jeho koncentrace nižší oproti matici.

Dle [66] se nekovové vměstky, obzvláště typ II, vyskytují ve feriticko-perlitických ocelích ve feritu.

Převzato z [8]: Při **sekundární oxidaci** roste s klesající teplotou viskozita taveniny. V lázni pak vměstky vyplouvají pomaleji k povrchu a jejich celkové množství v oceli roste (*pozn.*: zlepšují se termodynamické podmínky pro vylučování oxidů všech prvků tvořících oxidické vměstky). Velikost vměstků roste, tyto jsou několikanásobně větší než vměstky vznikající při technologicky předepsané dezoxidaci*. Při tzv. **terciární oxidaci** vznikají největší vměstky umístěné v mezidendritických polohách. Vměstky vyloučené v důsledku sekundární anebo terciární oxidace bývají rovnoměrně rozloženy ve struktuře (nemůže jít o exogenní vměstky). V jejich blízkém okolí je velmi nízký obsah dezoxidačního hliníku: $Al_{KOV} < 0,005 \pm 0,003 \%$. Jejich původ lze rozlišit, známe-li chemické složení vměstků a koncentraci dezoxidačních prvků v matici .

*) Rozměry vměstků jsou významně závislé na rychlosti tuhnutí odlitku. Nicméně dle [21] mají typické produkty dezoxidace průměr $< 15 \mu m$. Produkty reoxidace dosahují často průměru $\frac{1}{4}$ " (6,35 mm) i více.

4. METODIKY MĚŘENÍ

4.1 Přímé měření aktivity kyslíku

Měřeno je elektromotorického napětí EMN mezi lázní a referenční směsí a teplota taveniny T. Měření obou veličin je na sobě nezávislé. Dle vztahu (35) se pak vypočte aktivita kyslíku [8].

$$\log ({}^H a_{\text{O}}) = 4,51595 - \frac{13\,272,349 - 10\,079,906 \cdot EMN}{T} \quad (35)$$

EMN – elektromotorické napětí [V], T – termodynamická teplota [K]

EMN měřené pomocí elektrochemického článku je úměrné rozdílu parciálních tlaků kyslíku v referenční směsi a v lázni. Toto měřidlo je označováno jako kyslíková měrka. Princip měření aktivity kyslíku v ocelích je podrobněji popsán např. v [8], kde je též uvedeno schéma sondy TSO používané v níže popsaných experimentech. Pro tyto experimenty byly dodávané měrky upraveny. Původně železné vedení elektroda) kyslíkové měrky, které je izolované od taveniny křemennou trubičkou, bylo kvůli přetavování nahrazeno molybdenovým vodičem. Kovový kontakt s lázní je též proveden prostřednictvím molybdenového vodiče. Výpočet aktivity kyslíku se v důsledku toho nezměnil.

4.2 Měření teploty

U taveb 1 a 2 byly použity termočlánky typu S, tj. Pt–PtRh10. U taveb 3 až 5 byly využity termočlánky typu B, tj. PtRh6–PtRh30. Udávané teploty použitelnosti: typ S do 1600 °C [74] a typ B do 1700 °C [75]. Měření teploty uvedenými termočlánky funguje na principu termoelektrického jevu [26]. Teplý spoj termočlánku vznikne svařením platinového drátku (příp. s malým množstvím rhodia) s platinovým drátkem obsahujícím rhodium. Tato metoda je ve slévárenském průmyslu běžně využívána.

4.3 Analýza chemického složení vměstků

Analýza vměstků byla prováděna pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Philips XL 30 s využitím detektoru energie charakteristického rentgenového záření EDAX. Princip této analýzy je popsán v [76]. Rastrovací elektronový mikroskop nepatří v ČR mezi běžné laboratorní vybavení sléváren.

Přesnost analýzy dané fáze je omezena ovlivňováním okolními fázemi. Minimální vzdálenost pro analýzu dvou sousedních bodů je 2 μm.

4.4 Analýza chemického složení odlitků

Kov u taveb 1 a 2 byl analyzován pomocí optického emisního spektrometru s doutnavým výbojem SPECTRUMAT GDS 750 (VUT Brno). U taveb 3 až 5 pomocí spektrometru ARL 4460 (Žďas a.s.). Základní princip emisní spektrometrie je popsán v [8]. Obsah dusíku byl stanovován pomocí analyzátoru LECO TC 600 (Žďas a.s.).

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

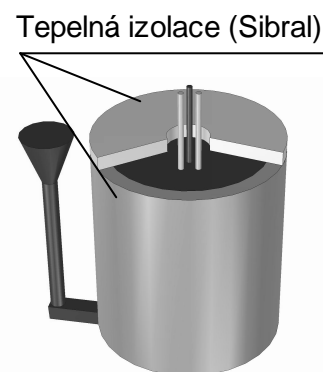
5.1 Provedení experimentu a metodiky vyhodnocování

Očekávaným primárním výstupem experimentu byla korelace mezi aktivitou kyslíku v kovu, chemickým složením oxidů a výskytem bublin v oblasti měření aktivity kyslíku. K experimentu byly vybrány oceli o směrném obsahu 0,08 %C; 0,15 %C a 0,20 %C.

Měření probíhalo v podmínkách slévárny VUT v Brně. K tavení oceli byla použita indukční pec s kyselou výduskou na bázi SiO_2 . Kapacita pece je 40 kg. Po natavení byly odlitky odlévány pomocí ruční pánvičky, do níž byla přidávána před odpichem odvážená množství dezoxidačního hliníku ve formě drátu. Celkem bylo odlito 5 taveb. V případě tavby 1 a 2 byla hmotnost každého odlitku cca 12 kg, u taveb 3 až 5 cca 5 kg. V případě 5-ti kilogramových odlitků bylo zapotřebí odpichové teploty cca 1700 °C, aby byla zachycena teplota likvidu. Stěny odlitků byly izolovány Sibralem Super (víčko – Sibral Standard) – viz obr. 6.

V osově části každého odlitku byla umístěna kyslíková měrka (příp. dvě měrky) a termočlánek. Místo měření bylo ve spodní polovině odlitku. Měření aktivity kyslíku bylo zahájeno ihned po odlití. Avšak obvyklá doba náběhu termočláneků na reálnou teplotu byla až 40 s. Měření bylo ukončováno pod teplotou solidu. Frekvence záznamu měřených hodnot se u jednotlivých taveb pohybovala od 0,5 do 1 Hz.

Po vychladnutí byly odlitky rozřezány pod místem měření. Řez byl proveden kolmo na osu odlitku. Na řezu byl sledován výskyt bublin. Poté byly z tohoto řezu odebrány vzorky na analýzu chemického složení kovu a vměstků. Vzorky na analýzu vměstků byly připraveny standardními metalografickými metodami. Analýzy byly prováděny bodově, přičemž v daném vměstku byla analyzována každá fáze o specifickém odstínu (příp. i na dvou různých místech ve vměstku). Složení vměstků



Obr. 6

Experimentální odlitek a poloha měrek [77]. Odlitek: $\varnothing 120$ nebo 80 mm, výška: 150 mm

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

bylo vyjadřováno pomocí váženého aritmetického průměru, přičemž váhy odpovídaly poměrům ploch jednotlivých fází na řezu vměstkem. Toto odpovídá předpokladu, že v tavenině vměstku se při poklesu teploty vylučují nové fáze vznikající v důsledku změny rozpustnosti oxidů. K jejich tvorbě může docházet i po ztuhnutí vměstku. Průměrné složení analyzovaných vměstků (vážený průměr) by se mělo shodovat se složením vměstku před vznikem uvedených nových fází. U vměstků obsahujících jádra Al_2O_3 vznikající před začátkem tuhnutí, bylo měřením zjištěno, že jejich komplexní oxidické obálky obsahují nízkou koncentraci Al v porovnání s téměř všemi analyzovanými vměstky bez jader na řezu vměstkem. Z toho lze usuzovat na to, že jádro roste ještě po zahájení tuhnutí (okolní tavenina je ochuzována o Al). Proto bylo započítáváno do průměrného složení oxidů také. Protože nebyl prokázán vliv velikosti jádra na složení oxidické obálky, nebyl jeho poměr plochy na vměstku zohledňován při výpočtu váženého průměru. Jádro i obálka byly považovány za samostatný vměstek.

U taveb 1 a 2 bylo v jednotlivých odlitcích s převažujícím výskytem oxidů typu I analyzováno 4 až 5 těchto vměstků. V tavebách 4 a 5, v odlitcích s naměřenou aktivitou kyslíku při teplotě tuhnutí, se jednalo již o 14 až 18 vměstků typu I. Důvodem zvýšeného počtu analyzovaných vměstků bylo zjištění poměrně širokého intervalu průměrných obsahů Mn v jednotlivých vměstcích. Tyto obsahy Mn jsou graficky uvedeny v příloze 1 (obr. 1 až 3), příp. v příloze 3 (obr. 1 a 2).

Pozn.: V několika případech byli vzorky při analýze oxidů na rastrovacím elektronovém mikroskopu zalité v pryskyřici. Tehdy byla používána výhradně lepící vodivá páska pro odvádění náboje z jejich povrchu během analýzy. Byl-li vzorek opatřen karbonovou vrstvou pro odvod náboje, vykazovala analýza obsahu kyslíku značný rozptyl. A to i přes použití korekčního faktoru pro karbonovou vrstvu. Např. jedna z analýz vměstku typu III činila 56 at. % Al a 44 at. % O. Opačný poměr Al:O vykazovaly čtyři analýzy jader vměstků typu I, provedené bez použití karbonové vrstvy**, které se podařilo analyzovat bez ovlivnění okolními fázemi. V jednom případě bylo v jádře analyzováno 42,3 at. % Al a 57,7 at. % O. Oxid hlinitý přitom obsahuje 40 at. % Al a 60 at. % O. Odlišné poměry od Al_2O_3 nemusí být jen důsledkem chyby analýzy, neboť dle [78] jsou hmotnostní poměry většiny oxidů proměnlivé.*

**) První dva vměstky v tabulkách přílohy 1 u odlitků 3/1, 5/1, 5/2 a 5/3. Dále první čtyři vměstky u odlitků bez naměřené aktivity kyslíku při teplotě likvidu, tj. 4/2 a 4/3.*

****) z těchto čtyř analýz byly tři provedeny ve vzorcích zalitých v pryskyřici. Pátá výše uvedená analýza, nejvíce se blížící Al_2O_3 , byla provedena na nezalitém vzorku.*

5.2 Naměřené hodnoty

Tabulka 1 Chemické složení jednotlivých odlitků

Tavba / Odlitek	C (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	P (%)	Cr (%)	Al (%)	Al _{r.k.} (%)	N (%)
1/1	0,08	0,05	0,33	0,012	0,009	0,07	0,002	–	–
1/2	0,08	0,04	0,31	0,014	0,010	0,07	0,021		
1/3	0,09	0,05	0,31	0,015	0,012	0,07	0,091		
2/1	0,15	0,42	0,09	0,018	0,015	0,14	0,006	–	–
2/2	0,14	0,43	0,10	0,017	0,014	0,14	0,023		
2/3	0,13	0,43	0,09	0,017	0,015	0,14	0,047		
3/1	0,17	0,51	0,53	0,012	0,015	0,08	0,031	0,016	–
4/1	0,18	0,23	0,48	0,012	0,014	0,08	< 0,005	< 0,005	–
4/2	0,17	0,20	0,44	0,008	0,012	0,08	< 0,005	< 0,005	–
4/3	0,18	0,16	0,36	0,014	0,016	0,08	0,006	–	0,071
5/1	0,20	0,37	0,62	0,013	0,017	0,09	< 0,005	< 0,005	–
5/2	0,17	0,35	0,59	0,012	0,017	0,08	< 0,005	< 0,005	–
5/3	0,19	0,36	0,60	0,013	0,016	0,08	0,012	0,005	0,065

Označení v prvním sloupci tabulky: např. 1/2 udává první tavbu z níž byl odlit druhý odlitek. V dalších sloupcích je udáno chemické složení oceli v hmotnostních procentech.

Aktivita kyslíku v odlitcích po odlití podle předpokladu klesala až do teploty likvidu. Při teplotě likvidu odpovídala hodnota aktivity kyslíku lokálnímu minimu. Po zahájení tuhnutí naměřené hodnoty aktivity kyslíku určitou dobu stoupaly. Pokud je parciální tlak kyslíku v referenčním materiálu měrky větší, než je parciální tlak na rozhraní mezi měrkou a kovem, přechází kyslík do kovu. Tento kyslík může při tuhnutí působit oxidaci kovu ve svém okolí. Pod teplotou likvidu proto není možné posuzovat termodynamické podmínky pro vznik CO. U odlitku 3/1 byly naměřeny v závěru tuhnutí hodnoty až cca 3x převyšující rovnovážné aktivity kyslíku pro uhlíkovou reakci (viz obr. 24). Odlitek však byl prostý bublin a vyloučené vměstky odpovídaly oceli dezoxidované hliníkem. Jde však o jediný případ takto extrémního uvedeného nesouladu.

Pro termodynamické podmínky vzniku CO v jednotlivých značkách nízkouhlíkových ocelí má smysl uvažovat pouze prvky, které mají výraznější vliv na aktivitu uhlíku (tj. C, Si). Prostřednictvím aktivity uhlíku je ovlivňována rovnovážná

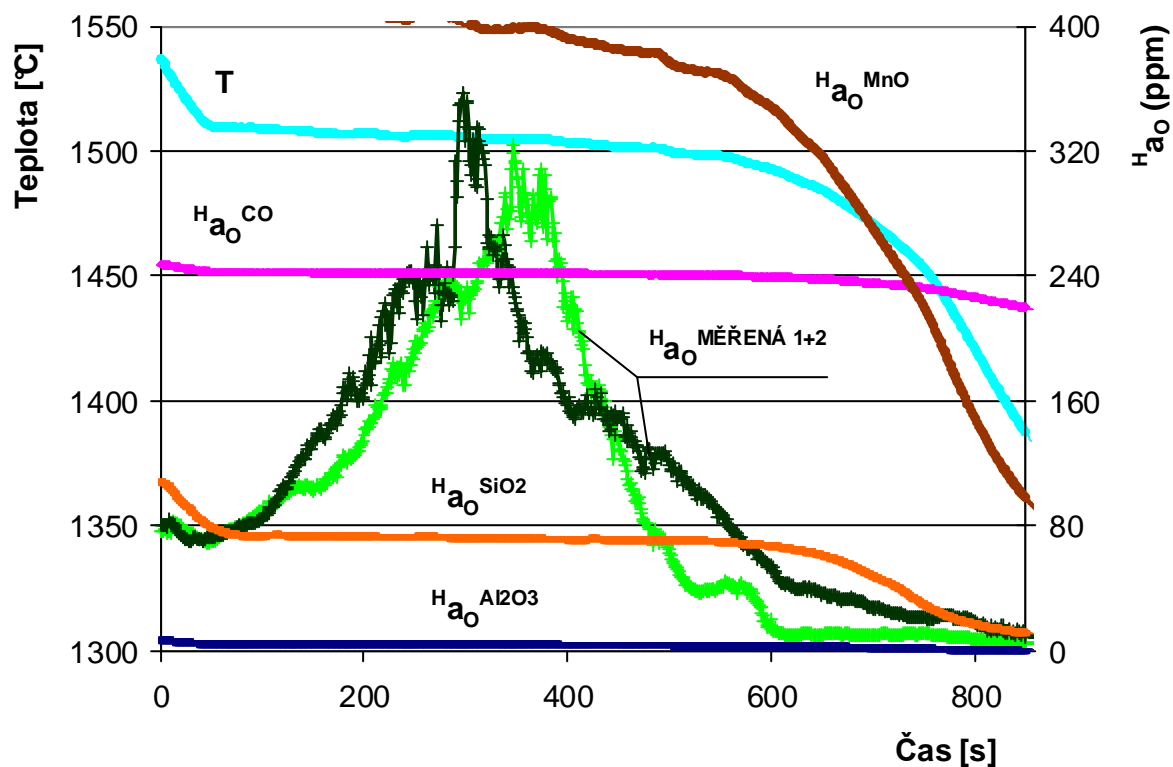
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

aktivita kyslíku. Uvedené bylo vysvětleno v kapitole 3.2.2. Zásadní vliv uhlíku je patrný z této kapitoly (%C viz tab. 1, rovnovážné aktivity \underline{Q} viz tab. 2).

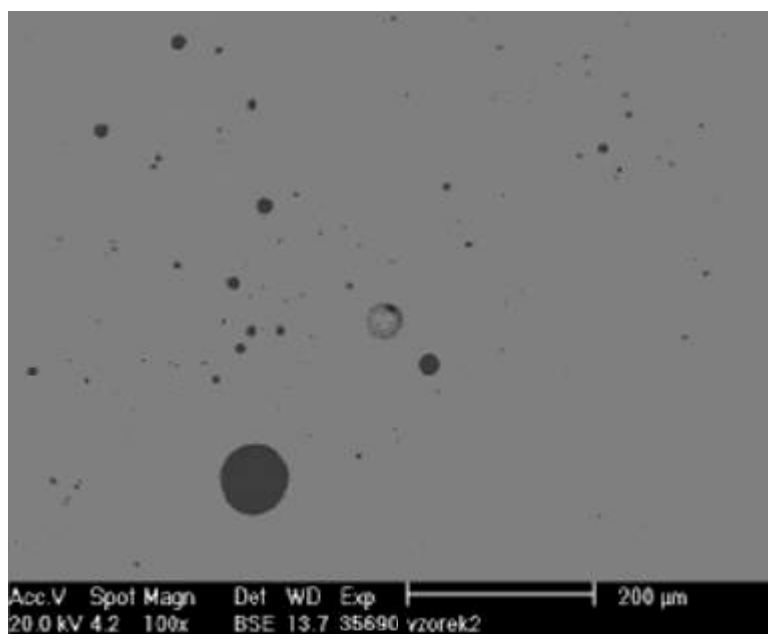
5.2.1 Výsledky měření v oceli s 0,08 až 0,09 %C

V odlitku 1/1 naměřené a rovnovážné hodnoty aktivit kyslíku a teploty jsou uvedeny na obr. 7. Aktivity kyslíku vypočtené pro rovnováhu se skutečným chemickým složením měřeného odlitku jsou na obr. 7 označeny indexem příslušného oxidu podle reakcí (14) až (17). Odlitek byl odlit bez přísady Al. Aktivita kyslíku klesala od cca 80 ppm k hodnotě 71 ppm, která přibližně odpovídá podmínkám při teplotě likvidu. Z obrázku 7 je patrné, že v období od začátku měření do teploty likvidu byla aktivita kyslíku v odlitku nižší, než je za daných podmínek rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik oxidu křemičitého. Reálné rovnovážné aktivity kyslíku pro vznik SiO_2 byly ve skutečnosti vyšší než vypočtené, neboť výpočet byl proveden z celkového, nikoliv z rozpuštěného obsahu Si. Vyloučené homogenní oxidy typu I, o průměru až 75 μm – viz obr. 8, průměrně obsahovaly: 1,2 at. % Al, 18 at. % Si a 14,7 at. % Mn. Na řezu odlitkem byly nalezeny bubliny – viz obr. 9. Aktivita kyslíku naměřená při teplotě likvidu byla 3,5x nižší oproti rovnovážné hodnotě pro vznik CO. K jejímu případnému překročení mohlo dojít až v průběhu tuhnutí, kdy tato rovnovážná aktivita kyslíku klesala od 243 k cca 228 ppm.

Chemické složení oxidických fází každého z analyzovaných vměstků spolu s některými statistickými údaji je uvedeno v první části zmíněné přílohy 1. Ve druhé části přílohy 1 jsou uvedeny snímky analyzovaných vměstků včetně vyznačených míst analýzy.



Obr. 7 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 1/1



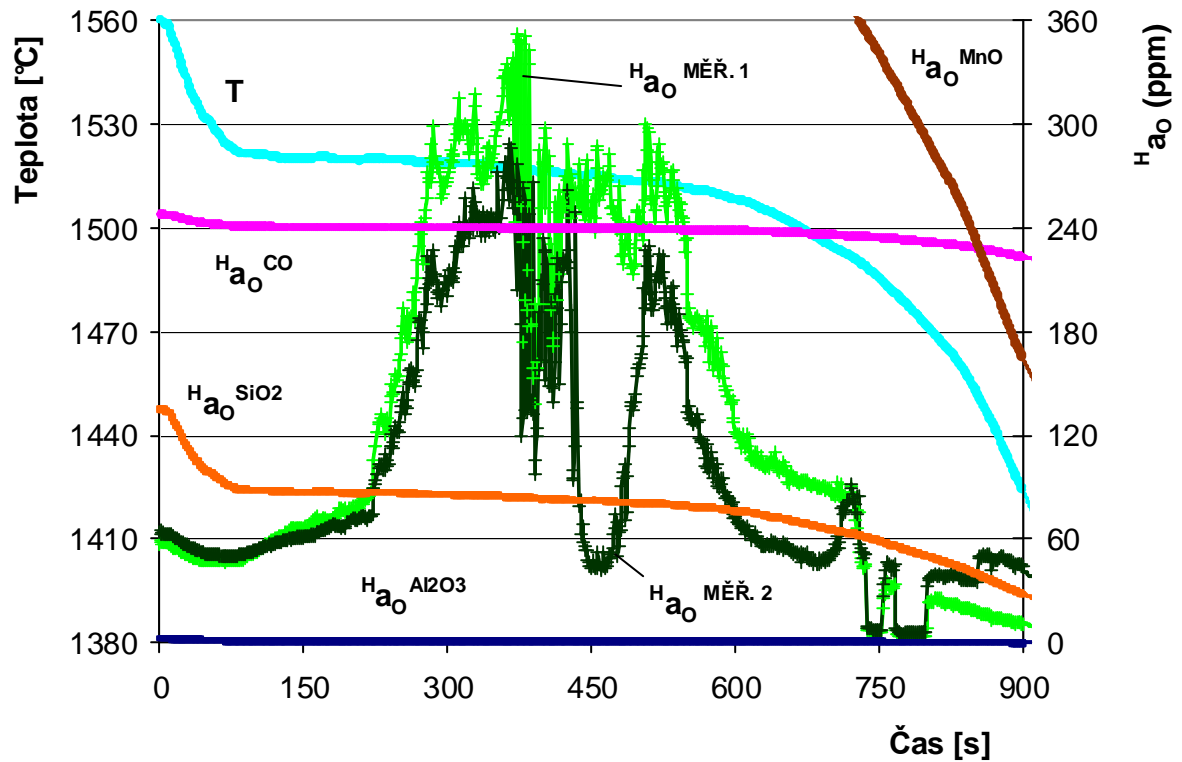
Obr. 8 Homogenní komplexní oxidy typu I v odlitku 1/1 (oxidy – tmavé, sulfidy – světlé; zvětšeno 100x)

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

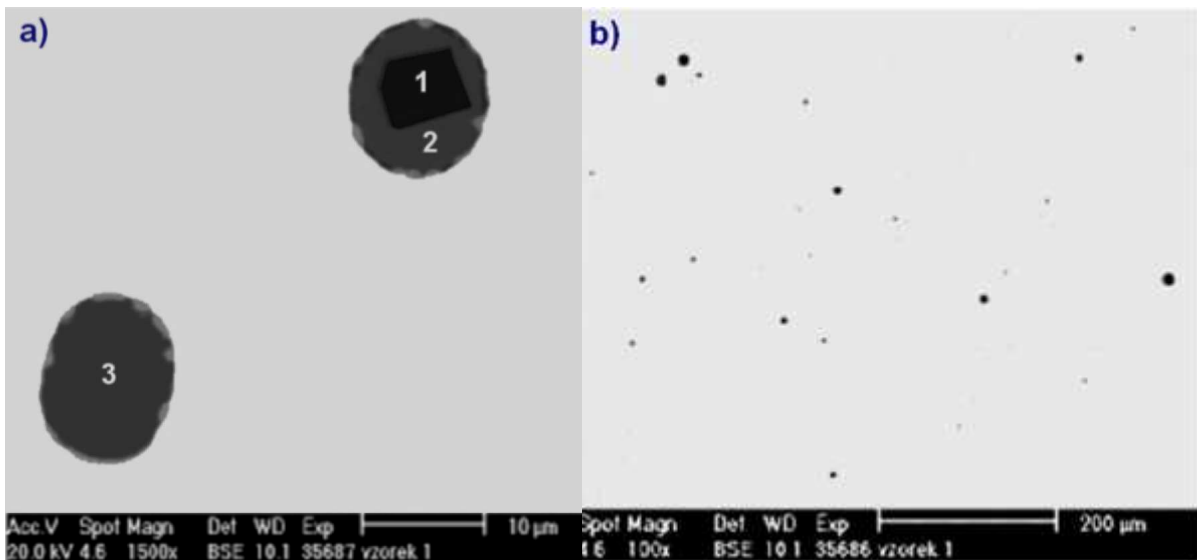


Obr. 9 Bubliny na řezu odlitkem 1/1

Odlitek 1/2 byl odlit s dezoxidační přísadou 0,040 %Al (analyzováno 0,021 hm. %Al). Naměřená aktivita kyslíku klesala po odlití z cca 64 ppm na hodnotu 49 ppm při teplotě likvidu – viz obr. 10. Na základě naměřených a vypočtených aktivit kyslíku lze usoudit, že před zahájením tuhnutí nebyly podmínky pro tvorbu čistého SiO_2 . Vyloučené oxidy typu I, o průměru až 40 μm , často obsahovaly jádro Al_2O_3 – viz obr. 11. Průměrné složení oxidů bylo následující (at. %): 26 % Al, 10 % Si a 6 % Mn. Na řezu odlitkem byly zjištěny pouze malé dutiny jejichž průměr, případně nejdelší rozměr, nepřesahoval 3 mm – viz obr. 12. Rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik CO klesala během tuhnutí od 241 do 225 ppm.



Obr. 10 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 1/2



Obr. 11 a) Komplexní oxidy typu I (bez jádra (3) a s tmavým jádrem Al_2O_3 ; odlitek 1/2)
b) Oxidy typu I v odlitku 1/2 (zvětšeno 100x)

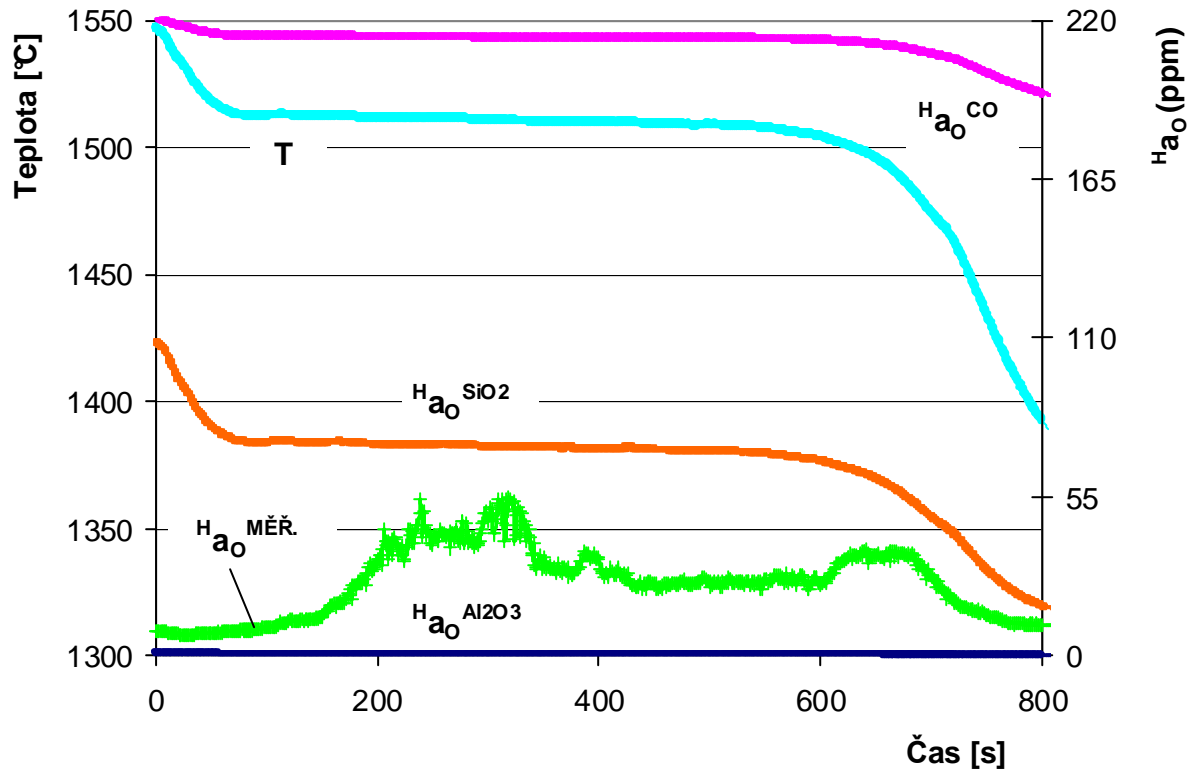
Pozn.: Světlé fáze na povrchu vměstků, včetně obrázků níže, jsou sulfidy.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

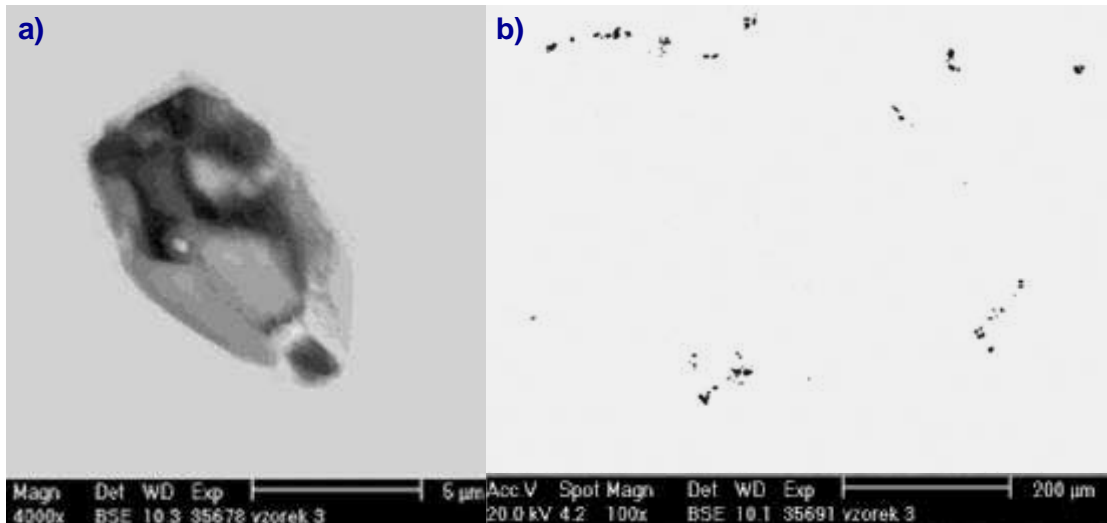


Obr. 12 Drobné bubliny v odlitku 1/2 (vyznačené místo je vyražené číslo odlitku)

Odlitek 1/3 byl odlit s přísadou 0,120 %Al (analyzováno 0,091 %Al). Aktivita kyslíku po odlití klesala z cca 9-ti na 7 ppm při teplotě likvidu – viz obr. 13. Naměřené a rovnovážné hodnoty aktivit kyslíku ukazují na tvorbu oxidů na bázi Al. V těchto vměstcích se síra nerozpouští, lze očekávat výskyt sulfidů. Zjištěné vměstky typu III odpovídaly oxidům Al_2O_3 , na nichž byly vyloučeny sulfidy – viz obr. 14. Výskyt CO bublin v odlitku byl velmi nepravděpodobný. Na řezu odlitkem nebyly zjištěny žádné dutiny – viz obr. 15.



Obr. 13 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 1/3



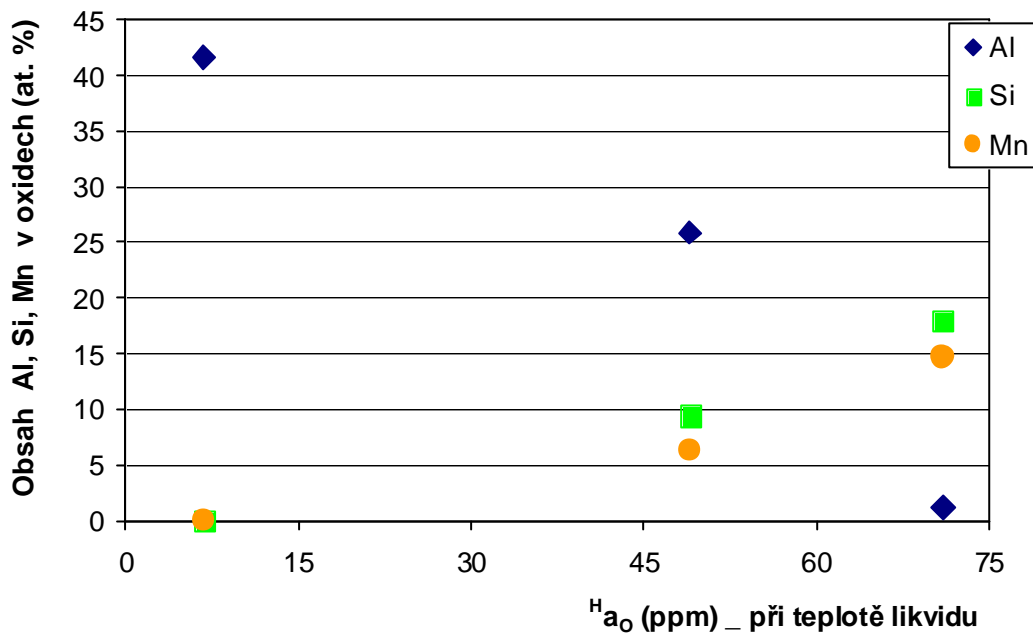
Obr. 14 a) vměstek typu III (tmavý oxid Al_2O_3 , světlý sulfid MnS.FeS; odlitek 1/3)
b) rozložení vměstků v odlitku 1/3 (zvětšeno 100x)

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obr. 15 Průřez odlitku 1/3 – bez bublin

Korelace mezi průměrným chemickým složením oxidických vměstků a aktivitou kyslíku při teplotě likvidu u tavby 1 je uvedena na obr. 16.

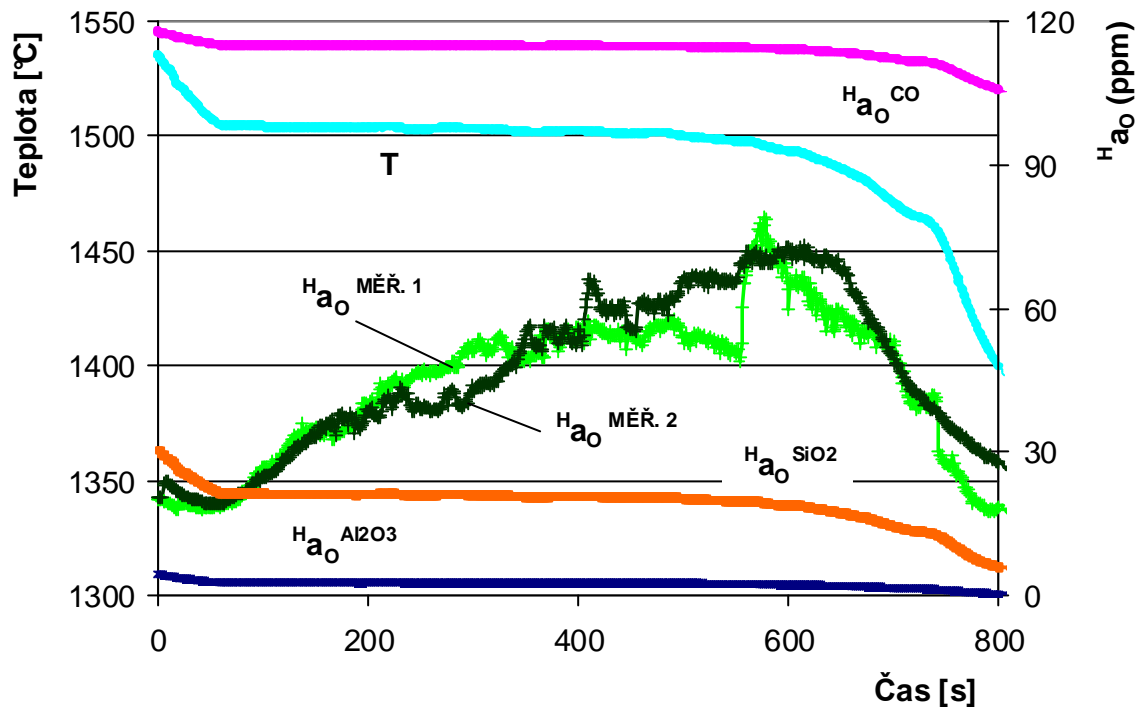


Obr. 16 Změna složení oxidů v závislosti na aktivitě kyslíku při teplotě likvidu (tavba 1)

5.2.2 Výsledky měření v oceli s 0,13 až 0,15 %C

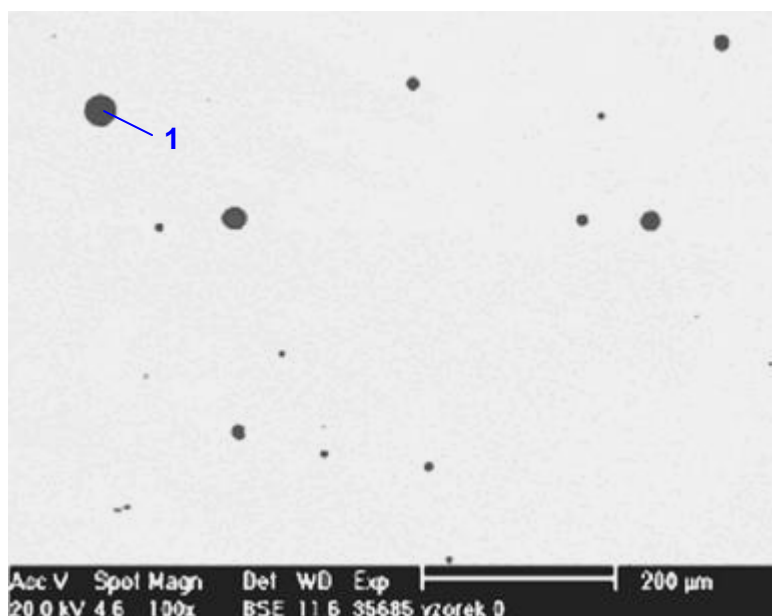
Způsob odlévání odlitků z oceli s 0,13 až 0,15 %C se lišil od ostatních taveb. Před odpichem byl uklidňován uhlíkový var přísadou hliníku (cca 0,2 %Al). Odpich byl proveden do 40 kg pánve, z níž byly následně odlity odlitky.

Odlitek 2/1 byl odlit bez přidání Al do pánve. Obsah hliníku v oceli činil 0,006 %. Aktivita kyslíku v odlitku 2/1 klesala po jeho odlití z cca 23 na 19 ppm při teplotě likvidu – viz obr. 17. V tomto období byla rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik SiO_2 vyšší oproti naměřené aktivitě kyslíku. Vyloučené oxisulfidy typu I (viz obr. 18), dosahující průměru 30 μm , obsahovaly v homogenní oxidické fázi (at. %): 10 %Al, 26,5 %Si a 1,3 %Mn. Na řezu odlitkem nebyly zjištěny bubliny. Vypočtená rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik CO klesala během tuhnutí od 115 do 108 ppm.



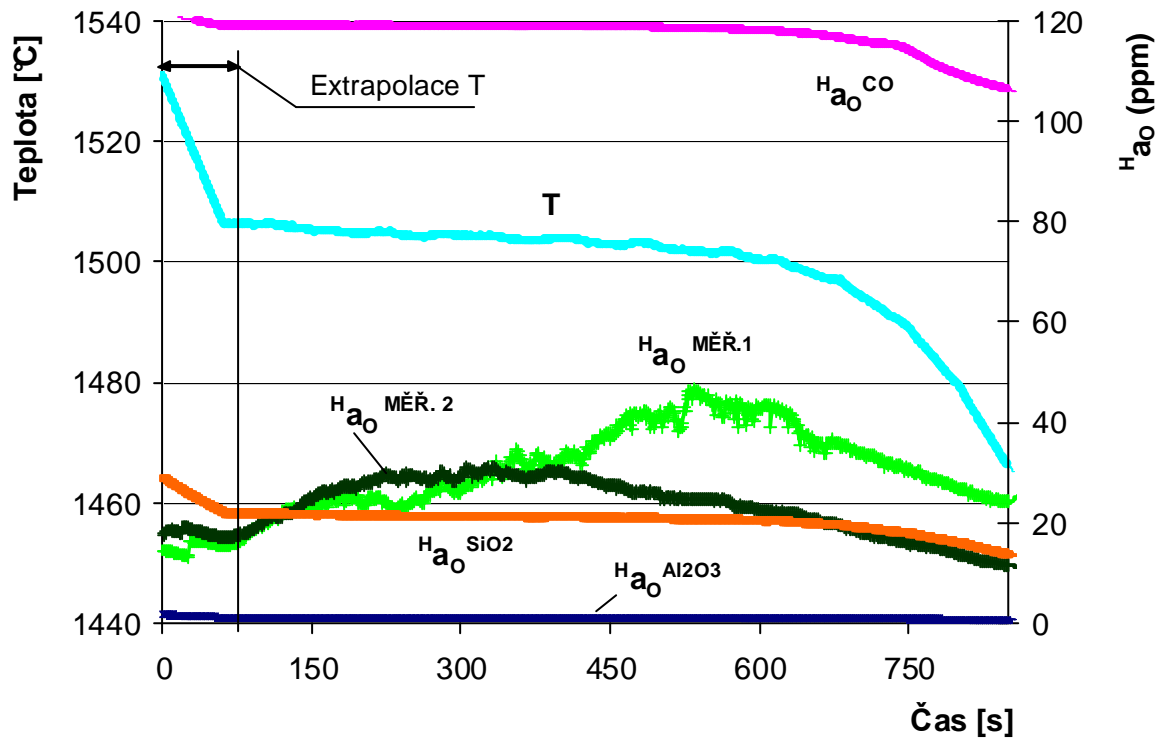
Obr. 17 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 2/1

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

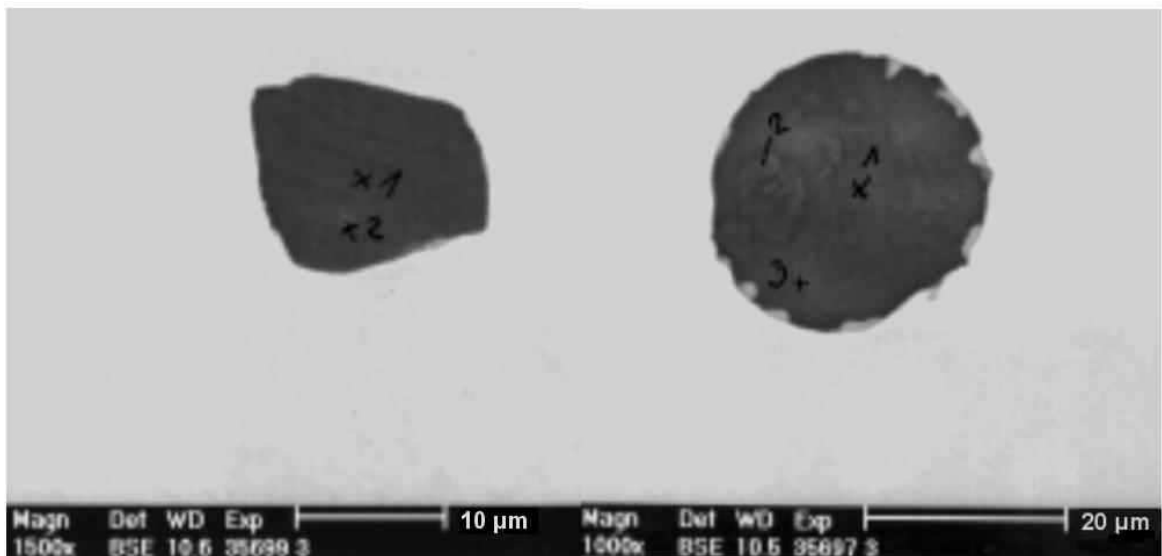


Obr. 18 Homogenní komplexní oxidy typu I v odlitku 2/1
(zvětšeno 100x)

Odlitek 2/2 byl odlit s přidavkem 0,04 %Al do pánve (analyzováno 0,023 %Al). V důsledku špatného kontaktu na termočlátku začalo měření aktivity kyslíku až po cca 1,5 minutě. Extrapolací byla odhadnuta aktivita kyslíku při teplotě likvidu na 16,5 ppm – viz obr. 19. Vměstky i bubliny byly hodnoceny pouze z válcového tělíska (\varnothing 25 – 60 [mm]) přilitého pod odlitkem. Rovina hodnocení vměstků však byla přibližně shodná s rovinou dna odlitku. Vyskytovaly se zde oxisulfidy s heterogenními oxidickými fázemi. Jednalo se o vměstky typu III a I (viz obr. 20). Oxidy byly tvořeny v průměru (at. %): 26 % Al, 13 % Si a 0,5 % Mn. Podle předpokladů zde nebyly nalezeny bubliny.



Obr. 19 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 2/2

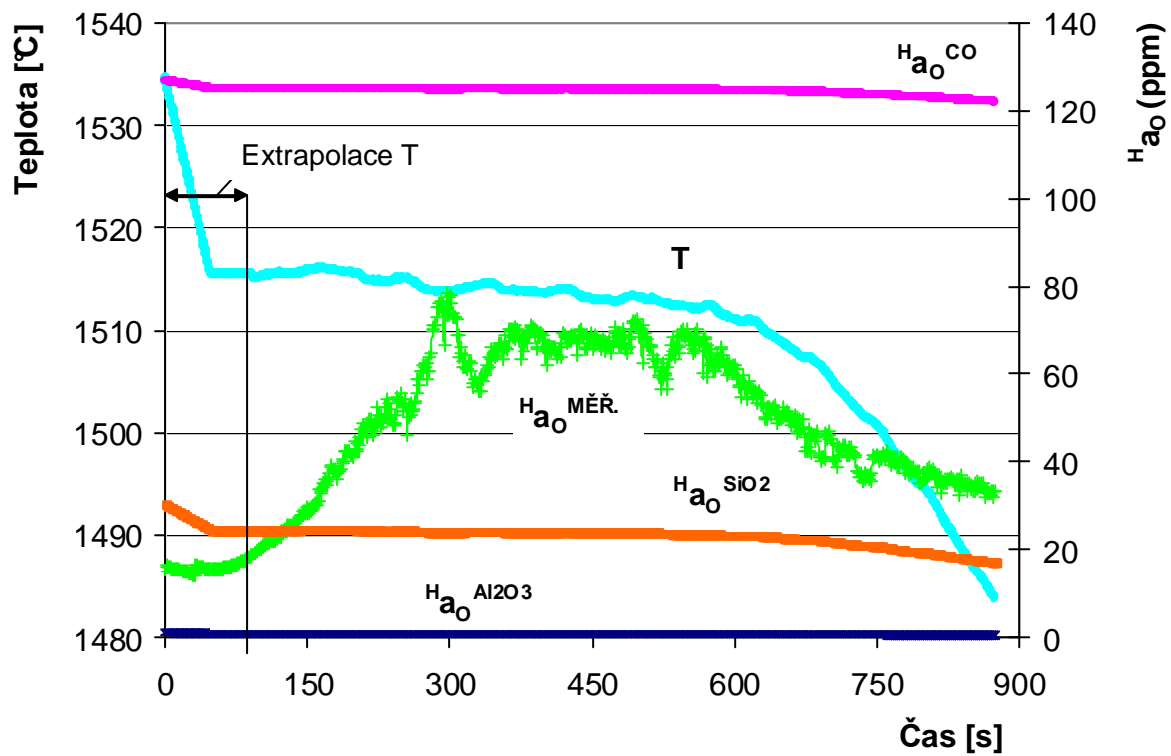


Obr. 20 Heterogenní oxidy typu III a I v odlitku 2/2

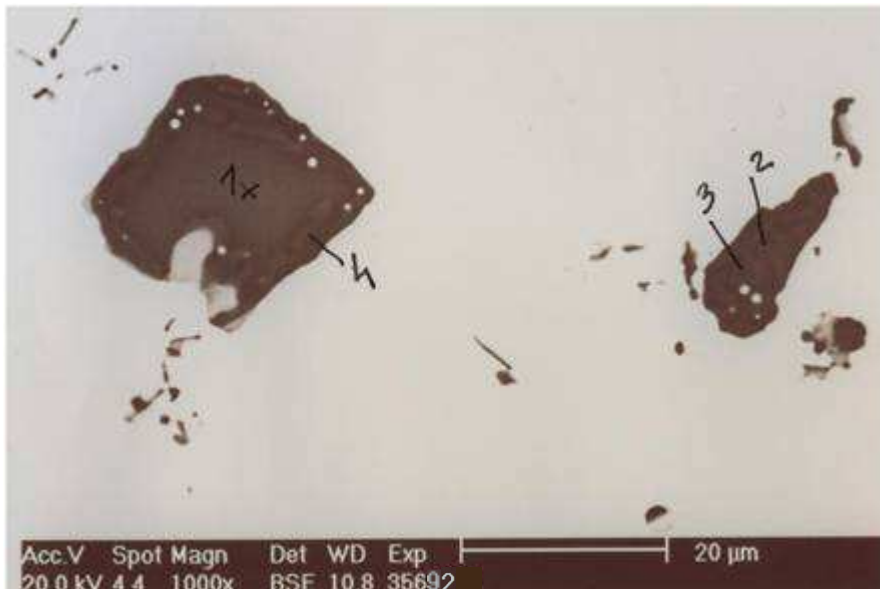
Odlitek 2/3 byl dezoxidován přísadou 0,08 %Al do pánve (analyzováno 0,047 %Al). U odlitku 2/3 započalo měření teploty až během tuhnutí. Extrapolací byla odhadnuta aktivita kyslíku při teplotě likvidu na 15,3 ppm – viz obr. 21. Vměstky i bubliny byly hodnoceny za shodných podmínek jako u odlitku 2/2. Jednalo se o hranaté oxisulfidy

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

s heterogenními oxidickými fázemi (viz obr. 22). Průměrné složení oxidů v at. % je: 33 % Al; 8 % Si a 0,1 % Mn. Bubliny zde nalezeny nebyly.

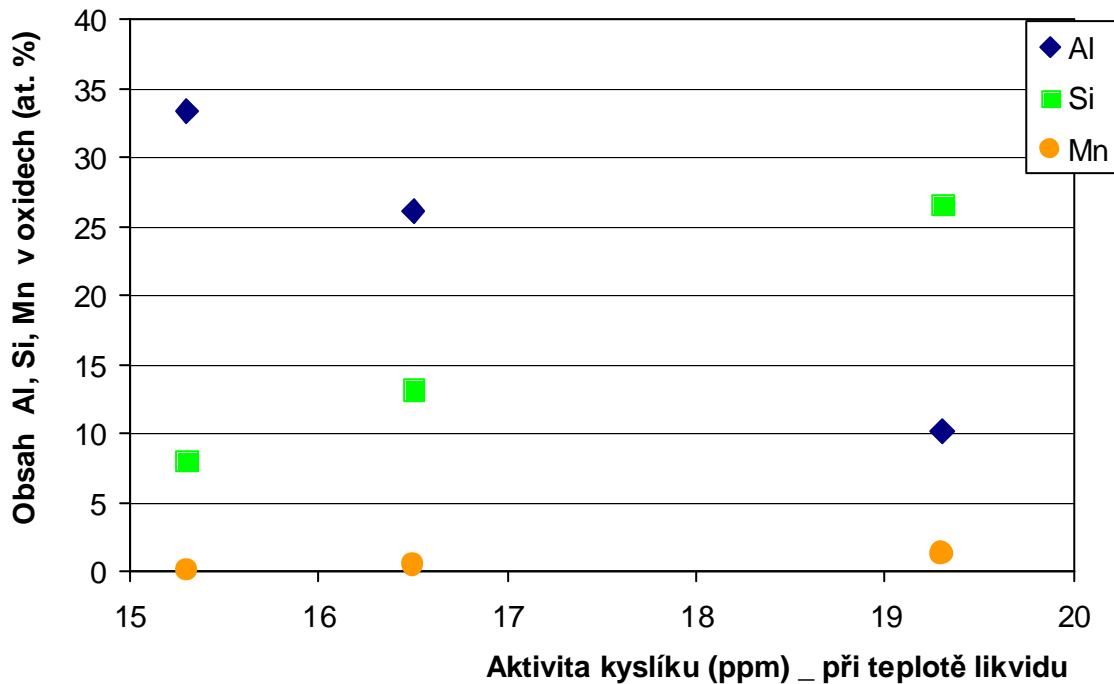


Obr. 21 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 2/2



Obr. 22 Heterogenní oxidy typu III v odlitku 2/3

Korelace mezi chemickým složením oxidických vměstků a aktivitou kyslíku při teplotě likvidu u tavby 2 je uvedena na obr. 23.

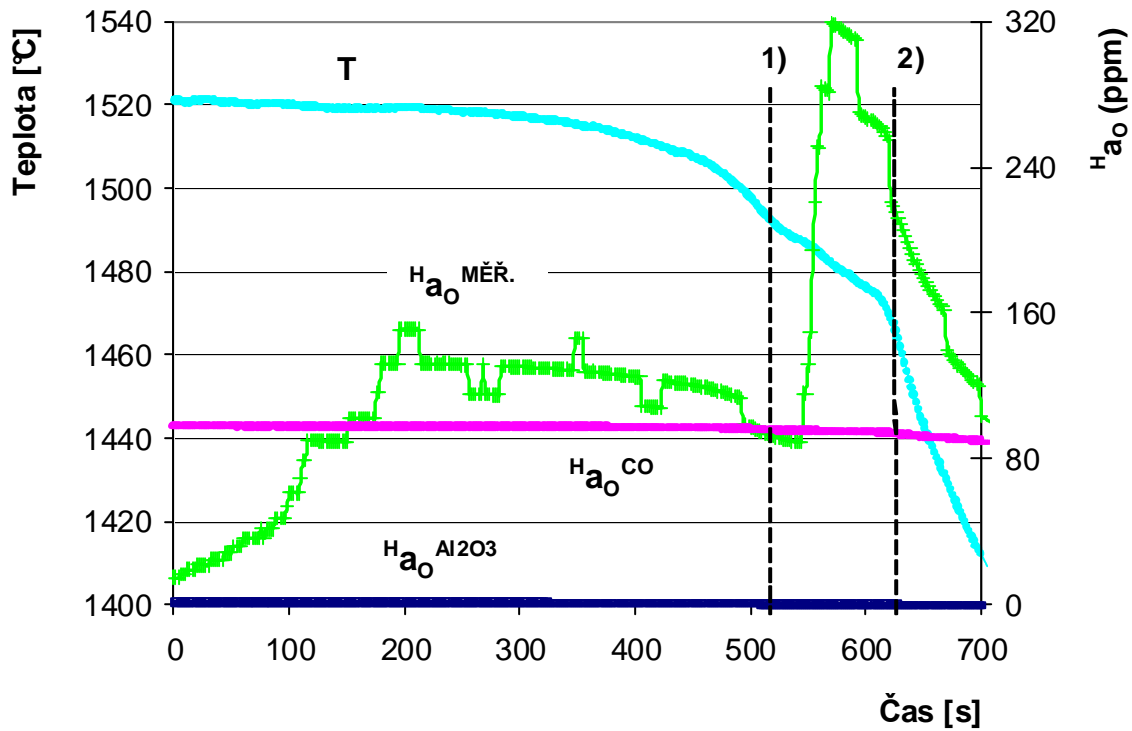


Obr. 23 Změna složení oxidů v závislosti na aktivitě kyslíku při teplotě likvidu (tavba 2)

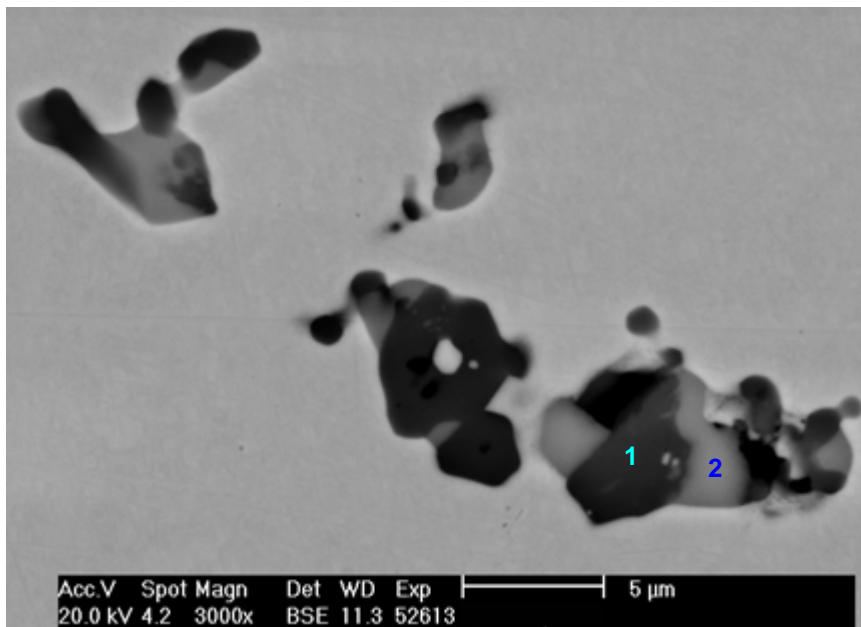
5.2.3 Výsledky měření v oceli s 0,17 až 0,20 %C

Odlitek 3/1 byl dezoxidován přísadou 0,07 %Al (0,016 %Al_{r,k} v odlitku). V důsledku nízké lící teploty (odpichová teplota cca 1630 °C) započalo měření až během tuhnutí – viz obr. 24. Vyskytovaly se zde typické vměstky pro oceli s vysokým obsahem Al. Jednalo se o téměř čisté oxidy hliníku typu III a sulfidy včetně typu II (viz obr. 25, 26). Bubliny na řezu odlitkem nebyly dle předpokladů nalezeny (viz obr. 27). Rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik CO činila při teplotě solidu cca 93 ppm.

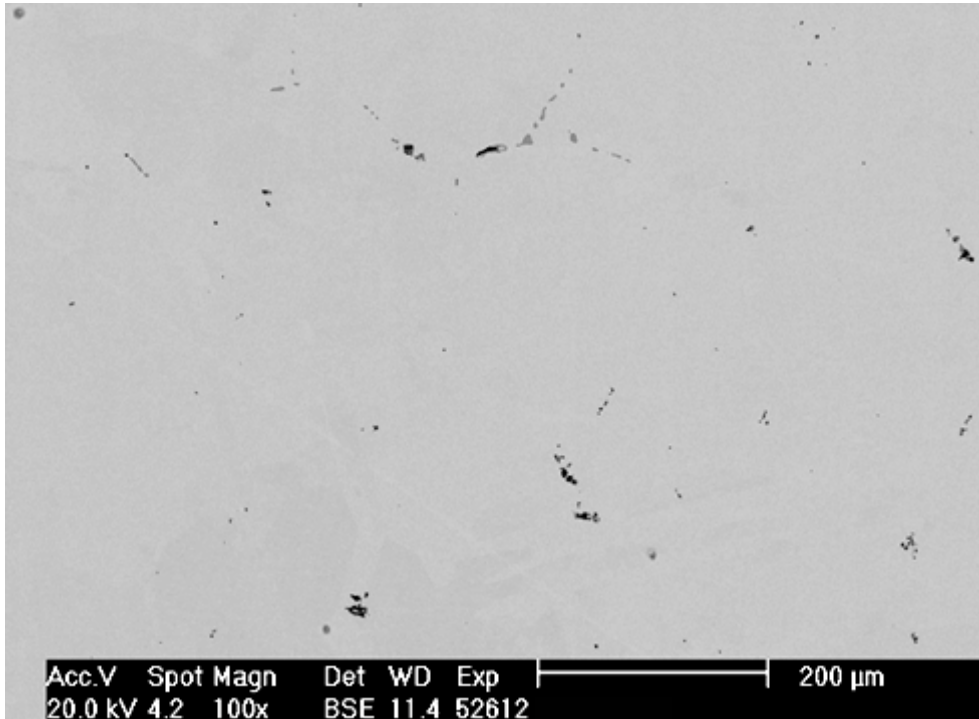
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obr. 24 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku po zahájení tuhnutí v odlitku 3/1
Svislé čárkované čáry: ad 1) stanovený čas překrytalizace, ad 2) čas ztuhnutí



Obr. 25 Oxidy typu III (tmavé) na nichž byly vyloučeny sulfidy (světlé)



Obr. 26 Vměstky v odlitku 3/1 (zvětšeno 100x)



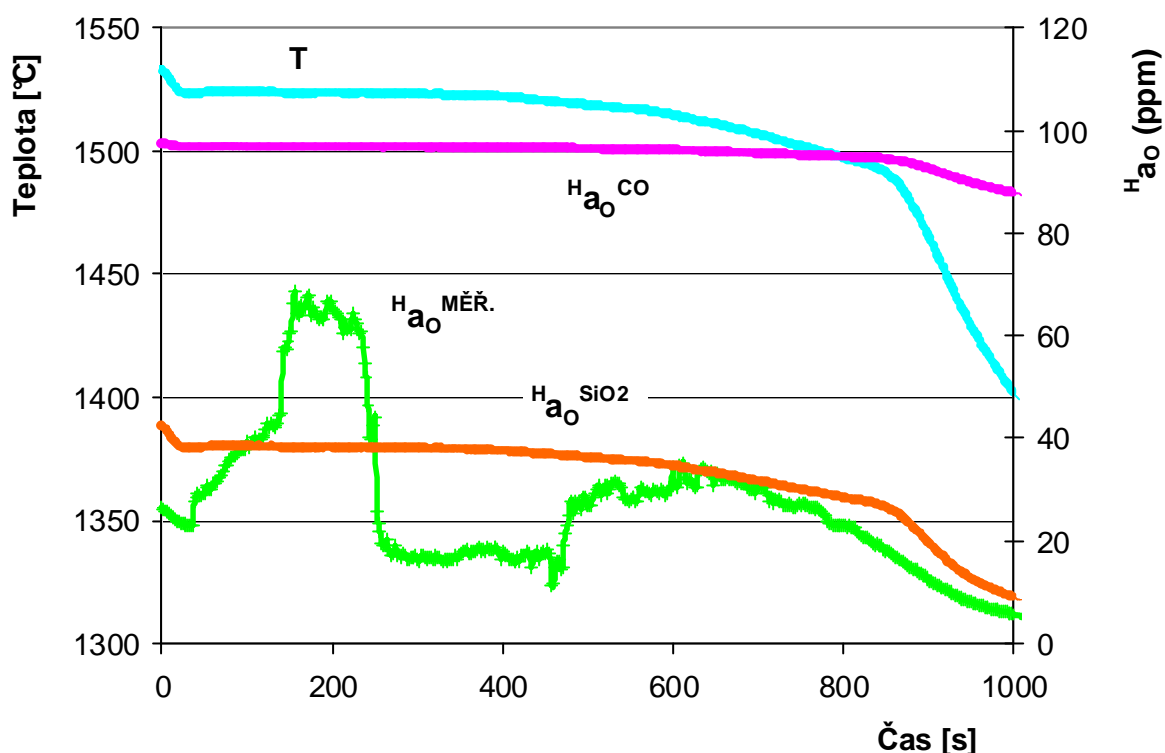
Obr. 27 Průřez odlitku 3/1 bez bublin (*tmavé skvrny jsou způsobeny korozí*)

Za účelem odhadnutí aktivity kyslíku při teplotě likvidu lze odlitek 3/1 porovnat s odlitkem 5/3. Pro tavení byla použita shodná vsázka. U odlitku 3/1 byla nižší licí teplota a více než 3x vyšší $\%Al_{r.k.}$. (Obsahům $Al_{r.k.}$ odpovídají následující rovnovážné aktivity kyslíku při teplotě 1521 °C: 1,9 ppm u odlitku 3/1 a 4,2 ppm u odlitku 5/3). Oxidy na bázi Al byly většinou ostrohranné, v odlitku 5/3 měly většinou zaoblené hrany. Již z uvedeného lze usuzovat na značně nižší aktivitu kyslíku oproti odlitku 5/3, v němž bylo naměřeno 21,4 ppm při teplotě likvidu.

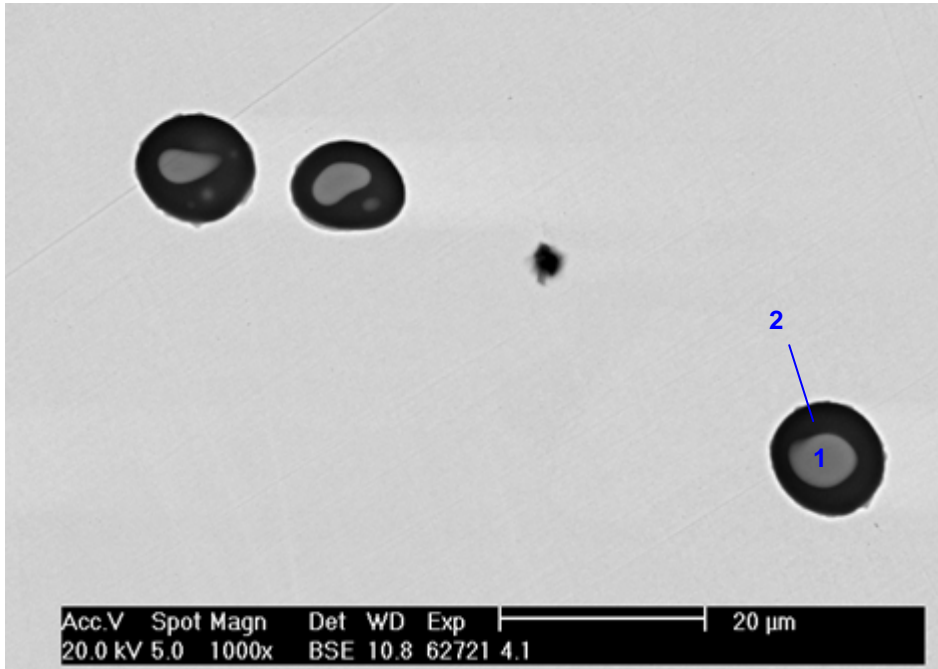
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Odlitek 4/1 byl odlit bez přísady Al. Odpichová teplota činila cca 1660 °C. Naměřená aktivita kyslíku po odlití klesala z 26 na 23 ppm – viz obr. 28. V tomto období nebyly v oceli termodynamické podmínky pro vznik čistých oxidů SiO₂. Zjištěné vměstky typu I, o max. průměru 32 μm, obsahovaly v oxidických fázích (at. %): 1,1 % Al, 31 % Si a 5 % Mn. Ve většině případů se jednalo o heterogenní oxidy obsahující kulovité světlé fáze bohaté na mangan vyloučené v tmavé fázi na bázi Si (viz obr. 29). Na okraji vměstků obsahujících větší počet menších světlých kulovitých fází bohatých na mangan se někdy vyskytovala polotmavá fáze bohatší na hliník oproti ostatním fázím (viz obr. 13a v příloze 1). Velikost (četnost) vměstků je patrná z obr. 30.

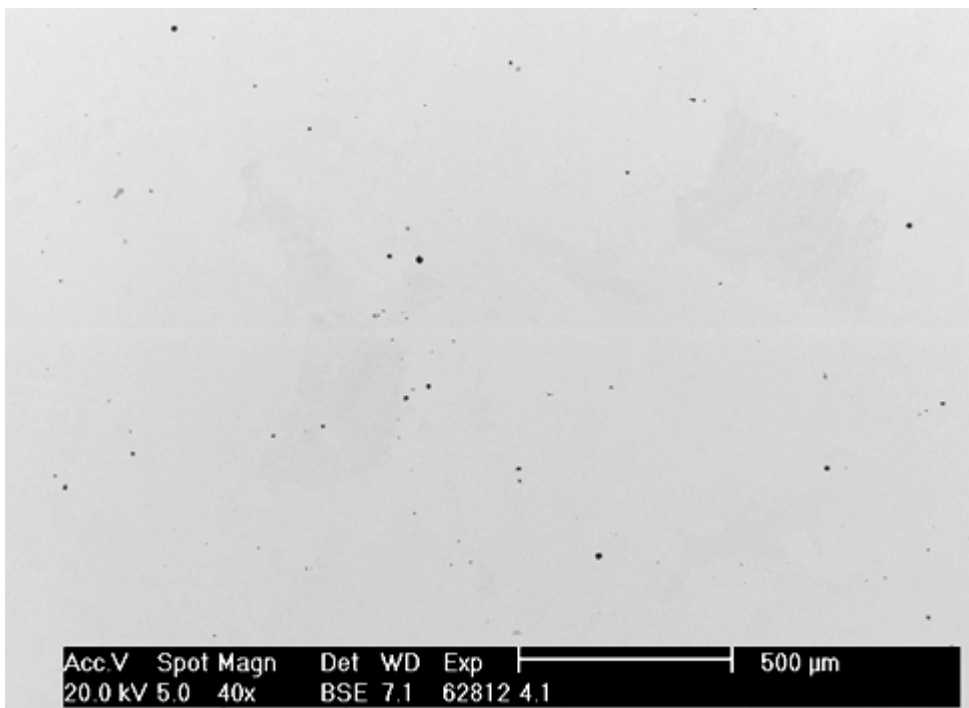
Rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik CO klesala během tuhnutí v rozmezí od 96 do 91 ppm. Na řezu odlitkem byly nalezeny dvě dutiny s lesklým povrchem (obr. 31 a). Defektoskopickou zkouškou spodní části odlitku o výšce 30 mm prozářením rentgenem byl prokázán výskyt větších bublin pouze v blízkosti povrchu odlitku (do 1/4 jeho poloměru, viz obr. 31 b).



Obr. 28 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 4/1

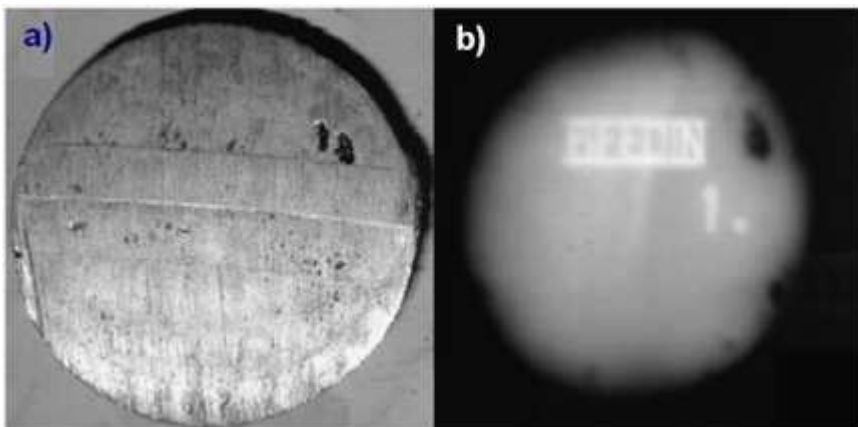


Obr. 29 Typické heterogenní oxidy z odlitku 4/1



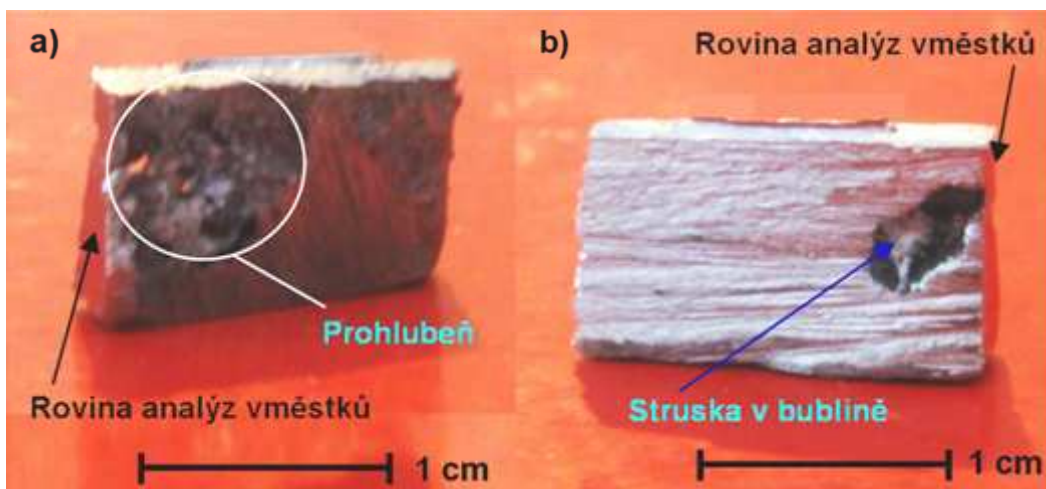
Obr. 30 Vměstky výhradně typu I v odlitku 4/1 (zvětšeno 40x)

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obr. 31 a) Řez odlitkem 4/1 se dvěma bublinami,
b) RTG snímek části odlitku na obrázku 31a s patrnými dutinami pouze u okraje odlitku

V zářezu pod odlitkem 4/1 byla zjištěna bublina, jejíž vznik lze spojit se sekundární struskovitostí. Zjištěna zde byla bílá připečená vrstva v prohlubni na stěně zářezu (viz obr. 32a) pronikající drobnými otvory do bubliny (viz obr. 32b).



Obr. 32 a) Prohlubeň ve stěně zářezu se zbytky bílé strusky
b) Bublina obsahující bílou strusku (*zadní stěna vzorku na obr. a*)

Průměrné složení sedmi oxidických vměstků analyzovaných ve vzdálenosti do 1,5 mm od bubliny (resp. do 1 mm od bubliny nebo prohlubně na povrchu zářezu) bylo následující (at. %): 1,5 % Al, 29 % Si, 6,4 % Mn. Ve vměstcích byl analyzován cca 2,5x vyšší obsah Fe oproti vměstkům v odlitku (2,7 at. % Fe). Z důvodu menších rozměrů analyzovaných fází, lze předpokládat zejména u dvou vměstků ovlivnění analyzovaných hodnot okolními fázemi (místo analýzy jedné fáze bylo vzdáleno od

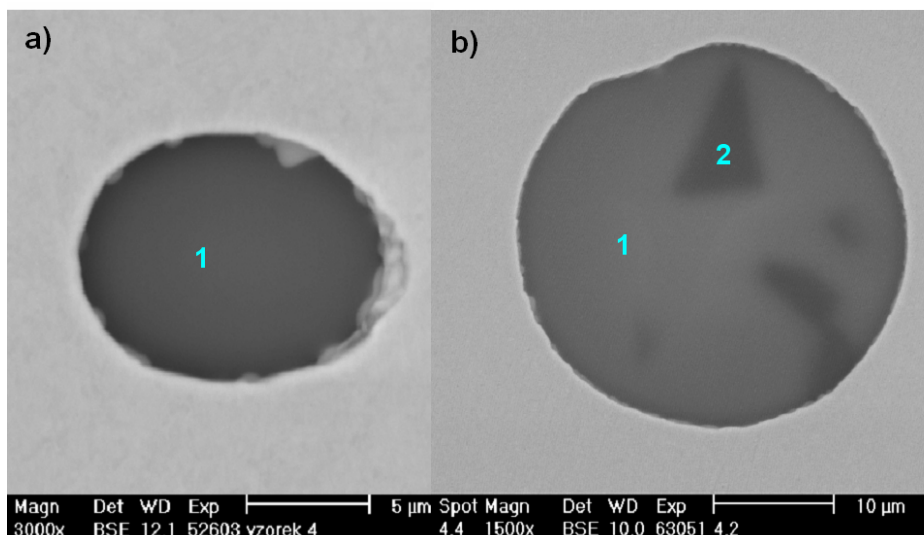
druhé fáze cca 0,9 μm). Tímto pravděpodobně způsobená chyba ve váženém průměru obsahu manganu ve všech vměstkách by dle porovnání s ostatními analýzami měla být menší než 0,5 at. % Mn. Získané průměrné hodnoty vykazují oproti 14-ti vměstkům z místa měření aktivity kyslíku v ose odlitku vyšší analyzovaný obsah Al (o 0,4 % Al) a Mn (o 1,4 % Mn). Analýzy a pořizené snímky vměstků (příp. včetně polohy vzhledem k bublině) jsou uvedeny v příloze 2.

Pozn.: Mezi bublinou a formou vzdálenou cca 2 mm dosahoval největší zjištěný typický oxid průměru 8 μm . Cca 500 μm od zúženého místa mezi bublinou a povrchovou dutinou byly zjištěny dva netypické homogenní oxidy. Větší z nich o průměru cca 25 μm obsahoval (at. %): 3,4 at. % Na, 10 % Al, 23 % Si a pouze 1,7 at. % Mn. Poloha obou oxidů je zřejmá z obr. 3 v příloze 2.

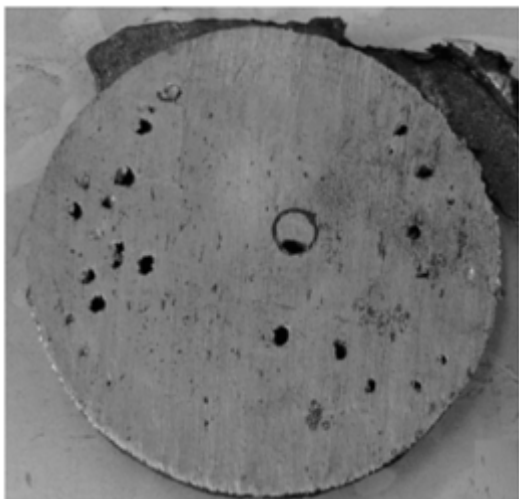
Před odlitím **odlitku 4/2** byla pec znovu zapnuta na 2,5 minuty. Dezoxidační přísada činila 0,01 % Al (analyzováno < 0,005 % Al). V důsledku nízké licí teploty nebyla zachycena teplota likvidu, měření započalo až během tuhnutí při teplotě 1521 $^{\circ}\text{C}$. V odlitku byly nalezeny oxisulfidy typu I s homogenně se jevící oxidickou fází, přičemž často obsahovaly jádra Al_2O_3 (viz obr. 33). Největší z analyzovaných oxidů měl průměr cca 34 μm (obr. 33 b). Průměrné složení oxidických vměstků činilo v at. %: 23 % Al, 11 % Si a 5,7 % Mn. Ojedinele se zde vyskytovaly i hranaté vměstky na bázi Al_2O_3 . Bubliny se vyskytovaly po celém průřezu odlitku (viz obr. 34). Z mnohem většího počtu bublin a z vyššího obsahu Mn v oxidech při vyšším obsahu Al v oxidech, lze usuzovat na vyšší dosažené aktivity kyslíku během tuhnutí oproti odlitku 4/1. Potom i aktivita kyslíku při teplotě likvidu mohla být vyšší než u odlitku 4/1 (tj. > 23 ppm). Toto podporuje i o cca 13 ppm vyšší rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik CO při teplotě likvidu u odlitku 4/2 (za předpokladu, že teplota likvidu byla nižší než 1530 $^{\circ}\text{C}$) oproti odlitku 4/1. Dle velikosti integrálních rovnovážných aktivit kyslíku pro vznik CO při teplotě likvidu až solidu u odlitků 4/1, 5/1, 5/2 a 5/3 (z obdobné oceli) lze předpokládat, že také při teplotě solidu byla tato rovnovážná aktivita vyšší u odlitku 4/2 oproti 4/1. Z termodynamického hlediska by pak pro vznik bublin musely být dosahovány vyšší aktivity kyslíku u odlitku 4/2 v celém intervalu tuhnutí.

Vyšší obsah vodíku, jeho vliv na větší výskyt bublin, v odlitcích 4/2 a 4/3 oproti odlitku 4/1, je vzhledem ke způsobu tavení a odlévání málo pravděpodobný.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

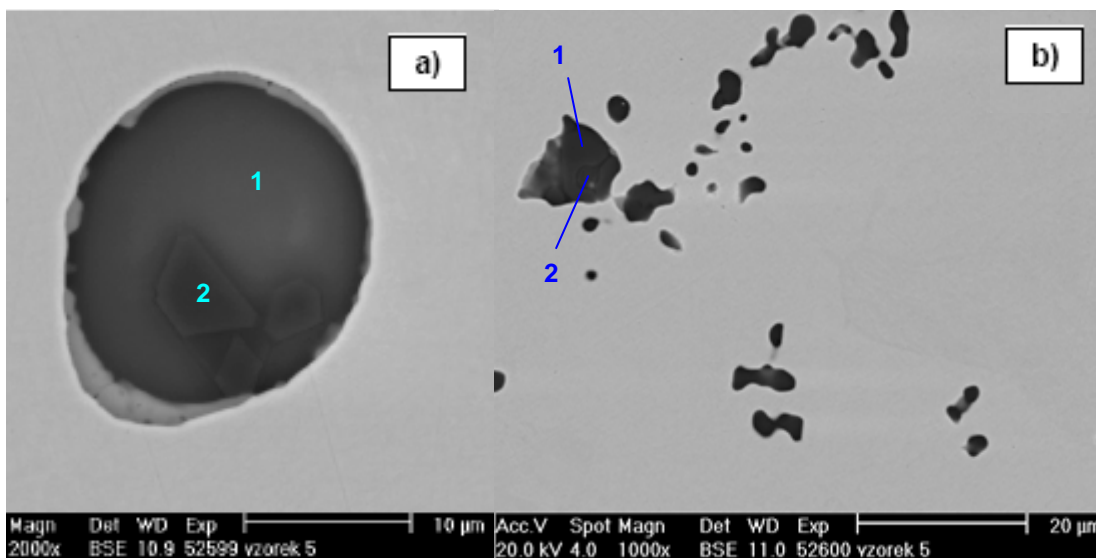


Obr. 33 a) Typický vměstek typu I s homogenně se jevící oxidickou fází (odlitek 4/2)
b) Typický komplexní oxid typu I obsahující jádra Al_2O_3 (odlitek 4/2)

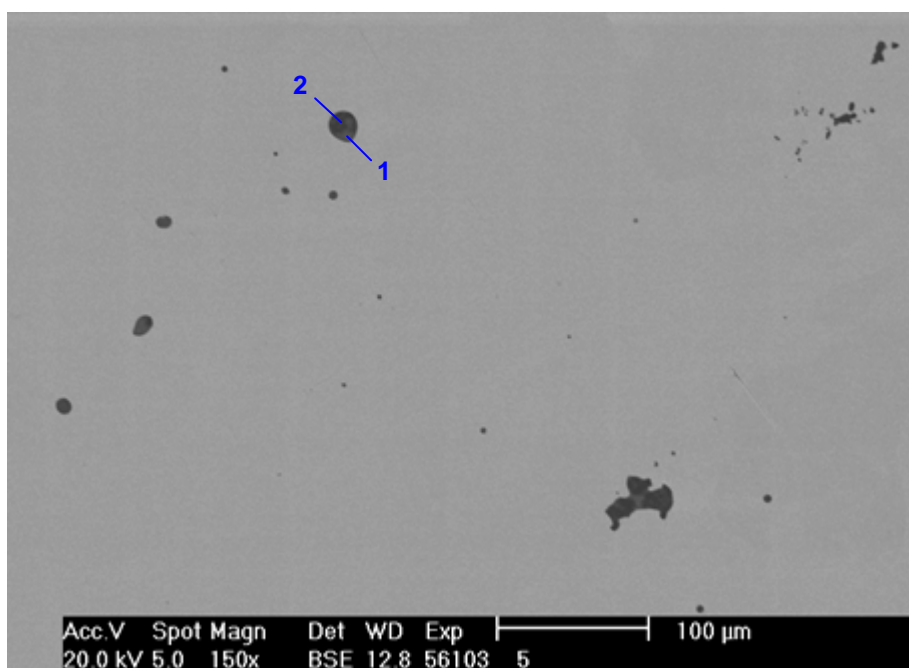


Obr. 34 Bubliny na řezu odlitkem 4/2

Před odlitím **odlitku 4/3** byla pec znovu zapnuta na 1 minutu. Kov byl následně dezoxidován přísadou 0,025 % Al (analyzováno 0,006 % $\text{Al}_{r.k.}$). V důsledku nízké lící teploty započalo měření aktivity kyslíku až během tuhnutí. Vměstky odpovídaly zejména typu I, často s jádrem Al_2O_3 (viz obr. 35 a). Průměrné složení těchto oxidů ukazuje na nižší aktivitu kyslíku oproti odlitku 4/2 (at. %): 26 %Al, 11 %Si a 4,2 %Mn. V určitých mikroobjemech se vyloučily uskupení oxidů na bázi Al odpovídajících typu III se zaoblenými hranami. Na tyto vměstky byly občas napojeny fáze komplexních oxidů – viz obr. 35 b. Od rozsáhlejších oblastí s výskytem vměstků typu I byly vzdáleny několik set mikrometrů (viz obr. 36).



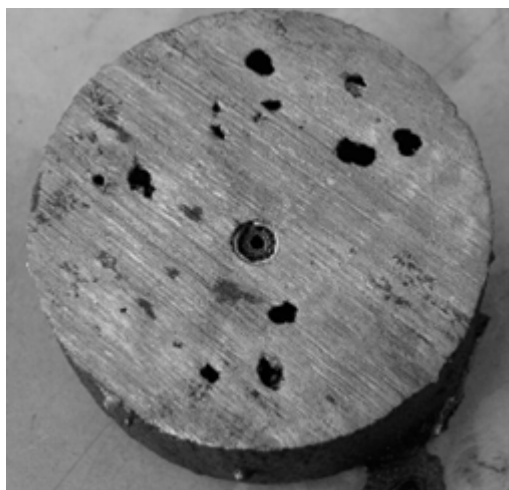
Obr. 35 a) Typický oxisulfid typu I s jádrem Al_2O_3 (odlitek 4/3)
 b) Oxidy typu III se zaoblenými hranami (odlitek 4/3)
 fáze č. 1 je Al_2O_3 , fáze č. 2 je **komplexní oxid** obsahující kromě Al
 nejméně 14 at. %Si a 3 at. %Mn



Obr. 36 Výskyt oxidů typu I a shluků drobných oxidů typu III (odlitek 4/3)

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Ve srovnání s odlitkem 4/1 se zde vyloučilo větší množství bublin po celém průřezu odlitku (viz obr. 37). Vážený průměr obsahu Mn byl v oxidech typu I o 0,8 at. % nižší, avšak při 24x vyšším obsahu Al v oxidech. Uvedené kvantitativní srovnání je problematické vzhledem k obsahu jader Al_2O_3 pouze v odlitku 4/3 (obsah Mn v komplexních oxidech je vyšší u odlitku 4/3). Bylo provedeno také srovnání odlitku 4/3 s níže popsaným odlitkem 5/3, kde aktivita kyslíku činila 21,4 ppm při teplotě likvidu. Po téměř shodné přísadě Al do odlitků 4/3 a 5/3, byl analyzovaný obsah Al v odlitku 5/3 dvakrát vyšší. To ukazuje na vyšší aktivitu kyslíku v odlitku 4/3 (před i po dezoxidaci). Uvedenému odpovídá i nezjištění bublin a typ vyloučených vměstků v odlitku 5/3. Z uvedeného tedy lze usuzovat na vyšší aktivity kyslíku v odlitku 4/3 oproti odlitku 4/1 dosahované během tuhnutí. Při teplotě likvidu tedy mohla být aktivita kyslíku v odlitku 4/3 vyšší než 23 ppm.



Obr. 37 Bubliny na řezu odlitkem 4/3

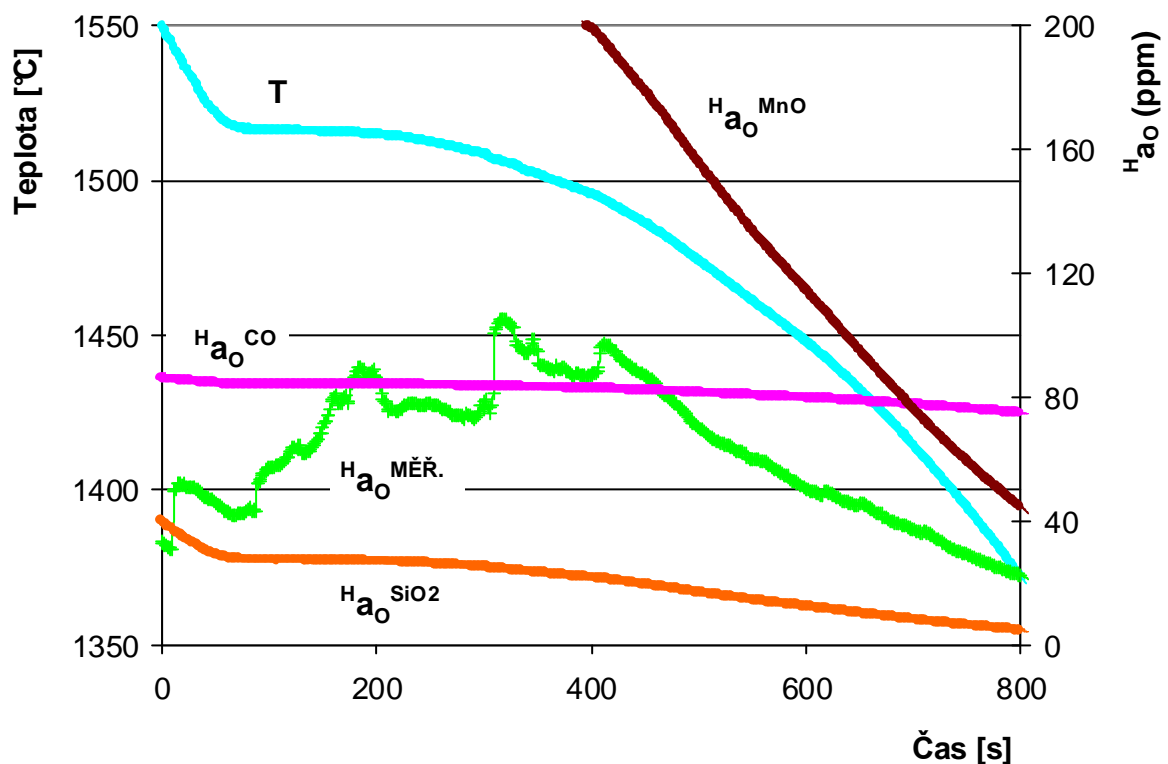
Odlitek 5/1 byl odlit bez přísady Al. Odpichová teplota činila 1710 °C. Aktivita kyslíku při teplotě likvidu činila cca 42 ppm – viz obr. 38. Během chladnutí kovu nad teplotou likvidu byly v odlitku termodynamické podmínky pro oxidaci křemíku. Vypočtená rovnovážná aktivita kyslíku O při teplotě likvidu, v soustavě Fe–C–Si–Mn, činila 28 ppm. Na vzniku heterogenních oxidů typu I se značně podílel také mangan (at. %): 2,6 % Al; 26,2 % Si a 8,5 % Mn. Vyskytovaly se zde dvě typické formy těchto oxidů. V prvním případě se jednalo o heterogenní oxidy tvořené světlou fází bohatou na Mn. Uvnitř (příp. spojené s povrchem) byly vyloučeny tmavé fáze na bázi Si (viz obr. 39a). V druhém případě se jednalo o vměstky na bázi Si, v nichž byly vyloučeny světlé fáze (kulovité nebo ostrohranné) bohaté na Mn. U těchto vměstků se také vyskytovala polotmavá fáze bohatší na hliník popsaná u odlitku 4/1 (viz obr. 39b).

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V podmínkách kratší doby tuhnutí v zářezu a v neprůtočném tělísku nebyla tato fáze ve vměstcích nalezena. Největší nalezený vměstek měl průměr 42 μm . Velikost (četnost) vměstků je patrná z obr. 40. V podmínkách kratší doby tuhnutí v zářezu a v neprůtočném tělísku nebyla tato fáze ve vměstcích nalezena.

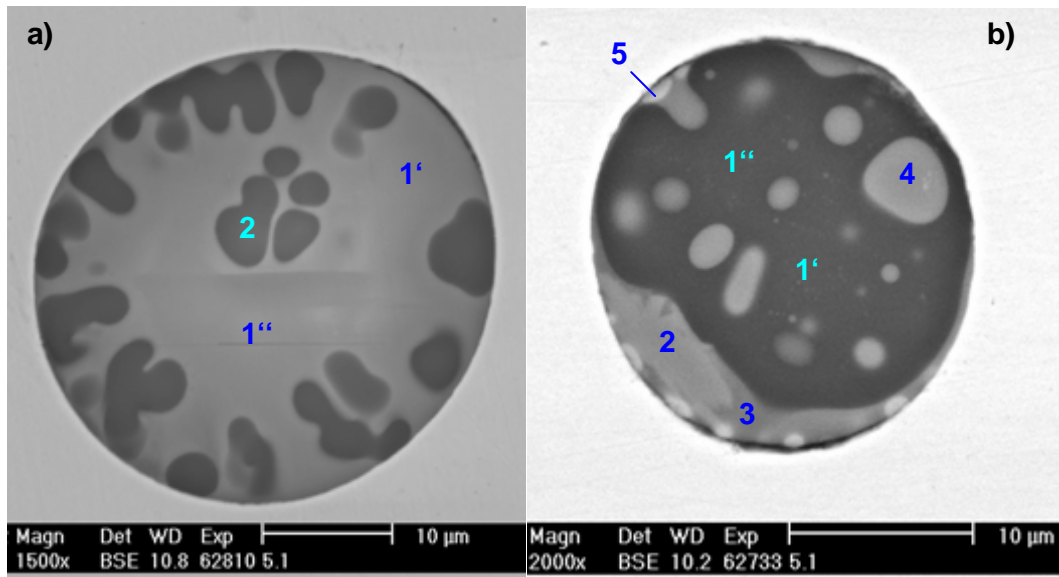
Vypočtená rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik CO klesala během tuhnutí s teplotou od 84 do cca 75 ppm. V odlitku byly zjištěny bubliny (viz obr. 41), příp. staženiny, vyplněné oxidem uhelnatým (lesklý, nezoxidovaný povrch). Některé z bublin uvedených na obrázku 41b byly spojeny s formou, zřejmě tedy nukleovaly v jejích pórech.

Pozn.: Velká staženina v osové části odlitku na obr. 41a byla otevřená (součást povrchu odlitku). Totéž platí i pro odlitky 5/2 a 5/3.

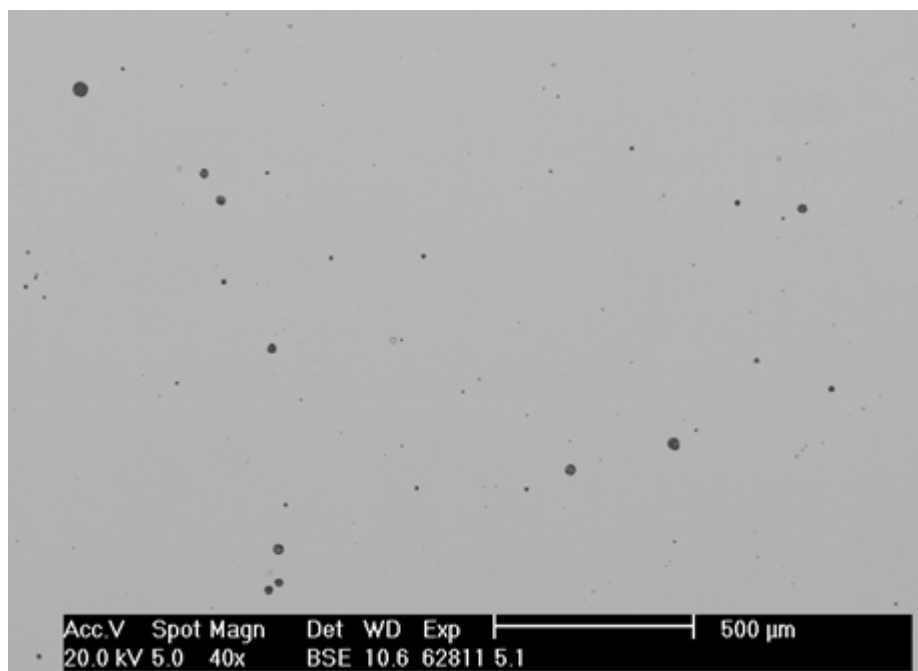


Obr. 38 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 5/1

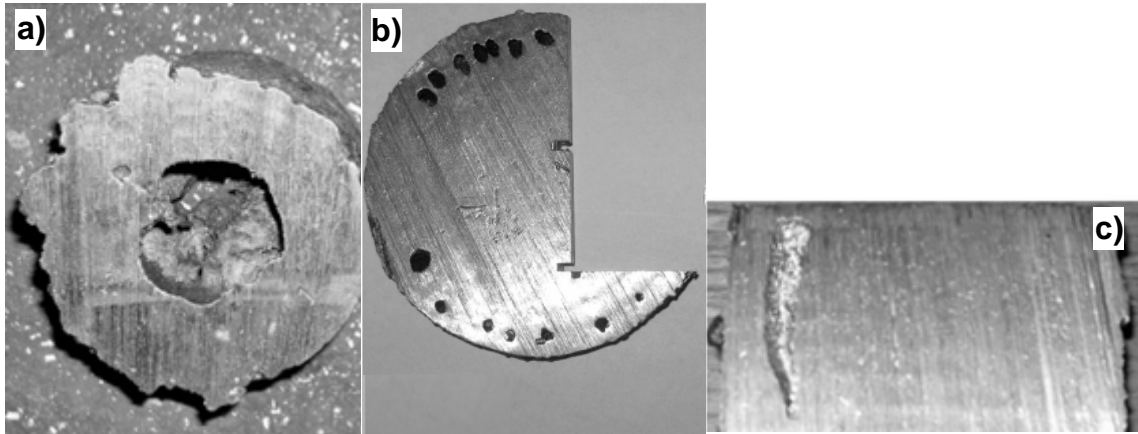
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obr. 39 Typické heterogenní oxidy typu I z oblasti měření H_{a_0} v odlitku 5/1



Obr. 40 Vměstky výhradně typu I v odlitku 5/1 (zvětšeno 40x)



Obr. 41 a) Bublina a staženina v osové části odlitku 5/1; pod místem měření H_{a_0}
 b) Bublina na řezu odlitkem 5/1; 5 mm nad jeho dnem
 c) Bublina dlouhá 4 cm nalezená na řezu rovnoběžném s osou odlitku 5/1

Za účelem posouzení reoxidačních pochodů v neprůtočné tenké části odlitku, byla pod odlitky této tavby přilita zmíněná neprůtočná tělíska (vyříznutá do dna bentonitové syrové formy). Jejich průřez v rovině dna odlitku byl cca 30×15, hloubka: 25 mm. Na rovnoběžném řezu tělískem s osou odlitku 5/1 byla zjištěna větší bublina v jeho spodní části (viz obr. 42). Tento řez byl veden cca 5 mm od stěny tělíska, která je s ním rovnoběžná. Zda bublina byla spojena s povrchem nebylo prověřeno. (Doba tuhnutí zde byla nižší než 15 s). Na řezu provedeném v polovině tělíska, tj. 15 mm od rovnoběžné stěny s tímto řezem, nebyly zjištěny bubliny. Mezi uvedenou bublinou a zmíněným řezem středem tělíska nebyly zjištěny další bubliny.



Obr. 42 Bublina v neprůtočném tělísku přilitém pod odlitkem 5/1

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Průměrné chemické složení pěti největších nalezených vměstků ze spodní poloviny tělíska ve vzdálenosti do 0,5 mm od bubliny bylo následující: 5,4 at. % Al, 25 at. % Si, 9,1 at. % Mn (58 at. % O). Analýza šesti vměstků vzdálených 9 mm od zmíněné bubliny vykazovala v průměru tyto rozdíly: o 0,5 at. % méně Al, o 0,7 at. % méně Si a o 0,9 at. % méně Mn (o dvě procenta více O). Ovlivnění analýz okolními oxidickými fázemi je pravděpodobné u jednoho vměstku z obou uvedených souborů. Analýzy a snímky vměstků jsou uvedeny v příloze 2.

Do uvedeného složení nebyly započítány vměstky zjištěné ve vrstvě do 1 mm nad dnem tělíska. Tyto vměstky byly tvořeny fázemi, jejichž analýza vykazovala 15 a 18,5 at. % Fe. Průměr analyzovaných vměstků byl cca 3,5 μm , nelze tedy vyloučit ovlivnění analýzy maticí. Na to může ukazovat i nízký analyzovaný obsah kyslíku (cca 50 at. %). V tělísku pod odlitkem 5/2 byly fáze s vyšším obsahem Fe zjištěny i v heterogenních oxidech typu I. Průměr těchto fází uvnitř vměstků byl až cca 5 μm .

I v nich byl obsah kyslíku nižší oproti fázím s obsahem Fe do 1 at. % a to o 2 až 9 at. % O. Pouze analýza světlé fáze oxidu (Al, Si, Mn) s 0,8 at. % Fe vykazovala o 0,8 at. % méně kyslíku (tj. 55 at. %) oproti sousední tmavé fázi oxidu (Al, Si, Mn) se 7,6 at. % Fe. (Místo analýzy uvedené světlé fáze: střed vměstku o průměru 12 μm , místo analýzy fáze se 7,6 at. % Fe: 2,7 μm od okraje vměstku). Zejména však tato fáze se 7,6 at. % Fe obsahovala nejvyšší analyzovaný obsah Si ve fázích vměstků v neprůtočných tělískách pod odlitky 5/1 i 5/2 (a to 34,3 at. % Si). K ovlivnění analýzy maticí tedy v tomto případě dojít nemuselo. Pro fáze s vyšším analyzovaným obsahem Fe než 7,5 at. % byl dále typický vysoký obsah Si (> 28,5 at. %) a naopak nižší obsah Al (< 1,2 at. %) i Mn (< 3,5 at. %) ve srovnání s 12-ti ze 13-ti analyzovaných fází o nižším obsahu než 1 at. % Fe. Analýzy i snímky těchto vměstků jsou uvedeny v příloze 2.

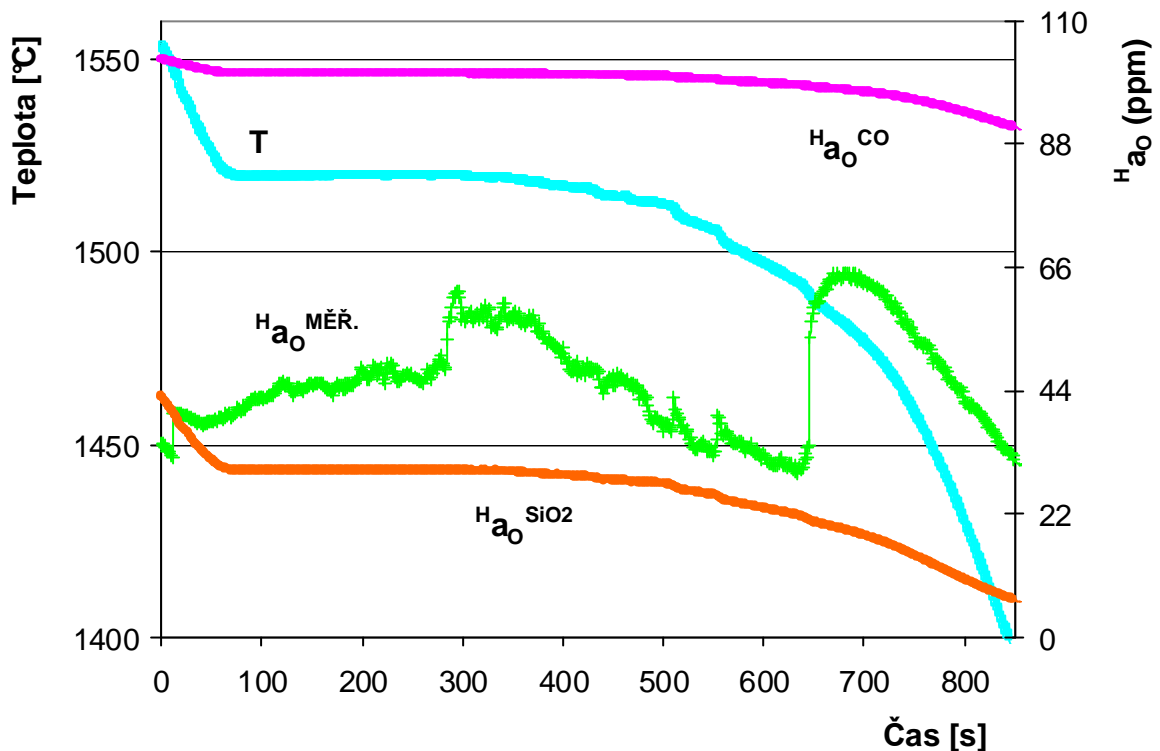
V odlitku 5/1 byl ověřován **vliv doby tuhnutí na složení oxidů**. Vybrána byla místa s dobou tuhnutí cca 0,3; 2 a 12 min. Doba tuhnutí 0,3 min přísluší spodní části zářezu pod odlitkem (bubliny v zářezu nebyly nalezeny – dva řezy provedeny rovnoběžně s osou odlitku, jeden kolmo na osu cca 10 mm nad dnem zářezu). Obě delší doby tuhnutí náleží osově oblasti odlitku v různé vzdálenosti od dna. Doby tuhnutí 0,3 a 2 min byly stanoveny pomocí numerické simulace v programu ProCast (viz složka „Doby tuhnutí“ na přiloženém CD). Interval tuhnutí 12 minut byl stanoven ze skutečně naměřené křivky chladnutí během měření aktivity kyslíku. V každém z těchto míst bylo analyzováno 15 až 16 heterogenních oxidických vměstků. Chemické složení vměstků (vážený průměr) se v místech s dobou tuhnutí 12 min (viz výše) a 2 min

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

(2,7 at. %Al, 26,5 at. %Si a 8,6 at. %Mn) téměř nelišilo. Pouze v místě s dobou tuhnutí cca 0,3 min byl v oxidech zjištěn vyšší obsah hliníku (3,6 at. %Al, 26,1 at. % Si a 8,6 at. % Mn). Uvedené analýzy včetně snímků vměstků jsou k dispozici v příloze 3.

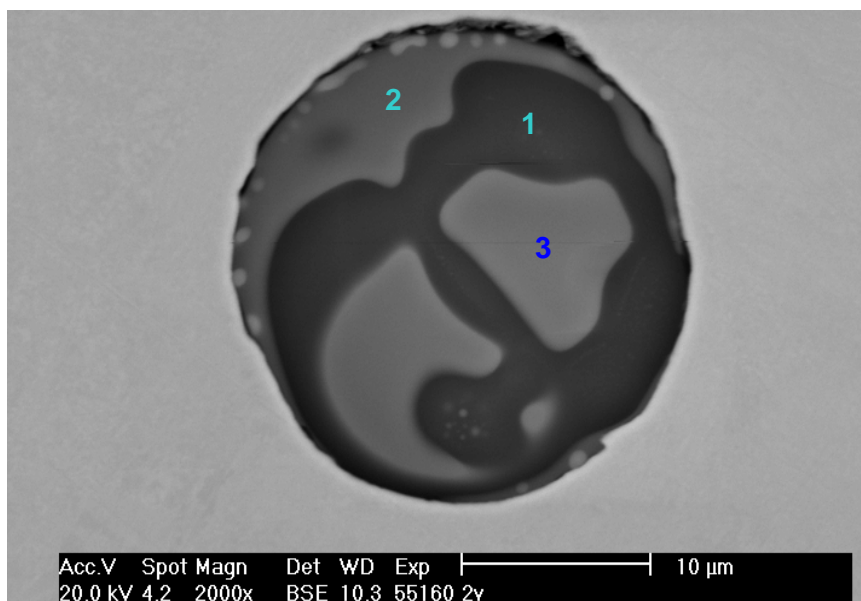
Před odlitím **odlitku 5/2** byla pec znovu zapnuta na minutu. Odlitek byl odlit bez přísady Al. Aktivita kyslíku při teplotě likvidu činila 38 ppm – viz obr. 43. Termodynamické podmínky ukazovali na oxidaci křemíku. Vypočtená rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik SiO_2 , v soustavě Fe–C–Si–Mn, činila 29,5 ppm při teplotě tuhnutí. Průměrné chemické složení oxidických fází vměstků typu I bylo následující (at. %): 2,1 % Al; 28,7 % Si; 7,5 % Mn. Nižší obsah Mn oproti oxidům v odlitku 5/1 je v souladu s nižší naměřenou aktivitou kyslíku při teplotě likvidu. Typy vměstků zde byly podobné jako u odlitku 5/1 (viz obr. 44), avšak vměstky totožné s typickým vměstkem na obr. 39a se zde téměř nevyskytovaly.

Vypočtená rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik CO klesala během tuhnutí s teplotou od 101 do cca 92 ppm. Na řezech odlitkem byly zjištěny bubliny – viz obr. 45. Z obr. 45 b je zřejmý výskyt bublin v menším rozsahu oproti stejné rovině řezu odlitkem 5/1 (obr. 41 b). To je také v souladu s nižší naměřenou aktivitou kyslíku při teplotě likvidu.

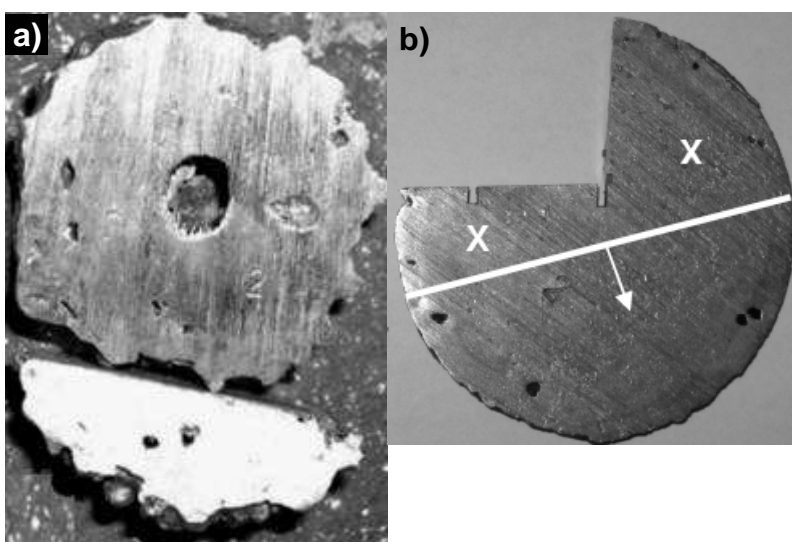


Obr. 43 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 5/2

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obr. 44 Typický heterogenní oxid typu I z oblasti měření H_{a_0} v odlitku 5/2



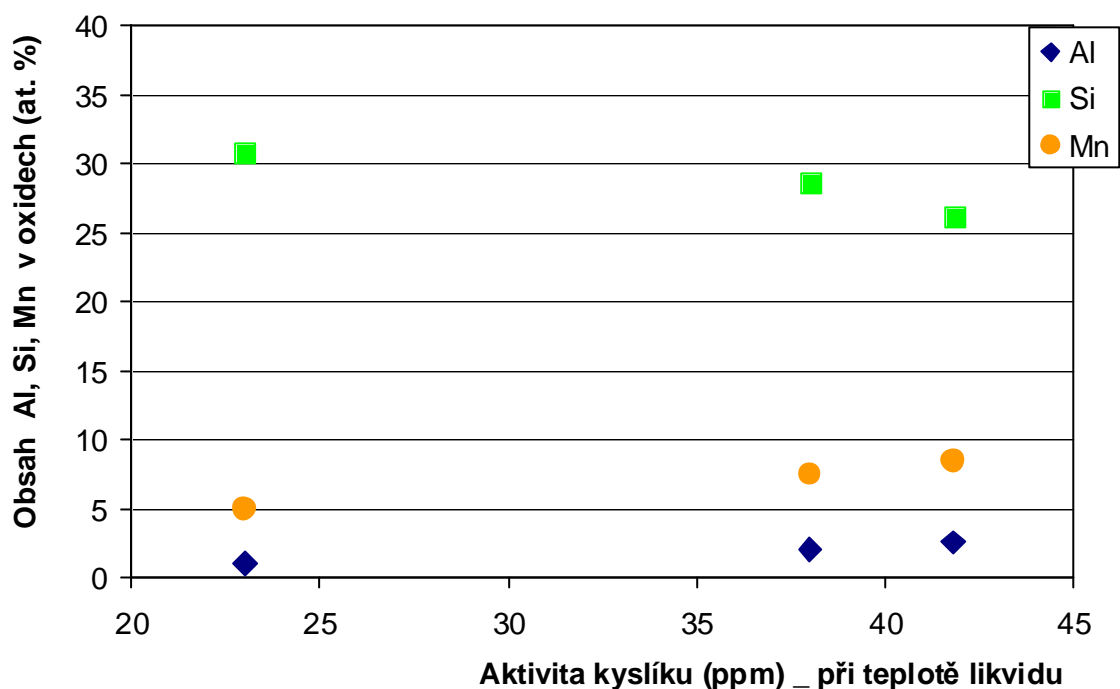
Obr. 45 a) Bubliny a staženina v osové části odlitku 5/2 pod místem měření H_{a_0}
b) Oblast vyznačená šipkou je 5 mm nad dnem odlitku. Velikost bublin ve zbytku průřezu nelze srovnávat s obr. 41b, neboť jde o oblast cca 0,5 až 1,5 mm nad dnem odlitku (bubliny se kuželovitě rozšiřovaly směrem nahoru)

Také v neprůtočném tělísku přilitém pod odlitkem byly zjištěny bubliny (viz obr. 46). Vyskytovaly se zde heterogenní vměstky typu I kvalitativně shodné s vměstky v odlitku. Zdejší výskyt specifických vměstků s vyšším analyzovaným Fe v jedné z oxidických fází byl diskutován výše.



Obr. 46 Drobné bubliny (průměr cca 2 mm)
nad dnem neprůtočného tělíska (odlitek 5/2)

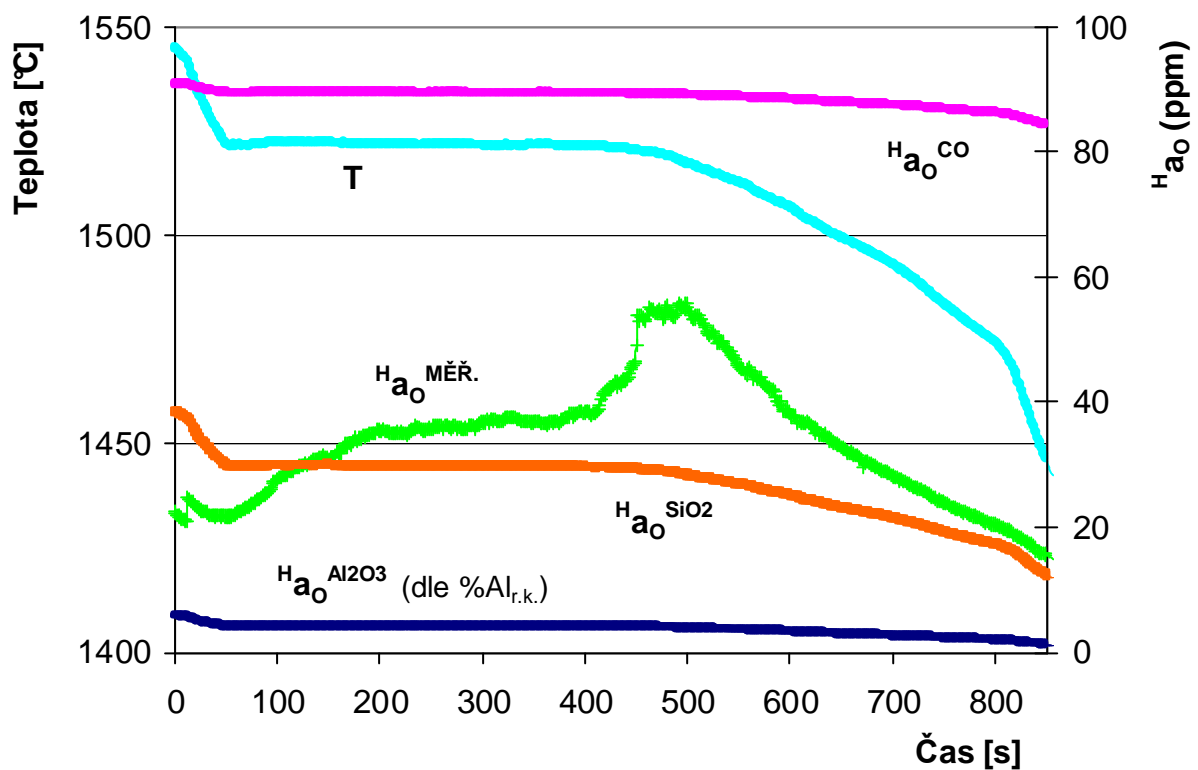
Vliv aktivity kyslíku na složení oxidů v odlitcích z taveb 4 a 5, v nichž byly výsledné termodynamické podmínky dosaženy přetavením shodné a uklidněné vsázky (tedy reoxidací), je zřejmý z obr. 47. Aktivita kyslíku byla u těchto odlitků ovlivněna odpichovou teplotou, příp. i dobou indukčního míchání. Obsah Al v oxidech byl nižší než 3 at. %. Jeho koncentrace v oxidech přitom rostla s aktivitou kyslíku v kovu. Stejný trend vykazoval dle předpokladů obsah manganu v oxidech. Naopak obsah křemíku klesal s aktivitou kyslíku naměřenou při teplotě likvidu.



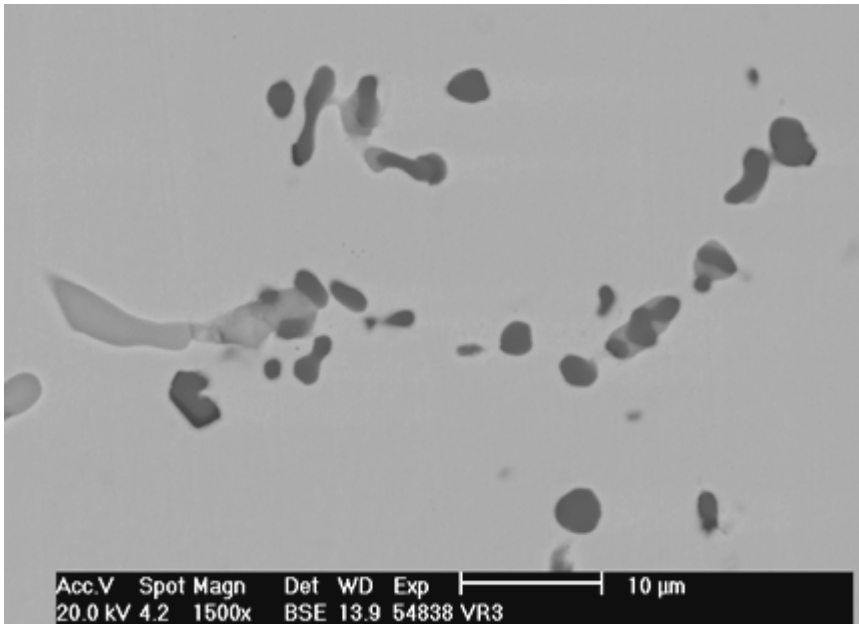
Obr. 47 Změna složení oxidů v závislosti na aktivitě kyslíku v odlitcích odlitých z oceli bez přidaného Al (Si) během tavby a odlévání; odlitky: 4/1, 5/1 a 5/2

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

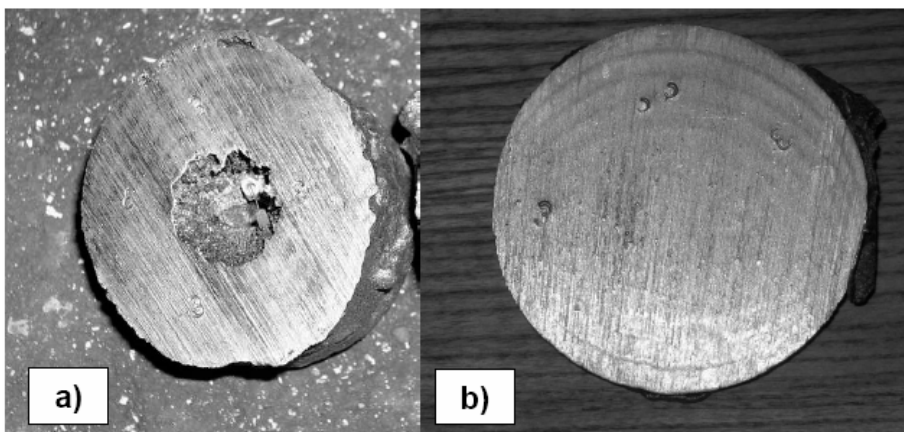
Odlitek 5/3 byl odlit s přísadou 0,03 %Al (0,005 %Al_{r.k.} v odlitku). Naměřená aktivita kyslíku při teplotě likvidu činila 21,4 ppm – viz obr. 48. Vyloučené oxidy typu III se zaoblenými hranami (viz obr. 49) průměrně obsahovaly (at. %): 43,1 % Al, 1,7 % Si a 0,2 % Mn. Sulfidy na bázi MnS byly vyloučeny lokálně jen na některých oxidech, příp. se jednalo o hrubé sulfidické fáze většinou obsahující oxidická jádérka. Sulfidy typu II zde nebyly zjištěny. Vypočtená rovnovážná aktivita kyslíku pro vznik CO klesala během tuhnutí s teplotou od cca 89 do 85 ppm. V odlitku nebyly nalezeny bubliny (viz obr. 50).



Obr. 48 Naměřené a rovnovážné aktivity kyslíku v odlitku 5/3



Obr. 49 Typické oxidy typu III se zaoblenými hranami (tmavé) a sulfidy (světlé) v odlitku 5/3

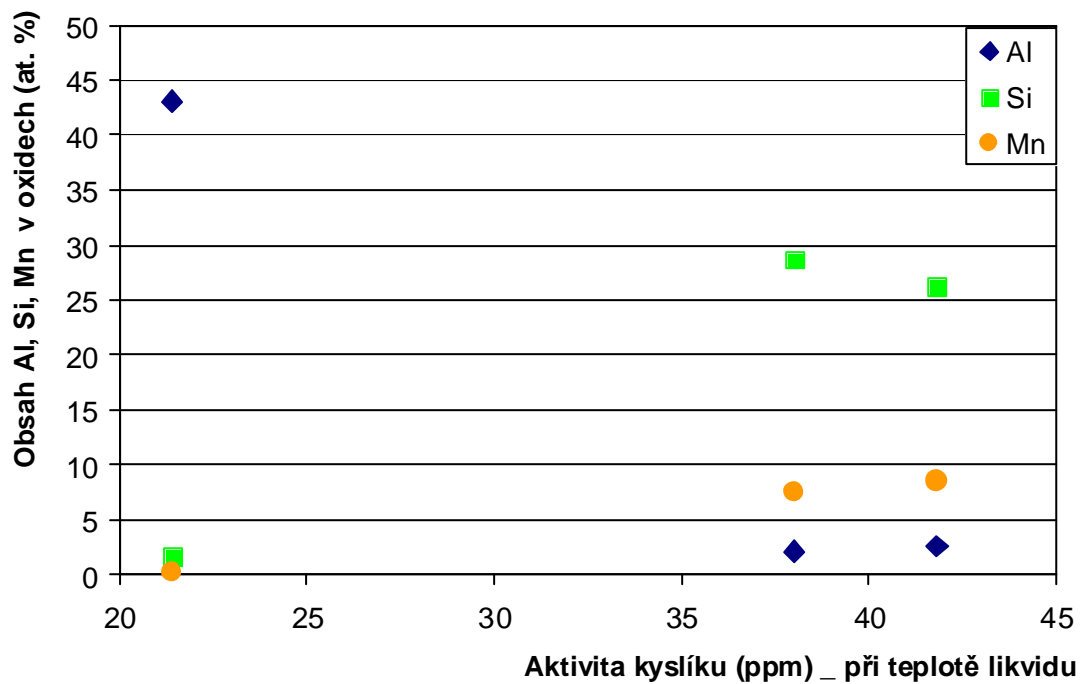


Obr. 50 a) průřez pod místem měření H_{a0} bez bublin (staženina v osově části odlitku 5/3)
 b) průřez 5 mm nad dnem odlitku 5/3 bez bublin (*dutiny byly způsobeny razníkem při označování vzorku*)

V neprůtočném tělísku pod odlitkem 5/3 se vyskytoval stejný typ vměstků jako na obr. 48. Bubliny zde tedy nebyly očekávány ani nalezeny.

Korelace mezi chemickým složením oxidických vměstků a aktivitou kyslíku při teplotě likvidu u tavby 5 je uvedena na obr. 51.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obr. 51 Změna složení oxidů v závislosti na aktivitě kyslíku při teplotě likvidu (tavba 5)

Tabulka 2 Naměřené a vypočtené aktivity kyslíku, výskyt bublin a vměstků typu I

1	Teplota likvidu [°C]	H_{aO} při T_l (ppm)	Rovnovážná H_{aO} pro vznik CO (ppm)	5	Průměrné chemické složení vměstků			Al v oceli (hm. %)	Výskyt	
					Al	Si	Mn		bublin	typu vměstků
					(at. %)					
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1/1	1509	71	243 až 228	3,4	1,2	18	14,7	0,002	Ano	I
1/2	1521	49	241–225	4,9	25,9	9,5	6,3	0,021	Ano	I (+ III)
1/3	1513	6,8	215–204	32	41,6	0	0	0,091	Ne	III
2/1	1505	19,3	115–108	6	10,2	26,6	1,3	0,006	Ne	I
2/2	~ 1506	16,5	119–?	7,2	26,1	13,2	0,5	0,023	Ne	III + I
2/3	~ 1516	15,3	125–?	8,2	33,4	8,1	0,1	0,047	Ne	III
3/1	> 1521	< 21	~ 98–93	?	41,6	0,6	0,0	0,031	Ne	III
4/1	1523	23	97–91	4,2	1,1	30,8	5,0	< 0,005	Ano	I
4/2	> 1521	> 23	~ 110–?	?	23,3	11,4	5,7	< 0,005	Ano	I + III
4/3	> 1524	> 23	~ 98–?	?	26	11	4,2	0,006	Ano	I + III
5/1	1516	41,8	84–75	2	2,6	26,2	8,5	< 0,005	Ano	I
5/2	1520	38	101–92	2,7	2,1	28,7	7,5	< 0,005	Ano	I
5/3	1521	21,4	89,5–85	4,2	43,1	1,7	0,2	0,012	Ne	III

V 1. sloupci je uvedeno označení odlitku. Ve 2. sloupci je uvedena teplota likvidu odečtená z křivky chladnutí. 3. sloupec uvádí naměřenou aktivitu kyslíku při teplotě likvidu, příp. odhad její mezní hodnoty dle výše uvedených kritérií. Ve 4. sloupci je uvedena vypočtená rovnovážná aktivita kyslíku s uhlíkem při teplotě likvidu až solidu. (Stanovení, příp. odhad T_S , viz soubor: „Teploty solidu.xls“ na přiloženém CD. Doba tuhnutí v místech měření všech odlitků z tab. 2 činila cca 12 až 15 min). V 5. sloupci je uveden poměr odpovídající teplotě likvidu mezi rovnovážnou aktivitou kyslíku pro vznik CO a naměřenou aktivitou kyslíku. Pokud byl tento poměr menší než 3,5, byly v odlitcích nalezeny bubliny vyloučené ve větším rozsahu. Při větším poměru než 5,9 nebyly nikdy bubliny zjištěny (interval 5 až 5,9 nebyl prověřen). V 6. až 8. sloupci je uvedeno průměrné složení analyzovaných oxidů. V 9. sloupci je uveden obsah celkového Al v oceli. 10. a 11. sloupec udává výskyt bublin a typy vměstků ve sledovaných odlitcích. Vměstky typu III se vyskytovaly buď samostatně nebo ve středu kulovitých oxidů. (V odlitku 1/2 nebyla samostatná fáze Al_2O_3 nalezena)

6. SHRNUÍ PRÁCE

Z rozboru literatury vyplývá, že při odlévání dezoxidované oceli mohou v důsledku reoxidačních pochodů nastat v odlitku podmínky pro tvorbu bublin. Příčinou jejich vzniku tedy může být tvorba CO. Kritickými místy jsou tzv. tišiny [2, 3], dle [8] tenké části odlitků. Prokázat vysokou aktivitu kyslíku v (mikro)objemech v okolí bublin lze prostřednictvím chemického složení (morfologie) vměstků. Dle chemického složení oxidických fází vměstků je teoreticky možné semikvantitativně stanovit aktivitu kyslíku v údobí tvorby těchto oxidů v daném místě odlitku (viz vztah (1)). Potom je možné odhadnout i možnost vzniku CO bublin ve zkoumaném místě. A to porovnáním uvedené odhadnuté aktivity kyslíku s její rovnovážnou hodnotou pro vznik CO.

V rámci předkládané práce byly odlity experimentální odlitky. Chemické složení vměstků, zjištěných v odlitcích v rámci jednotlivých taveb, neodporovalo naměřeným aktivitám kyslíku při teplotě likvidu. S přidavkem hliníku klesala aktivita kyslíku a podíl Al v oxidech stoupal na úkor Si a Mn. V případě srovnání odlitků bez přidaného hliníku z taveb 4 a 5, uskutečněných za podobných podmínek*, byl s rostoucí aktivitou kyslíku dle předpokladů zjištěn růst obsahu Mn v oxidech (viz obr. 47). S aktivitou kyslíku rostl také nízký obsah Al v oxidech (1,1 až 2,6 at. % Al). Obsah Si, dominantního prvku v oxidech, naopak klesal.

*) U taveb 3 až 5 byla přetavena shodná a uklidněná vsázka. (Pouze u tavby 3 bylo upraveno chemické složení přísadou 0,3 % Si před odpichem). Během taveb 1 a 2 musel být uklidňován uhlíkový var různými přísadkami Al do pece před odpichem. To ovlivnilo složení oxidů v odlitku 2/1 bez přidaného Al do pánve (10 at. % Al v homogenních oxidech typu I).

Již z obr. 7, 10 a 13 je z křivek vyjadřujících rovnováhu v soustavě Fe–Al–O, Fe–Si–O, Fe–C–O a Fe–Mn–O zřejmé, že při chemickém složení oceli použité při experimentech může být ocel dezoxidována Al případně Si. Nikoliv však Mn. Afinita manganu ke kyslíku je z těchto tří prvků nejnižší. K oxidaci manganu dochází při příznivém chemickém složení kovu již při aktivitách kyslíku nižších než je rovnovážná aktivita kyslíku se vznikajícím MnO. V těchto podmínkách vznikají komplexní oxidy s aktivitou MnO \ll 1. V oxidech typu I v odlitku 2/1 byl zjištěn průměrný obsah manganu 1,3 at. % již při aktivitě kyslíku 19,3 ppm při teplotě likvidu.

Vměstky výhradně typu I se vyskytovaly v oceli při aktivitě kyslíku vyšší než cca 20 ppm (19,3 až 71 ppm) při teplotě likvidu. U odlitků s výskytem výhradně vměstků typu III byly naměřeny aktivity kyslíku 6,8 až 21,4 ppm při teplotě likvidu. Vměstky typu I vznikají během odlévání v reoxidované oceli. Tyto kulovité vměstky se vyloučily ve všech odlitcích obsahujících bubliny. Výhradní výskyt vměstků typu I však byl

zjištěn také v odlitku 2/1, v němž bubliny nebyly nalezeny.

Byť jsou podmínky pro vyloučení CO bublin citlivé na obsah uhlíku v oceli, platí následující srovnání průměrných hodnot pro všechny odlitky z tab. 2. Ve všech odlitcích s výskytem bublin obsahovaly oxidy mangan v množství nejméně 4 atomová procenta (4,2 až 14,7 at. %). Oxidy v odlitcích bez bublin obsahovaly maximálně cca 1,3 atomová procenta manganu. Ve většině případů se jednalo pouze o desetiny procenta nebo mangan v oxidech nebyl prokázán. Pokud byl součet obsahů Al + Si v oxidech nižší než 36 at. %, vyskytovaly se v odlitcích vždy bubliny. Naopak při součtu Al + Si vyšším než 39 at. % ve vměstcích se bubliny v odlitcích nevyskytovaly. Při obsahu cca 37 at. % (Al + Si) byly v jednom případě nalezeny bubliny (odlitek 4/3), v druhém nikoliv (odlitek 2/1).

Obsah manganu v jednotlivých oxidických vměstcích typu I se v rámci daného odlitku značně lišil. Především v odlitcích bez přidaného hliníku 1/1, 4/1, 5/1 a 5/2. U odlitků 4/1, 5/1 a 5/2 se průměrný obsah Mn v oxidech pohybuje v intervalu od 2,4 až 3,6 at. % do 12,8 až 15,2 at. % (viz obr. 1 až 3 v příloze 1 a obr. 1 a 2 v příloze 3). Z uvedeného vyplývá, že v kovu existovala během tuhnutí chemická heterogenita. Ta byla prokázána také v odlitcích, v nichž se vyskytovaly oxidy typu I spolu s oxidy typu III. Zejména se jedná o odlitek 4/3. Na obr. 36 jsou oblasti výskytu vměstků typu I a III navzájem vzdáleny několik set mikrometrů.

Oxidy typu III se vyskytovaly v odlitcích s bublinami i bez bublin. V odlitcích s bublinami 1/2, 4/2 a 4/3 byl korund přítomen v některých kulovitých oxidech jako jejich jádro. Vznik těchto jader je spojen s podmínkami na začátku dezoxidace po přísadě dezoxidačního hliníku. Homogenní komplexní oxidické vměstky, analyzované v těchto odlitcích, obsahovaly průměrně 1,6x více at. % Al oproti komplexním oxidům vyloučeným na jádru Al_2O_3 . Z toho lze usuzovat na růst jádra i po zahájení tuhnutí. (Průměrný obsah Mn byl v oxidech bez jádra 1,3x nižší oproti komplexním oxidům s jádrem. Avšak korelace mezi obsahy Mn a Al v oxidech prokázána nebyla). Výskyt oxidů typu I a samostatných oxidů typu III byl u odlitků s bublinami zjištěn kromě zmíněného odlitku 4/3 také u odlitku 4/2. Zde však byl výskyt vměstků typu III vzácný. Oba uvedené typy vměstků obsahoval i vzorek přilý k odlitku 2/2, v němž bubliny nebyly zjištěny. Jedině u taveb s dostatečně vysokým obsahem hliníku docházelo po odlití k redukci všech vměstků typu I tvořených oxidy s nižší afinitou ke kyslíku hliníkem. Takto vznikaly oxidy typu III na bázi Al nalezené v odlitcích bez bublin 1/3, 3/1 a 5/3.

6. SHRNOTÍ PRÁCE

Z porovnání rozměrů vměstků v odlitcích 1/1 vs. 1/2 (obrázky 8 vs. 11 b) a 4/1 vs. 5/1 (obrázky 30 vs. 40) je zřejmé, že maximální velikost oxidů typu I rostla s aktivitou kyslíku v kovu.

Naměřená aktivita kyslíku před zahájením tuhnutí byla vždy nižší než odpovídá rovnováze s uhlíkem (nejméně 2x při teplotě likvidu). Bez zvýšení aktivity kyslíku během tuhnutí by nemohlo dojít k vyloučení {CO}. V důsledku pravděpodobné přítomnosti dusíku i vodíku v každém odlitku, lze očekávat nižší aktivity kyslíku nutné pro vyloučení bublin oproti vývinu bublin čistého oxidu uhelnatého.

Z hlediska **výskytu bublin** lze odlitky rozdělit do tří skupin.

V první skupině odlitků nebyly nalezeny bubliny. Aktivity kyslíku se pohybovaly pod hranicí 22 ppm při teplotě likvidu.

Při teplotě likvidu byl nejnižší rozdíl mezi rovnovážnou aktivitou kyslíku pro vznik CO a naměřenou aktivitou kyslíku 4,2-násobný (odlitek 5/3). Aby došlo k vyloučení bublin, musel by být tento rozdíl nižší. V ostatních odlitcích této skupiny byl uvedený rozdíl 6-ti až 32-násobný.

Ve druhé skupině se vyloučily bubliny v menším rozsahu. V odlitku 1/2 z oceli s 0,08 % C byly zjištěny drobné bubliny, jejichž průměr, příp. delší rozměr v rovině řezu odlitkem, dosahoval maximálně cca 2,5 mm. Aktivita kyslíku při teplotě likvidu činila 49 ppm. V odlitku 4/1 z oceli s 0,18 % C se několik velkých bublin vyloučilo pouze v okrajové části odlitku (viz RTG snímek – obr. 31b). Větší z rozměrů protáhlých bublin nepřesahoval 6 mm. Ke vzniku těchto bublin stačila aktivita kyslíku 23 ppm při teplotě likvidu. Maximální aktivita kyslíku při teplotě likvidu, kdy ještě v oceli s 0,19 % C nedošlo k vyloučení bublin, činila 21,4 ppm. Uvedených 23 ppm by pak mohlo být přibližnou *hranicí* pro vyloučení bublin v okrajových oblastech experimentálního odlitku o obsahu uhlíku 0,18 %.

Tyto bubliny se vyskytovaly při 4,2x a 4,9x vyšší rovnovážné aktivitě kyslíku pro vznik CO oproti naměřené hodnotě při teplotě likvidu.

Ve třetí skupině odlitků se bubliny vyskytovaly ve větším rozsahu. V odlitku z oceli s 0,08 % C byly zjištěny při aktivitě kyslíku 71 ppm při teplotě likvidu. V odlitcích z oceli s 0,17 až 0,2 % C byl prokázán větší výskyt bublin od aktivity kyslíku 38 ppm při teplotě likvidu.

Rozsáhlejší výskyt bublin byl zjištěn nejvýše při 3,4x vyšší rovnovážné aktivitě kyslíku pro vznik CO oproti její naměřené hodnotě při teplotě likvidu (odlitek 1/1).

V tenkostěnném průtočném místě, tj. v zářezu odlitku 4/1, byla zjištěna bublina spojená se stěnou formy se znaky sekundární struskovitosti (včetně bílé strusky v bublině). V oblasti vzniku bubliny, ve vrstvě široké 2 mm mezi formou a bublinou, bylo analyzováno sedm největších nalezených vměstků. V důsledku menších rozměrů analyzovaných fází je nutné zejména u dvou vměstků předpokládat ovlivnění jedné analýzy okolní fází. Tímto pravděpodobně způsobená chyba by měla být dle porovnání s ostatními analýzami menší než 0,5 at. % Mn z průměrné hodnoty 6,4 at. % Mn. Získané průměrné hodnoty (1,5 at. % Al, 29 at. % Si) vykazují vyšší obsahy Mn o 1,4 at. % a Al o 0,4 at. % (také více Fe o 2,4 at. %) oproti 14-ti vměstkům analyzovaným v místě měření aktivity kyslíku v odlitku. Pokud by průměrné hodnoty z provedených analýz odpovídaly situaci v kovu v oblasti vzniku bubliny*, bylo by možné za pravděpodobnou příčinu vzniku bubliny označit sekundární oxidaci. (Což platí i po odečtení případné výše uvedené chyby, z hlediska obsahu Mn).

*) Počet analyzovaných vměstků je v okolí bubliny dvakrát nižší oproti odlitku, což může ovlivnit průměrné hodnoty. Nicméně 7 ze 14-ti vměstků v odlitku obsahovalo méně Mn než vměstek s nejnižším průměrným obsahem Mn v okolí bubliny. I to může ukazovat na vyšší aktivitu kyslíku v pravděpodobné oblasti vzniku bubliny.

Pod odlitky s bublinami 5/1, 5/2 a 5/3 byla přilita tenkostěnná neprůtočná tělíska (vyříznutá do syrové bentonitové formy). V jednotlivých tělíscích se vyskytovaly stejné typy vměstků dle Simsovy klasifikace jako v odlitcích. Výskyt bublin také korespondoval s jednotlivými odlitky. Ve spodním rohu tělíska pod odlitkem 5/1 bylo analyzováno 5 vměstků v okolí bubliny (do 0,5 mm od bubliny). Ve stejné výšce, avšak na řezu středem tělíska bez bublin, bylo analyzováno 6 vměstků (9 mm od uvedené bubliny). Analýzy vměstků v okolí bubliny vykazovaly o cca 0,5 at. % vyšší obsah Al a Si (5,4 at. % Al, 25,2 at. % Si). Obsah Mn byl vyšší o 0,9 at. % (9,1 at. % Mn). Analýzy tedy ukazují na vyšší aktivitu kyslíku v okolí bubliny. (Ovlivnění analýz okolními fázemi je pravděpodobné u jednoho vměstku z obou analyzovaných souborů. S rostoucím počtem analyzovaných vměstků by pravděpodobně došlo ke změnám průměrných hodnot). Přispění segregáčnických pochodů na vyloučení uvedené bubliny odpovídá době tuhnutí kratší než 15 s.

Vážený aritmetický průměr ze složení všech 11-ti vměstků z neprůtočného tělíska pod odlitkem 5/1 vykazuje cca 2x více Al (5,1 at. %) oproti místu měření aktivity kyslíku v ose odlitku.

6. SHRNU TÍ PRÁCE

Analýzy 15-ti až 16-ti vměstků v místech s dobou tuhnutí 0,3; 2 a 12 min vykazovaly menší rozdíly než 0,5 at. % v obsazích Si a Mn (tj. 26,1 až 26,5 at. % Si a 8,5 až 8,8 at. % Mn). Pouze obsah Al ve vměstcích v místě s dobou tuhnutí cca 0,3 min, činil 3,6 at. % oproti 2,6 resp. 2,7 at. % v místech s dobami tuhnutí cca 2 a 12 min (oblast osy odlitku). Bude-li tedy prováděn odhad aktivity kyslíku při teplotě tuhnutí v mikroobjemu odlitku dle chemického složení vměstků, není zřejmě nutné zohledňovat vliv rychlosti tuhnutí na složení vměstků v intervalu 2 až 12 min. U krátkých dob tuhnutí (0,3 min a méně) může být složení vměstků rychlostí tuhnutí mírně ovlivněno.

Podmínky experimentu se lišily od podmínek za jakých při odlévání probíhá reoxidace kovu. Ocel byla vyrobena na kyselé indukční peci a počáteční aktivity kyslíku před dezoxidací byly v některých případech relativně nízké. Odlévané odlitky byly jednoduchého tvaru a vtoková soustava byla krátká. Během odlévání a po naplnění odlitku klesala rychle teplota, což ztěžovalo měření aktivity kyslíku.

V praxi lze předpokládat, že lze vyrobit zdravé odlitky i při nízkých obsazích hliníku, pokud je v oceli nízká aktivita kyslíku po odlití do formy. Jestliže při reoxidaci dochází k významnému zvýšení aktivity kyslíku pak i při vyšších obsazích hliníku mohou vznikat v odlitcích bubliny.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Pecina, V., Šenberger, J., Kaňa, V. Vliv aktivity kyslíku na složení vměstků a vznik bublin v ocelích s méně než 0,25 % C. *Slévárenství*. 2009, č. 9/10, s. 342–347. ISSN 0037–6825.
- [2] Příbyl, J. Bodliny v „tišinách“ ocelových odlitků. *Slévárenství*. 1987, č. 4/5, s. 184–192. ISSN 0037–6825.
- [3] Příbyl, J. *Řízené tuhnutí ocelových odlitků*. 1. vyd. SNTL Praha. 1986. 384 s.
- [4] Chmelař, M. aj. Příspěvek k mechanismu tvorby bublin v „tišinách“ ocelových odlitků. *Slévárenství*. 1998, č. 3/4, s. 89–93. ISSN 0037–6825.
- [5] Sims, C. E., Dahle, F. B.: Effect of Aluminium on the Properties of Medium Carbon Cast Steel, *Transactions of the American Foundrymen's Association*. 46, 1938, s. 65–104.
- [6] Bůžek, Z., Schindlerová, V. Zpřesnění Simsovy klasifikace typů siřníkových vměstků vznikajících v oceli na odlitky. *Slévárenství*. 1972, č.10, s. 409–412. ISSN 0037–6825.
- [7] Turgdogan, E., T. *Fundamentals of Steelmaking*. 1st ed. The Institute of Materials. 1996, 331 s. ISBN 1 86125 004 5.
- [8] Levíček, P. a Stránský, K. *Metalurgické vady ocelových odlitků (příčiny a odstraňování)*. 1. vyd. SNTL Praha. 1984. 269 s.
- [9] Bůžek, Z. O teorii a praxi desoxidace elektrooceli. *Hutnické aktuality*. 14, 1973, č. 5, 122 s. ISSN 0322–8525.
- [10] Stránský, K., Levíček, P., Winkler, Z. Bubliny v ocelových odlitcích a některé jejich příčiny. *Slévárenství*. 1999, č. 4, s. 235–239. ISSN 0037–6825.
- [11] Myslivec, T. *Fyzikálně chemické základy ocelářství*. 2. vyd. (rozšířené a přepracované). SNTL /ALFA. Praha /Bratislava. 1971. 448 s.
- [12] Drápela, J. aj. *Slévárenský kalendář ČS VTS Brno*. 1979, s. 122–125.
- [13] Chvorinov, N. *Krystalisace a nestejnorodost oceli*. Praha: Československá akademie věd. 1954. 366 s.
- [14] Goredov, V. G., Jegorov, A. A., Kuřev S. S. Vlijanie okyslenosti metalu na kačestvo otlivok iz ughlerodistoj stali. *Litejnoe proizvodstvo*. 1979, č. 9, s. 8. ISSN 0024–449X.
- [15] Bůžek, Z. a Schindlerová V. *Příspěvek k mechanismu vzniku jednotlivých typů siřníků v železe a oceli*. Sborník vědeckých prací VŠB v Ostravě. 14, 1968, č. 3, s. 97–113.
- [16] Elbel, T. a Kocián, L. Reoxidace kovu ve slévárenské formě a její vliv na jakost odlitků, In *16. konference: „Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem“*. Svatka, 2004, s. 67–75. ISBN 80–02–01669–6.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [17] Turgdogan, E., T. Synchronising free energy data on reactions in liquid Fe-Mn-O and solid Mn-S-O systems. *Ironmaking & steelmaking*. 20, 1993, no. 6, pp. 469–475. ISSN 0301–9233.
- [18] Elbel, T. aj. Vznik sekundární struskovitosti u ocelových odlitků. *Slévárenství*. 1987, č. 9, s. 370–380. ISSN 0037–6825.
- [19] *AFS Inclusion Atlas* [on-line], Carnegie Mellon University, 1998 [cit. 2009-12-30]. Dostupné z URL: <<http://neon.mems.cmu.edu/afs/afs2/window2.html>>.
- [20] Pearce, J. Inclusions in castings. *Metal casting technologies (Asia Pacific magazine)*. December 2004, no. 4, pp. 17–22.
- [21] Svoboda, J.M. et al. Appearance and Composition of oxide Macroinclusions in Steel Castings. *AFS Transactions*. vol. 95, 1987, pp. 187–202. ISBN 0–87433–106–4.
- [22] Kiyoshi, K. Study of Blowholes in Cast Steel by a scanning electron microscope. *AFS Interantional Cast Metals J.*, 4, 1979, no. 4, pp. 35–40.
- [23] Hanquist, B. R. & Carpenter, J. D. Pouring stream shrouding at Harrison steel castings. *Modern casting*. May 2001, pp. 40–42. ISSN 0026–7562.
- [24] Zemčík, L.: *Fyzikální metalurgie*. [Učební texty vysokých škol]. VUT Brno. 1991. 191 s. ISBN 80–214–0248–2.
- [25] Zemčík, L. *Studium pochodů na rozhraních žárovzdornina – tavenina – atmosféra ve vakuových pecích*. Habilitační práce. VŠB TU Ostrava. 2001. 74 s.
- [26] Šenberger, J. *Metalurgie oceli na odlitky*. [Učební texty vysokých škol]. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM s.r.o. 2003. 149 s. ISBN 80–214–2509–1.
- [27] Komorová, L'. a Imriš, I. *Termodynamika v hutnictvě*. 1. vyd. Alfa Bratislava. 1989. 289 s. ISBN 80–05–00604–7.
- [28] Bůžek, Z. Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou praxi. *Hutnické aktuality*. 1979, č.1 a 2, 111 s. ISSN 0322–8525.
- [29] Zemčík, L. *Návody do cvičení z fyzikální metalurgie- pro obor slévárenská technologie*. [Učební texty vysokých škol]. 1989. 64 s. ISBN 80–214–1058–2.
- [30] Davies, G. J. *Solidification and casting*. Applied science publishers LTD. 1973, 205 s. ISBN 0–85334–556–2.
- [31] Šmrha, L. *Tuhnutí a krystalizace ocelových ingotů*. SNTL Praha. 1983. 305 s.
- [32] Schürmann, E. u. Bannenber, N. Metall-Schlackengleichgewichte im System Eisen-Aluminium-Sauerstoff Grundlage der Aluminiumdeoxidation von Stahlschmelzen. *Archiv f.d. Eisenhüttenwesen*. 55, September 1984, č. 9, s. 409–414. ISSN 0003–8962.

- [33] Froberg, M. G. u. Pötschke J. Gedanken zur Fällungsdesoxidation flüssiger Metalle. *Freiberger Forschungshäfte*. B 144, 1969, S. 31–51.
- [34] Wahlster, M., Rohde, Choudhury. Vznik a působení nekovových vměstků v oceli. (Dle přednášky autorů na Rakouských hutnických dnech r. 1970 zpracoval Jirsa). *Hutník*. 21, 1971, č. 4, s.133.
- [35] Fremunt, P. Fyzikální podmínky pro vylučování bublin z taveniny železa. *Slévárenství*. 12, 1964, č. 8, s. 302–307. ISSN 0037–6825.
- [36] Knüppel, H. *Desoxidation u. Vakuumbehandlung von Stahleisen*. Band II. Düsseldorf 1983, 310 s.
- [37] Fremunt, P. a Šimon, J. *Tavení oceli v elektrických pecích*, 1. vyd. SNTL Praha. 1984. 242 s.
- [38] Oeters, F. u. Koll. Zur Theorie der metallurgischen Vorgänge bei der Erstarrung von Stahl. *Archiv f.d. Eisenhüttenwesen*. 40, 1969, č. 8, s. 603–613. ISSN 0003–8962.
- [39] Elanskii, G. N. et al.: Zaroždění puzirej okisi ughleroda v porach podiny staleplaviľnogo agregata. *Izv. V.U.Z. Čornaja Metallurgia*. 1982, No. 11, c. 38–42. ISSN 0363–0797. Duplicitní publikace: Nucleation of Carbon Monoxide Bubbles in Pores of the Bottom of a Steelmaking Unit. *Steel USSR*. 12, Nov. 1982, no. 11, pp. 510–512. ISSN 0038–9218.
- [40] Stránský, K., Rek, A., Šenberger, J., Levíček, P. Vliv vodíku, dusíku a kyslíku na tvorbu bublin v ocelových odlitcích. *Slévárenství*. 1996, č. 5, s. 335–337. ISSN 0037–6825.
- [41] Knüppel, H. u. Eberhard, F. Gesetzmäßigkeiten bei der Kohlenmonooxydentwicklung teilberuhigt erstarrender Stähle. *Archiv f.d. Eisenhüttenwesen*. 34, 1963, č. 5, S. 325–340. ISSN 0003–8962.
- [42] Asano, K. & Nakano, T. Deoxidation of Molten Steel with Deoxidizer Containing Aluminum. *Transactions ISIJ*. 12. pp. 343–349. ISSN 0915–1559.
- [43] Torsell, K. & Olette, M. Influence de la deformation d'amas sur l'élimination des inclusions d'alumine provenant de la désoxydation du fer liquide par l'aluminium. *Revue de Métallurgie*, 66, Déc. 1969, p. 813–822. ISSN 0035–1563.
- [44] Majewski, Z. Skupiska wtrąceń niemetalicznych jako źródła wad w niskowęglowych stalach uspokojonych. *Hutnik*. 1987, s. 103–113. ISSN 0019–5669.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [45] Hammar, Ö. Control of inclusion content in Fe–50 %Ni ingots through deoxidation with Al and Ce–mischmetal. In *Swedish Symposium on Non-Metallic Inclusions in Steel*. Sodertalje, Sweden, Apr. 1981 (Publication Year 1982), s. 151–194.
- [46] Stránský, K., Francová, H., Dobrovská, J. Příspěvek k modelování tvorby chemických sloučenin v tavenině oceli při tuhnutí. In *17. konference: „Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem“*. Svratka, 2006, s. 56–64. ISBN 80–02–01848–6.
- [47] Bůžek, Z. Základní termodynamické výpočty v ocelářství. *Hutnické aktuality*. 29, 1988, č. 7, 105 s. ISSN 0322–8525.
- [48] Taylor, C. R., Chipman, J. Equilibria of liquid iron and simple basic and acid slags in a rotating induction furnace, *Transactions AIME*, 1943, 154, pp. 228–247.
- [49] Distin, P. A., Whiteway, S.G., Masson C. R. Solubility of Oxygen in Liquid Iron from 1785 to 1960 °C. A New Technique for Study of Slag–Metal Equilibria. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1971, no. 10, pp. 73–78. ISSN 0008–4433.
- [50] Bůžek, Z. Vliv prvků na rozpustnost a aktivitu kyslíku v železe při 1600 °C. *Hutník*. 33, 1983, č. 5, s. 170–177.
- [51] Janke, D. u. Fischer, W. A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasisschmelzen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 46, 1975, č. 5, s. 297–302. ISSN 0003–8962.
- [52] Bůžek, Z. Soudobé teoretické i praktické problémy a druhotné účinky dezoxidace oceli. In *Mezinárodní symposium: „Dezoxidace oceli“*. Dobřichovice. 1. – 3. 6. 1982.
- [53] Diederichs, R., Bleck, W. Modelling of Manganese Sulphide formation during solidification, Part I: Description of MnS formation parameters. *Steel research international*. 77, 2006, č. 3, s. 202–208. ISSN 0177–4832.
- [54] Turgdogan, E. T., Ignatowicz, S., Pearson, J. The solubility of sulphur in iron and iron–manganese alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 180, August 1955, pp. 349–354. ISSN 0021–1567.
- [55] Bůžek, Z. a Schindlerová, V. O mechanismu vzniku siričkových vměstků v oceli na odlitky. *Slévárenství*. 1974, č. 12, s. 507–512. ISSN 0037–6825.
- [56] Bůžek, Z. Kyslík a síra při výrobě oceli. *Slévárenství*. 1982, č.12, s. 496–501. ISSN 0037–6825.

- [57] Isaev, G. A. et al. *Desulphurization of Steel in the Ladle by Calcium– and Aluminium–Bearing Mixtures, Stahl*, Nov. 1986, no. 11, pp. 22–23. ISSN 0038–920X.
- [58] Sims, C.E. & Briggs, Ch. W. Effect of Various Deoxidizers on Cast Steel, *Electric Furnace Proceedings*, AIME, 1959, s. 104–122.
- [59] Šenberger, J. Průběh aktivity kyslíku během tavení a odlévání LKG a její vliv na vlastnosti odlitků. In: *Vady odlitků IV*. Kopřivnice. 2000, s. 7/1–7/8.
- [60] Steinmetz, E. u. Lindenberg, H.U. Morphologie von Eisen–Mangan–Sulfiden und Oxisulfiden, *Arch.f. d. Arch. Eisenhüttenwesen*. 47, 1976, Nr. 9, S. 521–524. ISSN 0003–8962.
- [61] Steinmetz, E. u. Lindenberg, H.U. Morphologie der Einschlüsse bei der Desoxidation mit Aluminium. *Arch. f. d. Arch. Eisenhüttenwesen*. 47, 1976, Nr. 4, S. 199–204. ISSN 0003–8962.
- [62] Steinmetz, E. u. Lindenberg, H.U. Nichtmetallische Einschlüsse bei der Stahlbehandlung, bei Abguss und Erstarrung. *Archiv f. d. Eisenhüttenwesen*. 51, 1980, Nr. 6, S. 227–234. ISSN 0003–8962.
- [63] Steinmetz, E., Lindenberg, H.U., Wahlers, F. J. Morphologie der Oxide und Sulfide bei der Desoxidation von Eisenschmelzen mit Mangan u. Silicium. *Stahl u. Eisen*. 106, 1986, Nr. 11, S. 611–618. ISSN 0340–4803.
- [64] Dahl, W., Hengstenberg, H., Düren, C. Entstehungsbedingungen der verschiedenen Sulfideinschlussformen. *Stahl u. Eisen*. 86, 1966, č. 13, s. 782–795. ISSN 0340–4803.
- [65] Bůžek, Z., Hutla, A., Schindlerová, V. Vliv způsobu dezoxidace na mechanické vlastnosti, typ i složení siřičkových vměstků v elektrooceli na odlitky. *Slévárství*. 1969, č. 10, s. 398–404. ISSN 0037–6825.
- [66] Luniov, V.V. Wtrącenia niemetaliczne a własności staliwa. *Przegląd odlewnictwa*. 2003, č. 9, s. 299–304. ISSN 0033-2275.
- [67] Steinmetz, E. u. Lindenberg, H.U. Einfluss von Kohlenstoff, Silicium und Aluminium auf die Morphologie der Sulfide in Eisenwerkstoffen. *Archiv f. d. Eisenhüttenwesen*. 47, 1976, Nr. 12, S. 713–718. ISSN 0003–8962.
- [68] Steinmetz, E. und Lindenberg, H.U. Oxidmorphologie bei Mangan- und Mangan-Silicium-Desoxidation. *Arch. f. d. Eisenhüttenwesen*. 47, 1976, Nr. 2, S. 71–76. ISSN 0003–8962.
- [69] Van Eeghem, J., Altmann u. De Sy, A. Desoxidation, Ausbildung der Sulfideinschlüsse u. Eigenschaften von Stahlguss. *Giesserei*. 51, 1964, Nr. 12, S. 344–349.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [70] Sims, C. E., Saller, H. A., Boulger, F. W. Effects of various deoxidizers on the structures of sulfide inclusions. *Transactions of the American Foundrymen's Association*. Volume 57, 1949, pp. 233–247.
- [71] Steinmetz, E. u. Koll. Oxidbildung in aluminiumdesoxidierten Stahlschmelzen bei Rückoxidations – Vorgängen. *Stahl u. Eisen*. 103, 1983, Nr. 11, S. 39–45. ISSN 0340–4803.
- [72] Ooi, H., Sekine, T., Kasai, G. On the mechanisms of alumina cluster formation in molten iron. *Transactions ISIJ*. 15, 1975. pp. 371–379. ISSN 0915–1559.
- [73] Mohla, P. P. & Beech, J. Effect of cooling rate on the morphology of sulphide inclusions. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 207, February 1969, pp. 177–180. ISSN 0021–1567.
- [74] *Which thermocouple to choose*. Thermocoax. 1997.
- [75] *The temperature handbook*. Omega Engineering, Inc. USA. vol. 29, 1995.
- [76] Ptáček, L. a kol. *Nauka o materiálu I*. CERM Brno. 2001. 505 s. ISBN 80–7204–193–2.
- [77] Záděra, A. a Šenberger, J. Dezoxidace oceli a reoxidační pochody. In 17. konference: „Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem“. Svratka, 2006, s. 41–45. ISBN 80–02–01848–6.
- [78] Schindlerová V., Bůžek, Z., Vařeka, B. *Chemické složení a některé vlastnosti siričkových vměstků v soustavách Fe–X–S*. VŠB Ostrava. 1970. 82 s.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka/Symbol	Popis	Jednotka
$^H a_i, a_{[ij]}$	Henryho aktivita látky i	–
at. %	atomové procento	–
b	stechiometrický koeficient	–
A_i	plocha vytvářejícího se zárodku	m^2
C_f	koncentrace látky o niž se sníží hodnota C_m při vzniku nové fáze v nové fázi	–
C_L	koncentrace látky v kapalně fázi během tuhnutí	–
C_m	koncentrace látky v tavenině na mezifázovém rozhraní	–
C_P	molární tepelná kapacita za konstantního tlaku	J/(mol·K)
C^*	rovnovážná koncentrace látky	–
e_i^j	interakční součinitel 1. řádu	–
EMN	elektromotorické napětí	V
$^H f_i$	Henryho aktivitní koeficient látky i	–
$f(\Theta)$	úhlová funkce úhlu smáčení	„°“
g	tíhové zrychlení	$m \cdot s^{-2}$
g_l, g_s	podíl tekuté fáze, tuhé fáze	–
h	hloubka v níž je zárodek bubliny	m
hm. %	hmotnostní procento	–
i^*	přesycení taveniny	–
k	rovnovážný rozdělovací koeficient mezi pevnou a kapalnou fází	–
$K_a (K)$	rovnovážná konstanta posuzovaného děje vyjádřená aktivitami	–
$(MeO)_s$	tuhá fáze oxidu MeO	–
N_i	molární zlomek látky i	–
p_{At}	atmosférický tlak	Pa
p_i	parciální tlak látky i	Pa
p_{Met}	metalostatický tlak	Pa
p_{Str}	tlak strusky	Pa
p_{vn}	součet tlaků: $p_{At} + p_{Met} + p_{Str}$	Pa
p_{σ}	tlak mezifázového napětí	Pa

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka/Symbol	Popis	Jednotka
r	poloměr zárodku nové fáze v tavenině	m
$r_j^i, r_{j,k}^i$	interakční součinitele 2. řádu	–
r_k	kritický zárodku nové fáze v tavenině	m
R	universální plynová konstanta	J/(mol·K)
t	teplota taveniny	°C
T	termodynamická teplota	K
T_l, T_s	termodynamická teplota likvidu a solidu oceli	K
V	celkový objem vznikajících zárodků v soustavě	m ³
V_m	molární objem zárodků	m ³ /mol
ν_i	stechiometrické koeficienty látky i	–
X	stechiometrický koeficient	–
x'	poměr mezi aktivitami kyslíku: rovnovážnou pro vznik CO a naměřenou při T_l	–
x_p	přepočítávací faktor	–
Y	stechiometrický koeficient	–
$Z_l^{(i)}$	daná chemická sloučenina i v kapalně fázi	–
α	interval kolébání bubliny při jejím vzniku v póru dna tavícího agregátu	“°”
${}^R\gamma_i$	Raultův aktivní koeficient látky i	–
ΔG	celková změna volné entalpie soustavy	J/mol
ΔG_{hom}	změna volné entalpie spojená se vznikem zárodku homogenní nukleací	J/mol
ΔG_{het}	změna volné entalpie spojená se vznikem zárodku heterogenní nukleací	J/mol
$\Delta G_{koag.}$	změna volné entalpie spojená s procesem koagulace vměstků	J/mol
$\Delta G_{koal.}$	změna volné entalpie spojená s procesem koalescence vměstků	J/mol

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka/Symbol	Popis	Jednotka
ΔG_T°	standardní volná entalpie pro reakci látek při dané teplotě	J/mol
ΔG_t	transformační změna volné entalpie posuzované reakce	J/mol
ΔH_T°	změna standardní volná entalpie posuzovaného děje	J/mol
ΔS_p	rozdíl mezi vzniklým povrchem S_{p_2} a součtem původních povrchů S_{p_1}	m^2
Δs_T°	změna standardní volné entropie posuzovaného děje	J/(mol·K)
$\Delta \tau$	doba po ukončení odpichu	min
ρ	hustota taveniny	$kg \cdot m^{-3}$
σ_i	mezifázové napětí vznikajícího zárodku	N/m
$\sigma_{o,v}, \sigma_{v,v}$	mezifázové napětí mezi ocelí a vměstkou a mezi spojujícími se vměstkami	N/m
Θ	úhel smáčení původní fáze zárodkem nové fáze	°
φ	úhel smáčení mezi rovinou dna a vnější stěnou bubliny ($180^\circ - \Theta$)	°
$\%Al_{r,k}$	obsah Al v matrici + obsah Al vázaný na dusík	—

SEZNAM PŘÍLOH

- PŘÍLOHA 1 Chemické složení a snímky analyzovaných vměstků v oblasti měření aktivity kyslíku
- PŘÍLOHA 2 Chemické složení a snímky analyzovaných vměstků v oblastech pravděpodobného vzniku bublin
- PŘÍLOHA 3 Chemické složení a snímky analyzovaných vměstků v místech s dobou tuhnutí cca 2 a 0,3 min

**PŘÍLOHA 1 CHEMICKÉ SLOŽENÍ A SNÍMKY ANALYZOVANÝCH VMĚSTKŮ
V OBLASTI MĚŘENÍ AKTIVITY KYSLÍKU**

Tavba 1

Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	Atomová %								Suma	Váhy
			O	Al	Si	S	Mn	Mg	Cr	Fe		
35681/1		1'	71,3	1,2	17,5	0,0	10,1	0,0	0,0	0,0	100	–
		2'	69,3	1,4	17,3	0,0	9,7	0,0	0,0	2,4	100	–
		1	70,3	1,3	17,4	0,0	9,9	0,0	0,0	1,2	100	1
35681/2	1/1	2	53,4	0,6	18,8	1,7	21,5	0,0	0,0	4,2	100	1
35681/3		3	75,3	1,6	15,3	0,4	6,1	0,0	0,0	1,2	100	1
35682/4		1	57,3	1,1	19,3	1,2	17,7	0,0	0,5	2,9	100	1
35682/5		2	56,2	1,4	19,5	0,8	18,5	0,0	0,4	3,2	100	1
Vážený aritmetický průměr			62,5	1,2	18,0	0,8	14,7	0,0	0,2	2,5		
Směrodatná odchylka			8,7	0,3	1,6	0,6	5,8	0,0	0,2	1,2		
Min.			53,4	0,6	15,3	0,0	6,1	0,0	0,0	1,2		
Max.			75,3	1,6	19,5	1,7	21,5	0,0	0,5	4,2		

Analýzy v místech 1' a 2' u vměstku č. 1 ukazují na homogenní fázi, do statistiky byl použit jejich aritmetický průměr, tj. místo 1.

35687/1		1	54,3	45,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	100	1	
		2	57,2	11,1	17,8	0,9	12,3	0,4	0,4	100	1	
35687/2	1/2	3	58,1	17,4	13,5	0,3	8,3	0,9	1,6	100	1	
35689/3		1	58,1	12,2	16,1	0,4	10,7	1,0	1,5	100	1	
		2	56,2	43,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	1	
Vážený aritmetický průměr			56,8	25,9	9,5	0,3	6,3	0,5	0,8			
Směrodatná odchylka			1,4	15,3	7,9	0,3	5,3	0,4	0,6			
Min.			54,3	11,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0			
Max.			58,1	45,1	17,8	0,9	12,3	1,0	1,6			
35678/1		(1)	53,4	37,4	0,0	3,1	1,2	1,5	0,0	3,4	100	–
přepočet		1	57,8	40,5	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	100	1
		2	11,4	8,8	0,0	38,2	20,8	4,0	1,1	15,8	100	
35679/2	1/3	1	6,5	1,8	0,0	43,5	26,2	6,9	1,3	13,8	100	
		(2)	54,8	41,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,1	100	–
přepočet		2	57,3	42,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100	1	
Vážený aritmetický průměr			57,6	41,6	0	0	0	0,9	0	0		
Směrodatná odchylka			0,3	1,1	0	0	0	0,9	0	0		
Min.			57,3	40,5	0	0	0	0,0	0	0		
Max.			57,8	42,7	0	0	0	1,7	0	0		

– ovlivnění analýzy sulfidy příp. maticí, do statistik jsou zahrnuty jen řádky označené: **přepočet** (přepočet složení pro nulový obsah S příp. Fe proveden v místech: 1 – přímou úměrou, 2 – s ohledem na vznik Al₂O₃)

PŘÍLOHA 1

Tavba 2

Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %								Suma	Váhy
			O	Al	Si	S	Mn	Ti	Ca	Fe		
35684/1		1	60,6	10,0	26,0	0,0	1,7	0,3	0,8	0,7	100	1
35685/2		1	60,8	8,5	26,4	0,0	1,5	0,4	0,8	1,5	100	1
35695/3	2/1	1'	60,8	11,2	25,4	0,0	1,2	0,1	0,8	0,6	100	–
		1''	59,5	11,3	25,5	0,0	1,5	0,1	0,9	1,3	100	–
		1	60,1	11,3	25,4	0,0	1,3	0,1	0,9	1,0	100	1
35696/4		1	58,7	10,9	28,5	0,5	0,6	0,0	0,2	0,3	100	1
Vážený aritmetický průměr			60,1	10,2	26,6	0,1	1,3	0,2	0,7	0,9		
Směrodatná odchylka			0,8	1,1	1,1	0,2	0,4	0,2	0,3	0,4		
Min.			58,7	8,5	25,4	0,0	0,6	0,0	0,2	0,3		
Max.			60,8	11,3	28,5	0,5	1,7	0,4	0,9	1,5		

Analýzy 1' a 1'' u vměstku č. 3 ukazují na homogenní fázi. Do statistiky byl použit jejich aritmetický průměr, tj. místo 1.

35697/1		1	58,2	22,5	17,5	0,0	0,6	0,3	0,6	0,4	100	0,45
		2	55,8	41,7	2,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,4	100	0,10
	2/2	3	60,5	9,7	25,1	0,0	1,7	0,4	2,2	0,5	100	0,45
35698/2		1	58,1	28,4	11,3	0,4	0,3	0,5	0,6	0,7	100	1
35699/3		1	55,6	40,0	3,2	0,0	0,4	0,1	0,3	0,5	100	0,5
		2	56,5	22,6	14,3	0,5	0,0	0,1	5,5	0,6	100	0,5
Aritmetický průměr			38,1	26,1	13,2	0,2	0,5	0,3	1,6	0,6		
Směrodatná odchylka			1,7	11,0	8,0	0,2	0,6	0,2	1,9	0,1		
Min.			55,6	9,7	2,2	0,0	0,0	0	0	0,4		
Max.			60,5	41,7	25,1	0,5	1,7	0,5	5,5	0,7		
35692/1		1	56,6	27,7	12,4		0,4		2,4	0,6	100	0,80
		4	55,7	38,1	4,6		0,1		0,9	0,7	100	0,20
35692/2	2/3	2	56,2	18,1	18,9		0,3	0,4	5,1	0,7	100	0,50
		3	54,9	39,4	4,4		0,0		0,7	0,7	100	0,50
35694/3		1	54,6	44,3	0,0		0,0		0,4	1,1	100	1,0
35694/4		3	55,0	30,8	10,1		0,1	0,5	2,5	1,1	100	1,0
Aritmetický průměr			55,4	33,4	8,1		0,1	0,2	2,0	0,9		
Směrodatná odchylka			0,7	8,7	6,2		0,1	0,1	1,6	0,2		
Min.			54,6	18,1	0,0		0,0	0,4	0,4	0,6		
Max.			56,6	44,3	18,9		0,4	0,5	5,1	1,1		

Tavba 3

Foto	Odlitek	Místo	At. %							Suma	Váhy
			O	Al	Si	S	Mn	Ca	Fe		
52613		(1)	49,5	39,1	1,0	2,8	1,7	1,7	4,2	100	
přepočet		1	54,2	42,8	1,1	0	0	1,9	0	100	1,0
	3/1	2	21,0	21,0	0	27,0	25,1	1,3	4,6	100	
52614		(1)	54,7	39,2	0	1,6	0,5	3,3	0,8	100	
přepočet		1	56,3	40,3	0	0	0	3,4	0	100	1,0
Aritmetický průměr			55,3	41,6	0,6	–	0,0	2,7			
Směrodatná odchylka			1,0	1,3	0,6			0,7			
Min.			54,2	40,3	0			1,9			
Max.			56,3	42,8	1,1			3,4			

– ovlivnění analýzy sulfidy příp. maticí, do statistik jsou zahrnuty jen řádky označené: přepočet (přepočet složení pro nulový obsah S příp. Fe proveden přímou úměrou)

Tavba 4

Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %							Suma	Váhy
			O	Al	Si	S	Mn	Fe	Ti		
62512/1		1	59,6	0,8	27,1	0,2	11,1	1,3	0,0	100	0,06
		2	59,9	0,8	34,2	0,0	4,4	0,8	0,0	100	0,87
		3	58,3	1,2	32,4	0,1	6,9	1,1	0,0	100	0,07
62591/2		1	65,1	0,7	33,1	0,1	0,6	0,4	0,0	100	0,81
		2	62,6	1,9	20,0	0,0	13,6	1,7	0,1	100	0,19
62592/3		1	60,4	0,9	23,1	0,0	14,4	1,2	0,0	100	0,15
		2	58,2	2,5	23,4	0,0	14,6	1,4	0,0	100	0,10
		3'	63,3	0,6	35,0	0,0	0,8	0,4	0,0	100	
		3"	61,5	0,6	36,7	0,0	0,6	0,6	0,0	100	
62718/4		3	62,4	0,6	35,8	0,0	0,7	0,5	0,0	100	0,75
		1	58,1	1,9	21,8	0,0	16,4	1,8	0,0	100	0,15
62719/5	4/1	2	63,8	0,5	32,3	0,0	2,5	0,9	0	100	0,85
		1	61,9	1,9	20,2	0,0	14,2	1,7	0,0	100	0,14
62720/6		2'	65,1	0,3	33,9	0,0	0,5	0,3	0,0	100	
		2"	63,8	0,5	34,8	0,0	0,5	0,4	0,0	100	
		2	64,5	0,4	34,3	0,0	0,5	0,3	0,0	100	0,86
62721/7		1	60,5	2,1	19,9	0,0	15,4	1,9	0,2	100	0,22
		2	61,6	0,5	36,1	0,1	0,9	0,8	0,0	100	0,78
62802/8		1	58,7	2,4	20,8	0,0	16,1	1,9	0,0	100	0,30
		2	64,2	0,4	33,2	0,0	1,5	0,7	0,0	100	0,70
62804/9		1	58,3	1,9	21,9	0,0	16,1	1,9	0,0	100	0,11
		2	61,9	0,5	35,6	0,0	1,4	0,7	0,0	100	0,89
přepočet		1	60,4	1,7	20,2	0,0	15,8	1,8	0,0	100	0,19
		(2)	61,0	0,4	33,4	0,0	0,8	4,4	0,0	100	
		2	63,5	0,4	34,8	0,0	0,8	0,5	0,0	100	0,81

PŘÍLOHA 1

Tavba 4

Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %							Suma	Váhy
			O	Al	Si	S	Mn	Fe	Ti		
62805/10		1	57,9	2,4	21,1	0,0	16,2	2,1	0,2	100	0,16
		2	61,2	0,8	34,8	0,0	2,0	1,1	0,0	100	0,84
62806/11		1	61,0	1,8	20,3	0,0	15,1	1,8	0,0	100	0,20
		2	62,1	0,7	35,8	0,0	0,7	0,8	0,0	100	0,80
63047/12		1	57,5	1,7	24,3	0,0	14,7	1,9	0,0	100	0,17
		(2)	55,4	0,3	33,6	0,6	1,2	9,0	0,0	100	
přepoččet	4/1	2	60,5	0,5	36,7	0,3	1,3	0,8	0,0	100	0,83
63048/13		1	64,8	3,7	15,6	0,7	14,6	0,7	0,0	100	0,60
		2	63,2	0,5	34,4	0,0	0,9	0,9	0,0	100	0,40
63049/14		1	62,1	0,5	36,0	0,2	0,6	0,6	0,0	100	0,18
		2	61,5	6,4	14,6	0,8	15,5	1,0	0,0	100	0,46
		3	58,7	1,5	20,6	0,0	18,0	0,8	0,4	100	0,35
Vážený aritmet. průměr			62,0	1,1	30,8	0,1	5,0	0,9	0,0		
Směrodatná odchylka			2,2	1,2	7,2	0,2	6,9	0,5	0,1		
Min.			57,5	0,4	14,6	0,0	0,5	0,3	0,0		
Max.			65,1	6,4	36,7	0,8	18,0	2,1	0,4		

Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %							Suma	Váhy
			O	Al	Si	S	Mn	Fe	Ti		
52601/1		1	63,9	10,6	17,1	0,4	7,5	0,6		100	0,44
		2	55,6	44,4	0,0	0,0	0,0	0,0		100	1,00
		3	60,4	11,2	18,1	0,1	10,2	0,1		100	0,56
52602/2		1	54,7	44,9	0,0	0,0	0,0	0,4		100	1,00
		2	59,0	11,6	18,8	0,4	9,4	0,8		100	1,00
52603/3		1	59,7	19,2	14,2	0,3	5,7	0,9		100	1,00
52604/4	4/2	1'	58,6	19,4	14,2	0,3	7,0	0,6		100	
		1"	57,9	19,2	14,6	0,2	7,4	0,8		100	
		1	58,3	19,3	14,4	0,3	7,2	0,7		100	1,00
52605/5		1	59,4	19,1	13,5	0,5	6,6	0,9		100	1,00
52606/6		1	58,7	18,0	13,1	0,7	8,4	0,9		100	1,00
62736/8		1	60,4	10,4	18,3	0,4	9,8	0,7		100	1,00
62738/9		1	57,9	28,4	9,2	0,2	3,5	0,8		100	1,00
63051/10		1	62,0	10,8	17,6	0,3	8,9	0,5		100	1,00
		2	57,7	42,3	0,0	0,0	0,0	0,0		100	1,00
Vážený aritmet. průměr			58,8	23,3	11,4	0,3	5,7	0,6			
Směrodatná odchylka			2,3	12,8	7,0	0,2	3,7	0,3			
Min.			54,7	10,4	0,0	0,0	0,0	0,0			
Max.			63,9	44,9	18,8	0,7	10,2	0,9			

Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %						Suma	Váhy
			O	Al	Si	S	Mn	Fe		
52597/1		1'	60,8	17,6	15,9	0,0	5,0	0,7	100	
		1"	60,3	16,9	15,5	0,0	6,2	1,1	100	
		1	60,5	17,3	15,7	0,0	5,6	0,9	100	1
52598/2		1	55,0	44,4	0,0	0,0	0,0	0,5	100	1
		2	61,3	11,5	19,9	0,6	5,7	1,0	100	1
52599/3		1	61,2	15,0	18,1	0,0	5,2	0,5	100	1
		4/3	2	55,8	44,2	0,0	0,0	0,0	0,0	100
56103/4		1	55,9	44,1	0,0	0,0	0,0	0,0	100	1
		2	59,0	10,9	19,9	0,5	9,7	0,2	100	1
62808/5		1	58,5	17,1	16,6	0,0	7,0	0,7	100	1
62809/6		1	59,5	10,8	20,0	0,3	8,8	0,6	100	1
		2	55,3	44,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100	1
Vážený aritmet. průměr			58,2	26,0	11,0	0,1	4,2	0,4		
Směrodatná odchylka			2,4	15,1	9,1	0,2	3,7	0,4		
Min.			55,0	10,8	0,0	0,0	0,0	0,0		
Max.			61,3	44,7	20,0	0,6	9,7	1,0		

Tavba 5

Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %								Suma	Váhy	
			O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg	Ca			Ti
55152/1		1	57,8	2,1	20,4	0,0	18,6	0,6	0,0	0,2	0,3	100	0,61
		2	63,7	0,7	33,8	0,0	1,4	0,4	0,0	0,0	0,0	100	0,32
		3	62,8	5,9	18,3	0,9	11,3	0,5	0,0	0,3	0,0	100	0,07
55153/2		1	59,2	3,5	20,6	0,0	15,3	1,3	0,0	0,0	0,2	100	0,29
		2	61,3	0,7	35,9	0,0	1,4	0,7	0,0	0,0	0,0	100	0,71
62728/3		1	65,6	0,7	32,6	0,0	0,7	0,4	0,0	0,0	0,0	100	0,15
		2'	61,0	4,8	18,1	1,0	14,2	0,6	0,0	0,0	0,0	100	
		2"	58,7	6,1	19,5	1,0	13,7	0,6	0,0	0,4	0,0	100	
	5/1	2	59,9	5,5	18,8	1,0	13,9	0,6	0,0	0,2	0,0	100	0,65
		3	63,1	3,0	19,0	0,0	13,8	0,6	0,5	0,0	0,0	100	0,20
62729/4		1'	62,9	4,9	18,4	0,9	12,1	0,2	0,4	0,3	0,0	100	
		1"	62,7	5,3	18,3	0,8	12,4	0,2	0,0	0,3	0,0	100	
		1	62,8	5,1	18,3	0,8	12,3	0,2	0,2	0,3	0,0	100	0,71
		2	61,5	1,0	35,9	0,0	1,0	0,6	0,0	0,0	0,0	100	0,29
62730/5		1	60,0	4,8	18,3	0,8	15,1	0,6	0,0	0,3	0,2	100	0,63
		2	60,0	3,5	19,8	0,0	15,8	0,0	0,4	0,0	0,4	100	0,04
		3	65,0	0,7	32,7	0,0	1,2	0,4	0,0	0,0	0,0	100	0,33

Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %								Suma	Váhy	
			O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg	Ca			Ti
62731/6		1	65,5	2,5	18,9	0,2	12,0	0,4	0,0	0,0	0,4	100	0,39
		2	61,9	7,4	17,5	1,1	11,1	0,4	0,0	0,6	0,0	100	0,33
		3'	65,5	0,7	33,1	0,0	0,5	0,3	0,0	0,0	0,0	100	
		3"	60,7	0,8	36,8	0,0	0,7	1,0	0,0	0,0	0,0	100	
		3	63,1	0,8	34,9	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	100	0,28
62732/7		1	61,1	0,9	35,3	0,0	2,2	0,5	0,0	0,0	0,0	100	0,61
		2	58,6	2,2	20,9	0,0	17,2	0,7	0,0	0,0	0,4	100	0,17
		3	62,1	4,4	21,3	0,7	10,9	0,6	0,0	0,0	0,0	100	0,21
		4	37,1	2,9	12,1	16,4	21,7	9,8	0,0	0,0	0,0	100	
62733/8		1'	63,2	0,6	34,4	0,0	1,2	0,0	0,5	0,0	0,0	100	
		1"	62,5	1,0	35,1	0,0	0,9	0,5	0,0	0,0	0,0	100	
		1	62,9	0,8	34,7	0,0	1,1	0,2	0,3	0,0	0,0	100	0,73
		2	57,1	2,2	20,9	0,4	17,8	1,0	0,0	0,0	0,7	100	0,06
		3	60,7	5,6	19,8	0,9	10,8	1,8	0,0	0,3	0,0	100	0,10
62734/9		4	57,6	3,2	21,3	0,0	16,4	1,5	0,0	0,0	0,0	100	0,10
		5	34,5	1,8	14,7	17,8	20,9	10,4	0,0	0,0	0,0	100	
		1	56,6	3,1	20,5	0,3	18,3	0,0	0,9	0,0	0,5	100	0,05
		2	60,0	4,7	19,8	1,0	13,8	0,5	0,0	0,3	0,0	100	0,11
		3	63,3	0,7	34,3	0,0	1,3	0,5	0,0	0,0	0,0	100	0,84
62810/10	5/1	1'	59,8	5,0	18,7	1,5	14,4	0,7	0,0	0,0	0,0	100	
		1"	62,8	4,7	18,3	1,3	12,5	0,4	0,0	0,0	0,0	100	
63032/11		1	61,3	4,8	18,5	1,4	13,5	0,5	0,0	0,0	0,0	100	0,71
		2	65,1	1,1	32,2	0,3	1,2	0,3	0,0	0,0	0,0	100	0,29
63033/12		1	61,3	4,4	17,8	1,3	13,8	0,6	0,3	0,3	0,2	100	0,70
		2	63,9	0,7	34,1	0,0	0,9	0,4	0,0	0,0	0,0	100	0,30
63034/13		1'	58,9	3,3	22,6	0,6	13,3	0,7	0,2	0,2	0,2	100	
		1"	61,0	2,8	22,9	0,0	11,9	1,0	0,0	0,2	0,2	100	
		1	60,0	3,1	22,7	0,3	12,6	0,8	0,1	0,2	0,2	100	0,29
63035/14		2	62,1	0,7	35,9	0,0	0,8	0,5	0,0	0,0	0,0	100	0,71
		1	58,2	6,4	13,3	3,4	15,6	2,7	0,0	0,0	0,0	100	0,45
		2	57,3	2,0	20,9	0,0	19,1		0,0	0,0	0,6	100	0,28
63036/15		3	61,7	0,9	35,2	0,0	1,2	1,1	0,0	0,0	0,0	100	0,27
		1	58,3	4,0	18,0	1,5	16,8	0,7	0,2	0,3	0,3	100	0,39
63037/16		2	61,8	0,7	36,0	0,0	1,2	0,4	0,0	0,0	0,0	100	0,61
		1	57,6	2,0	20,6	0,2	18,5	0,8	0,0	0,0	0,0	100	0,80
63038/16		2	61,7	0,6	34,8	0,0	2,3	0,6	0,0	0,0	0,0	100	0,20
		1	63,9	0,8	34,2	0,0	1,0	0,2	0,0	0,0	0,0	100	0,73
		2	59,3	3,4	19,5	1,3	15,6	0,3	0,0	0,2	0,3	100	0,18
		3	62,2	7,5	17,6	0,6	11,5	0,5	0,0	0,3	0,0	100	0,09
Vážený aritm. průměr			60,2	2,6	26,2	0,5	8,5	0,6	0,1	0,1	1,2		
Směrodatná odchylka			2,4	2,0	7,5	0,7	6,8	0,5	0,2	0,1	0,2		
Min.			56,6	0,6	13,3	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0		
Max.			65,6	7,5	36,0	3,4	19,1	2,7	0,9	0,6	0,7		

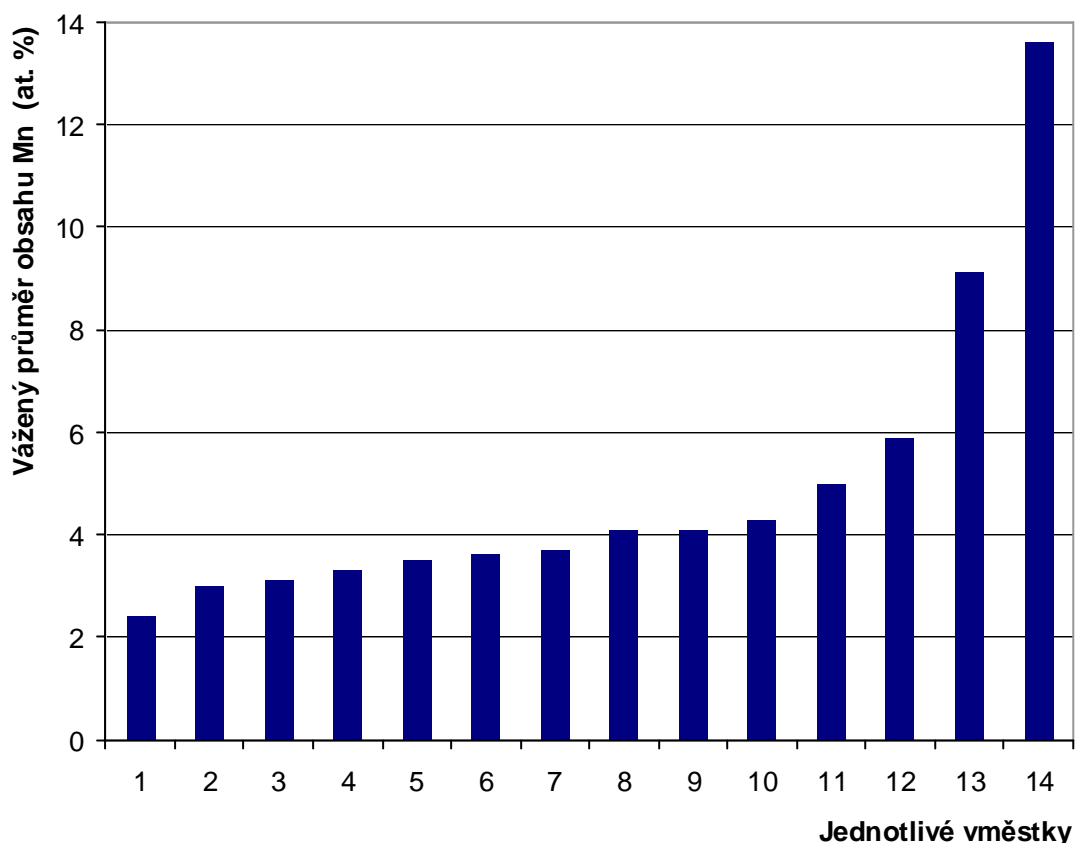
Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %							Suma	Váhy	
			O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg			Ti
55157/1		1	58,4	3,8	20,9	0,0	15,7	1,2	0,0	0,0	100	0,22
		2	62,1	1,0	35,4	0,0	1,0	0,5	0,0	0,0	100	0,67
		3	59,9	4,8	20,4	0,0	13,8	1,1	0,0	0,0	100	0,11
55160/2		1	58,0	3,1	19,4	0,4	18,3	0,8	0,0	0,0	100	0,29
		2	62,1	0,9	35,3	0,0	1,3	0,5	0,0	0,0	100	0,50
		3	60,8	5,4	16,7	0,6	15,9	0,7	0,0	0,0	100	0,21
62722/3		1	36,4	2,6	11,4	18,2	29,2	2,3	0,0	0,0	100	
		2	58,3	4,5	19,6	0,6	16,2	0,9	0,0	0,0	100	0,48
		3	62,5	0,6	35,7	0,0	0,7	0,5	0,0	0,0	100	0,52
62723/4		1	58,3	1,1	34,3	0,5	2,4	3,4	0,0	0,0	100	0,28
		2	58,7	2,3	30,7	0,9	6,3	1,2	0,0	0,0	100	0,19
		3	59,3	5,9	18,6	0,5	14,7	1,1	0,0	0,0	100	0,53
		4	37,7	0,9	22,6	13,2	14,7	10,9	0,0	0,0	100	
62724/5		1	59,0	3,2	24,8	1,5	10,4	1,2	0,0	0,0	100	0,12
		2'	62,1	0,7	35,9	0,0	0,9	0,5	0,0	0,0	100	
		2''	62,3	0,6	35,3	0,0	0,8	0,6	0,0	0,0	100	
62725/6 (u sulfidu) přepočet	5/2	2	62,2	0,7	35,6	0,0	0,9	0,5	0,0	0,0	100	0,83
		3	53,4	3,2	26,5	0,0	15,4	1,5	0,0	0,0	100	0,05
		1	22,9	1,5	5,3	14,2	20,2	35,9	0,0	0,0	100	
62726/7		(2)	57,3	4,1	19,7	1,1	16,3	1,7	0,0	0,0	100	
		2	58,6	4,1	20,1	0,1	15,3	1,7	0,0	0,0	100	0,09
		3	62,0	0,6	35,9	0,0	1,0	0,5	0,0	0,0	100	0,81
		4	58,5	3,6	20,9	0,0	15,6	1,4	0,0	0,0	100	0,10
62727/8		1	20,4	0,4	4,1	37,6	36,6	1,0	0,0	0,0	100	
		2	57,5	1,2	21,5	0,0	19,1	0,7	0,0	0,0	100	0,26
		3	21,4	0,6	5,8	29,0	33,4	10,0	0,0	0,0	100	
		4	61,6	0,7	36,2	0,1	0,9	0,5	0,0	0,0	100	0,59
		5	57,9	4,1	18,5	0,0	18,6	0,9	0,0	0,0	100	0,02
		6	57,5	3,2	24,9	0,0	13,7	0,8	0,0	0,0	100	0,03
		7	58,7	6,5	13,4	1,7	18,2	1,6	0,0	0,0	100	0,09
62727/8		1	25,2	2,3	8,5	17,6	29,3	17,2	0,0	0,0	100	
		2	59,6	5,3	19,3	0,5	14,6	0,7	0,0	0,0	100	0,24
		3	61,1	0,7	36,6	0,0	1,1	0,5	0,0	0,0	100	0,76
6272X/9 přepočet		1	58,4	3,8	20,9	0,0	15,3	1,5	0,0	0,0	100	0,42
		(2)	58,6	0,9	35,3	0,0	1,1	4,0	0,0	0,0	100	
63038/10 přepočet		2	60,1	1,0	36,2	0,0	1,2	1,5	0,0	0,0	100	0,58
		1	58,4	4,1	20,8	0,0	15,2	1,5	0,0	0,0	100	0,52
přepočet		(2)	53,0	1,2	31,8	1,0	3,7	9,4	0,0	0,0	100	
		2	59,6	1,3	35,4	0,0	3,0	0,7	0,0	0,0	100	0,48

PŘÍLOHA 1

Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %							Suma	Váhy	
			O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg			Ti
63039/11		1	57,0	4,1	21,4	0,0	16,1	1,4	0,0	0,0	100	0,26
		2	59,7	1,3	35,1	0,0	2,7	1,3	0,0	0,0	100	0,74
63040/12		1	62,6	0,7	35,5	0,0	0,7	0,5	0,0	0,0	100	0,34
		2	59,8	4,0	21,0	0,6	13,5	0,8	0,3	0,0	100	0,66
63041/13		1	62,1	0,7	35,4	0,3	0,9	0,6	0,0	0,0	100	0,67
		2	58,2	3,4	23,6	0,0	13,7	1,2	0,0	0,0	100	0,33
63042/14		1	57,1	3,9	21,2	0,0	16,0	1,3	0,0	0,0	100	0,53
		2	57,3	0,6	31,9	0,4	1,6	8,2	0,0	0,0	100	0,47
63043/15		1	57,7	3,7	22,9	0	14,5	1,2	0,0	0,0	100	0,24
		(2)	60,0	0,7	32,5	1,1	2,6	3,1	0,0	0,0	100	
přepočet	5/2	2	62,3	0,7	33,6	0,0	2,7	0,7	0,0	0,0	100	0,76
63044/16		1	57,0	4,0	21,3	0,0	16,2	1,5	0,0	0,0	100	0,44
63045/17		2	54,0	0,9	28,7	1,2	3,9	11,3	0,0	0,0	100	0,56
		1'	55,0	0,6	12,3	4,1	24,1	3,9	0,0	0,0	100	
přepočet		1''	52,8	0,5	18,0	4,4	22,2	1,9	0,0	0,2	100	
		(1)	53,9	0,6	15,1	4,3	23,1	2,9	0,0	0,1	100	
přepočet		1	60,7	0,6	17,2	0,3	19,1	1,9	0,0	0,1	100	0,61
		(2)	58,5	0,4	30,3	3,4	6,3	1,1	0,0	0,0	100	
přepočet		2	62,7	0,5	32,6	0,1	3,0	1,1	0,0	0,0	100	0,39
		3				48,9	50,1	1,0	0,0	0,0	100	
63046/18		1	62,4	4,6	16,8	0,6	14,5	0,8	0,0	0,0	100	0,45
		2	61,7	1,2	33,7	0,2	3,1	0,2	0,0	0,0	100	0,48
		3	59,9	2,2	19,3	0,0	17,6	0,8	0,0	0,3	100	0,07
Vážený aritmet. průměr			60,0	2,1	28,7	0,2	7,5	1,5	0,0	0,0		
Směrodatná odchylka			2,2	1,8	7,3	0,4	7,0	1,9	0,1	0,0		
Min.			53,4	0,5	13,4	0,0	0,7	0,2	0,0	0,0		
Max.			62,7	6,5	36,6	1,7	19,1	11,3	0,3	0,3		

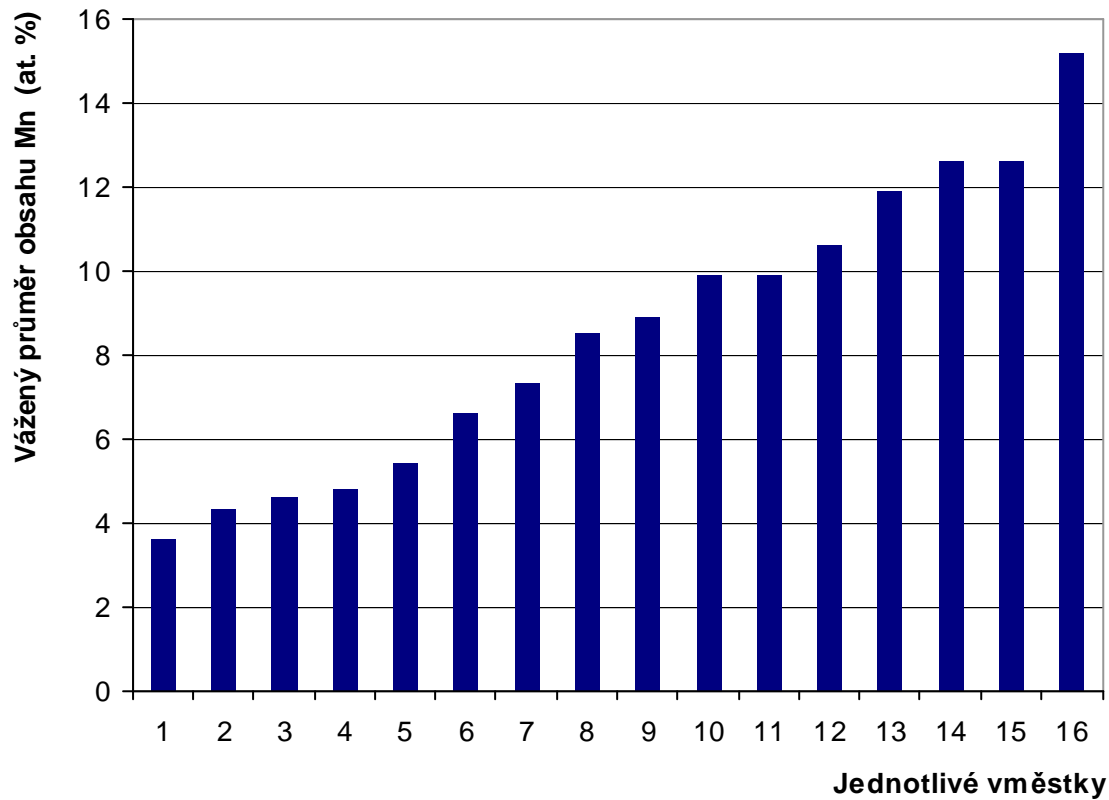
Foto / č. vměstku	Odlitek	Místo	At. %								Suma	Váhy
			O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg	Ca		
58095/1		(1)	52,0	38,0	4,5	0,3	0,8	3,1	0,5	0,8	100	1
přepočet	5/3	1	54,1	39,5	4,7	0,0	0,6	0,0	0,5	0,9	100	1
58096/2		1	51,9	44,4	0,3	0,0	0,0	0,4	0,5	2,3	100	1
63050/3		1	53,9	45,4	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	100	1
Vážený aritmet. průměr			53,3	43,1	1,7	0,0	0,2	0,4	0,3	1,1		
Směrodatná odchylka			1,0	2,6	2,1	0,0	0,3	0,3	0,2	1,0		
Min.			51,9	43,1	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0		
Max.			53,9	45,4	2,1	0,0	0,3	0,7	0,3	1,1		

_ ovlivnění analýzy maticí příp. sulfidy, u těchto vměstků je do statistiky zahrnut řádek označený: **přepočet** (tj. přepočet složení pro nulový obsah Fe příp. S proveden přímou úměrou; obsah Mn před přepočtem snížen o původní %S vzhledem k ovlivnění předpokládaným MnS)

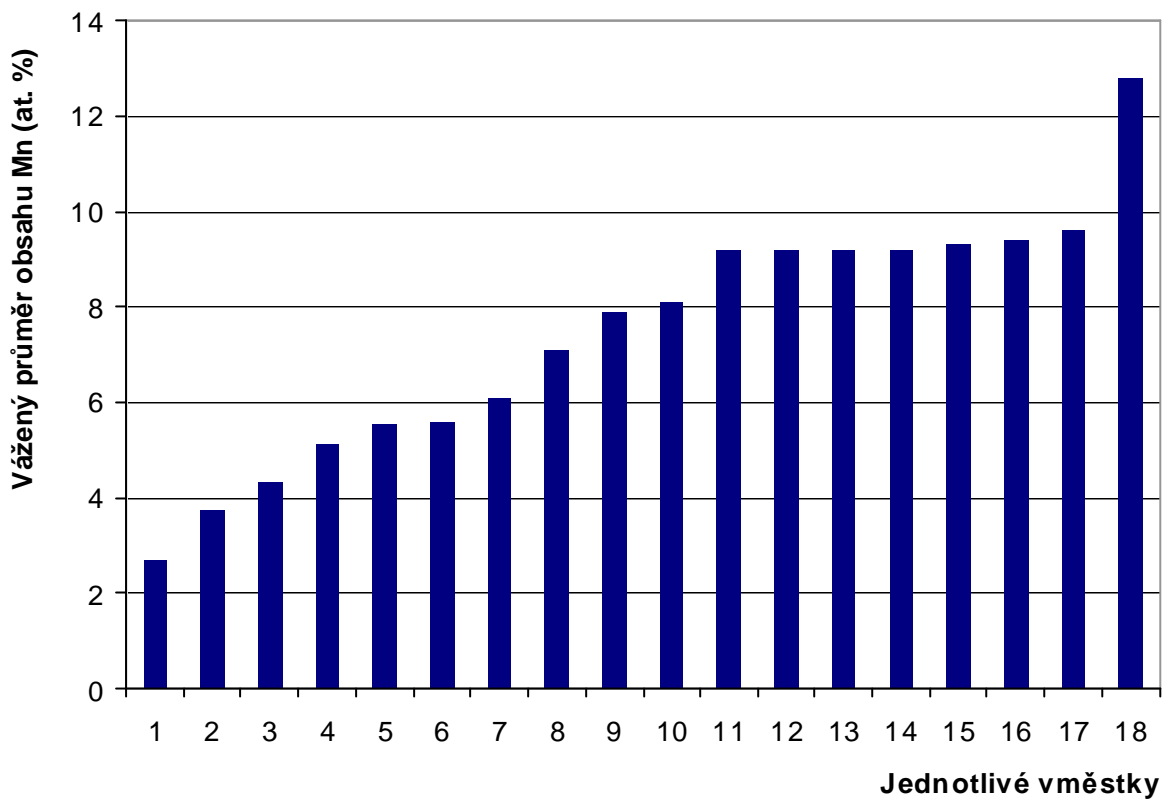


Obr. 1 Vážený průměr obsahů Mn v jednotlivých vměstcích v odlitku 4/1

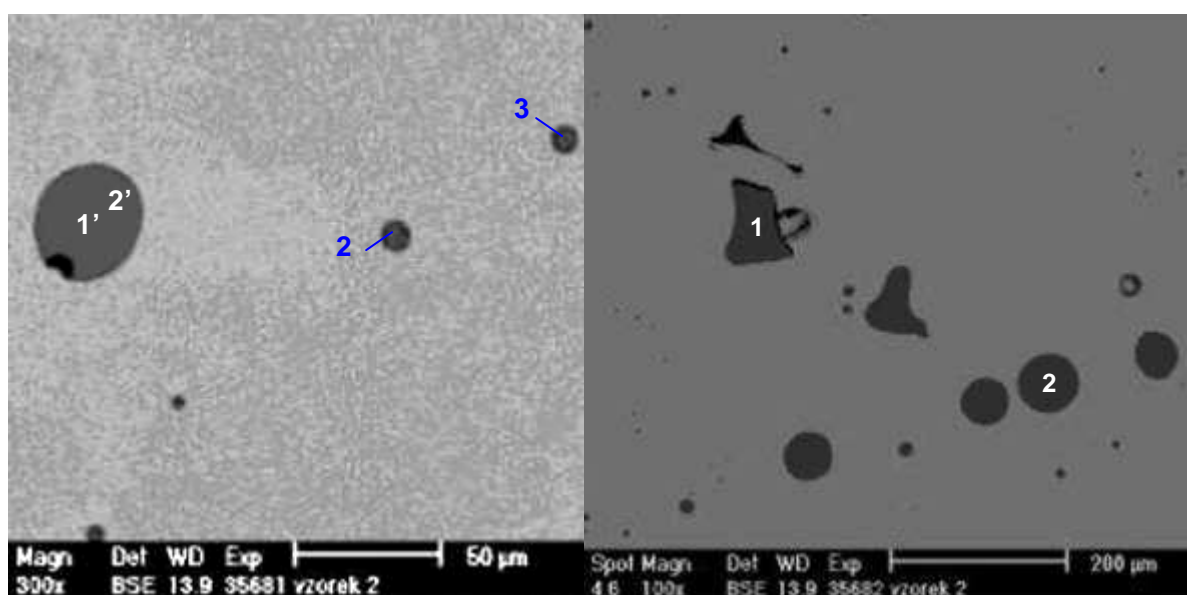
PŘÍLOHA 1



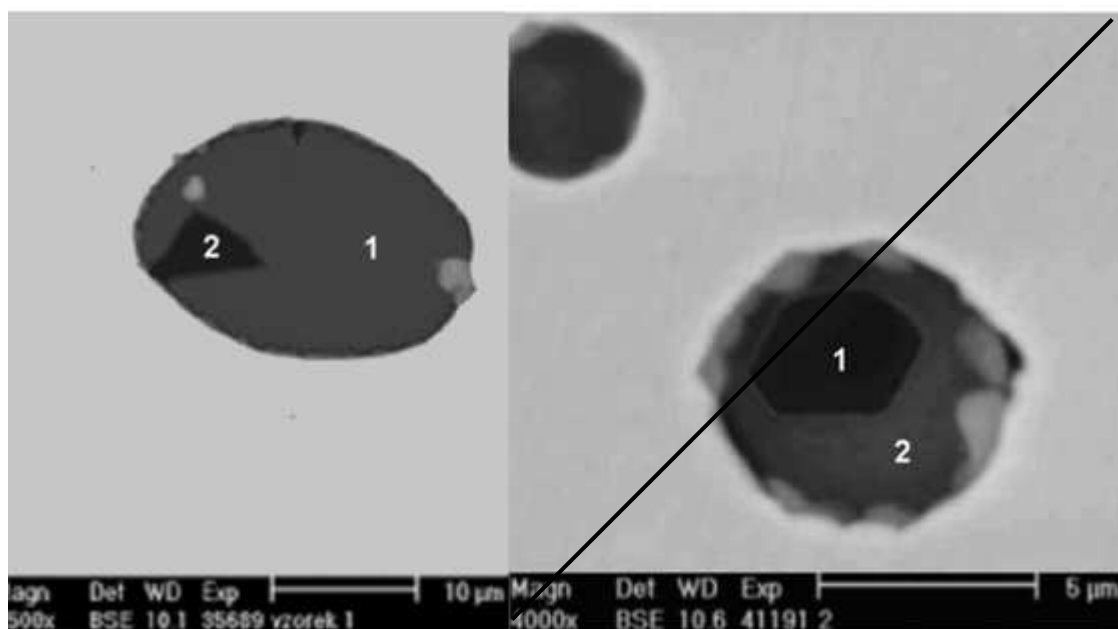
Obr. 2 Vážený průměr obsahů Mn v jednotlivých vměstcích v **odlitku 5/1**



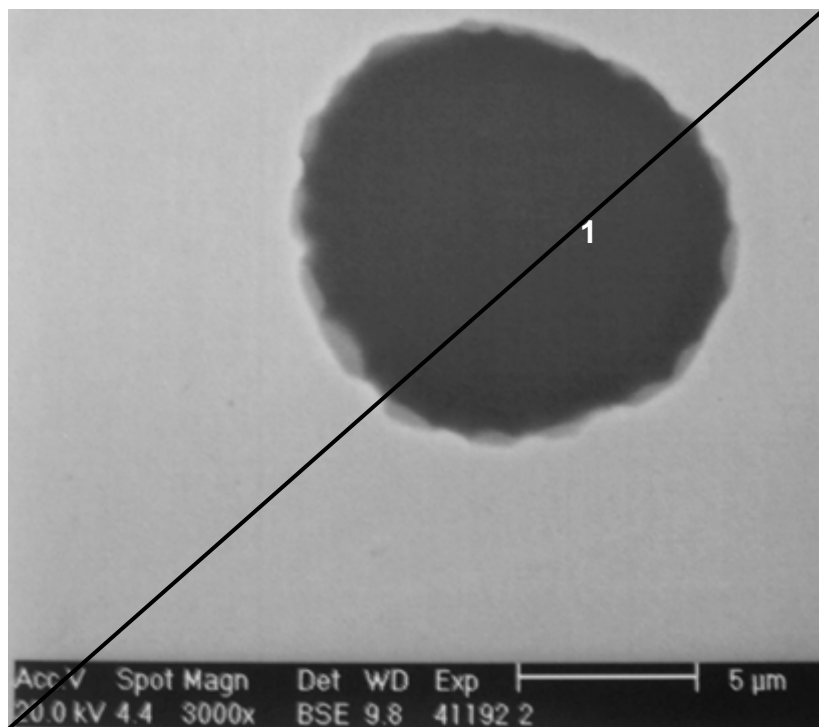
Obr. 3 Vážený průměr obsahů Mn v jednotlivých vměstcích v **odlitku 5/2**

Odlitek 1/1**Obr. 4** Homogenní komplexní oxidy (typ I)

Pozn.: Čísla na obrázcích odpovídají místům analýz ve výše uvedených tabulkách v této příloze.

Odlitek 1/2**Obr. 5** Komplexní oxidy s tmavými jádry Al_2O_3 (světlé fáze na povrchu jsou sulfidy)

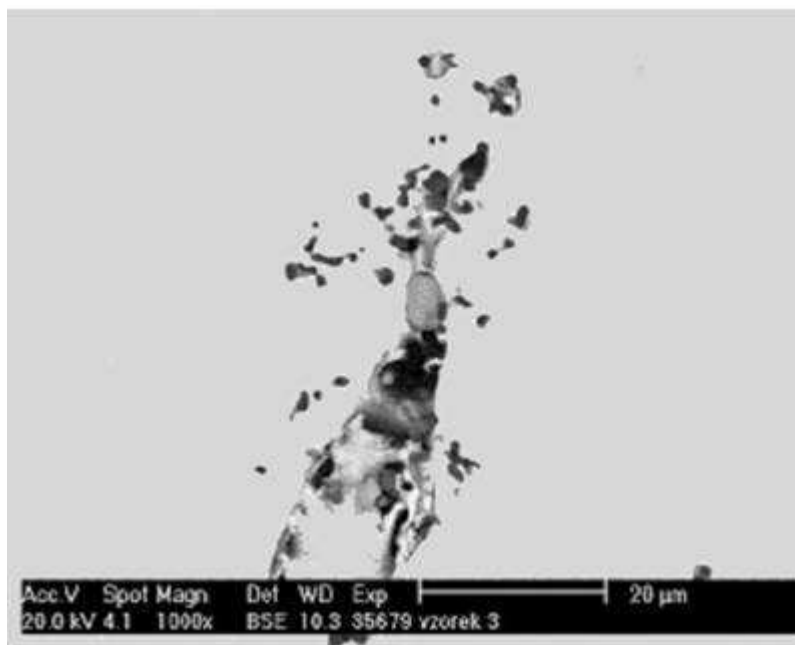
PŘÍLOHA 1



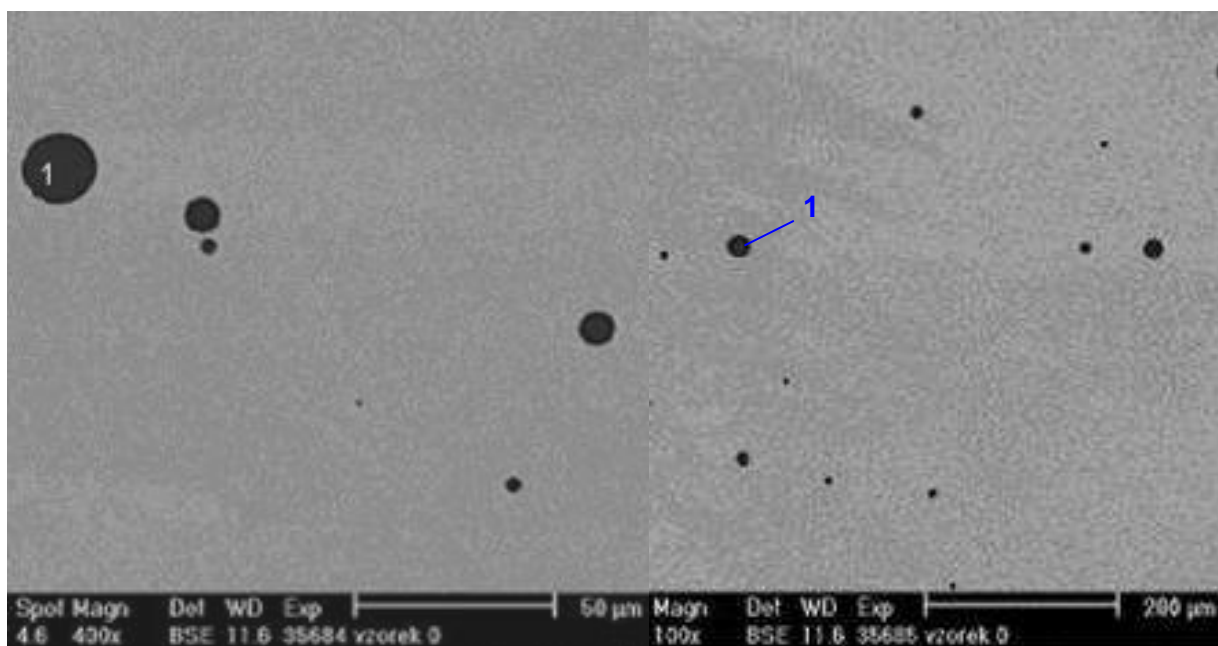
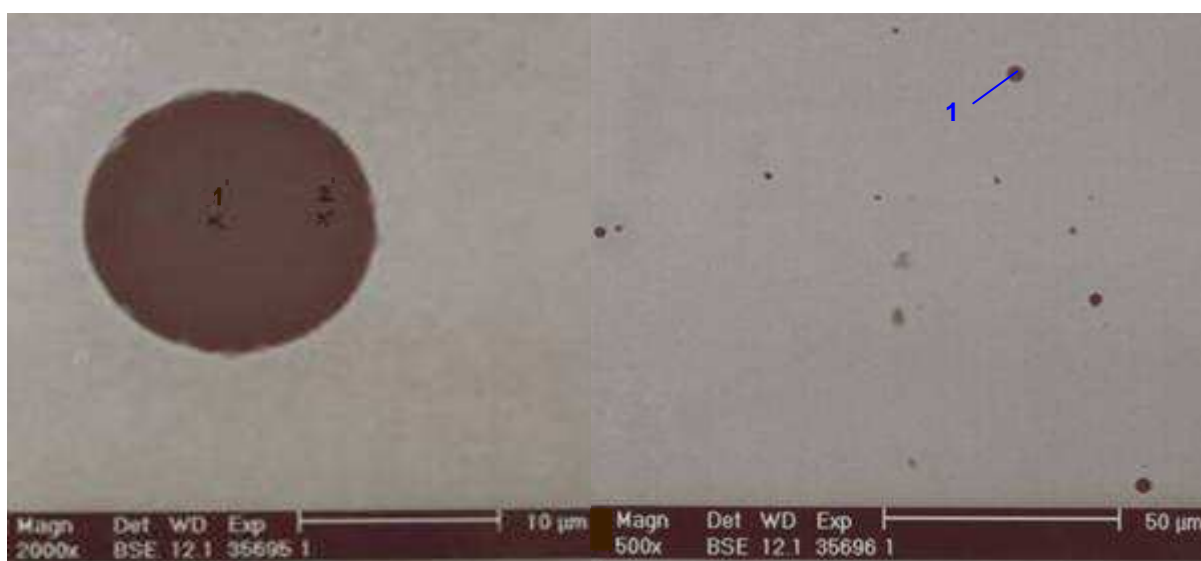
Obr. 6 Homogenně se jevící komplexní oxid

Pozn.: Vměstky 41191 a 41192 nepřísluší k odlitku 1/2 (nejsou v DDP uvažovány)

Odlitek 1/3

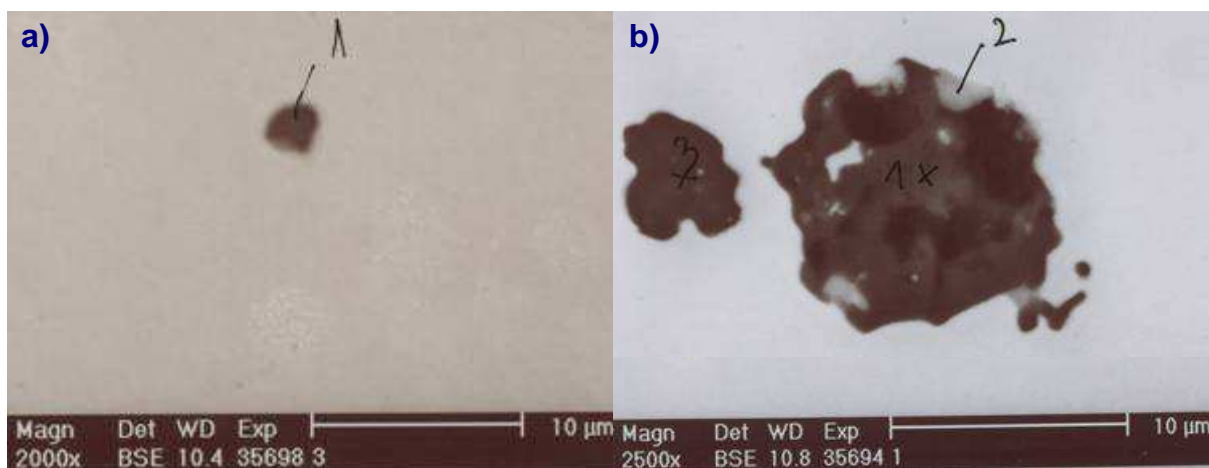


Obr. 7 Shluk tmavých oxidů Al_2O_3 a světlých sulfidů MnS.FeS

Odlitek 2/1**Obr. 8** Homogenní oxidy typu I**Obr. 9** Homogenní oxidy typu I

PŘÍLOHA 1

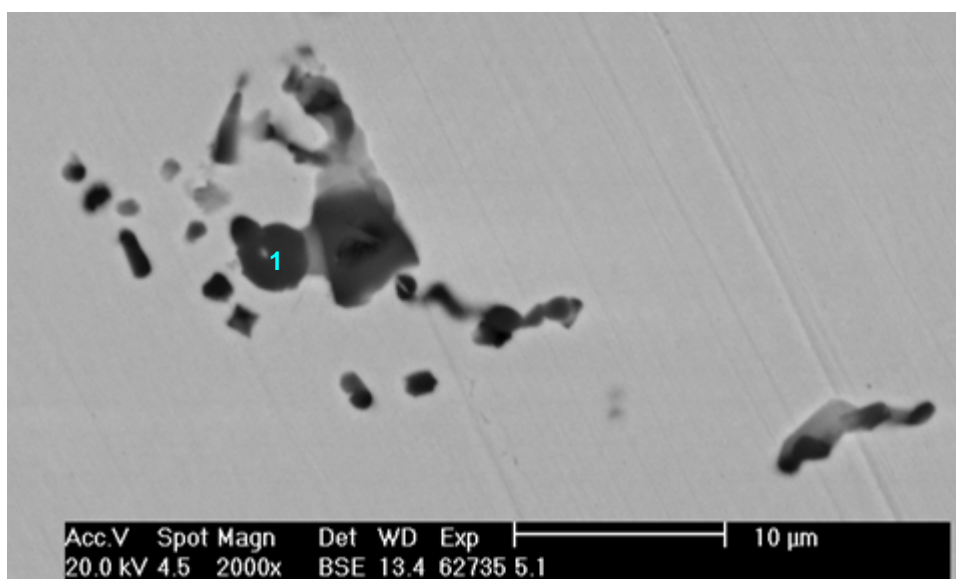
Odlitky 2/2, 2/3



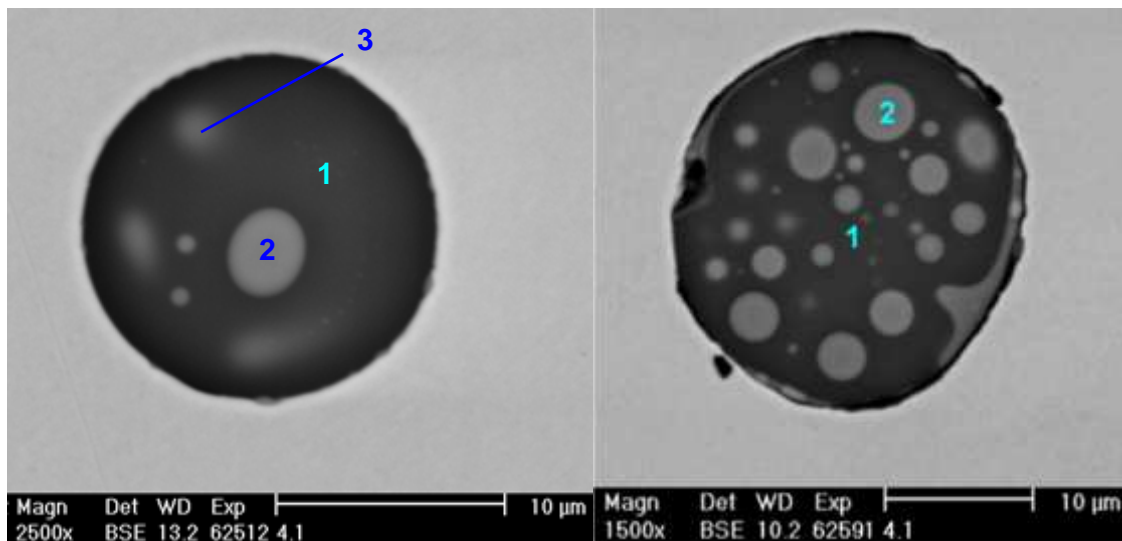
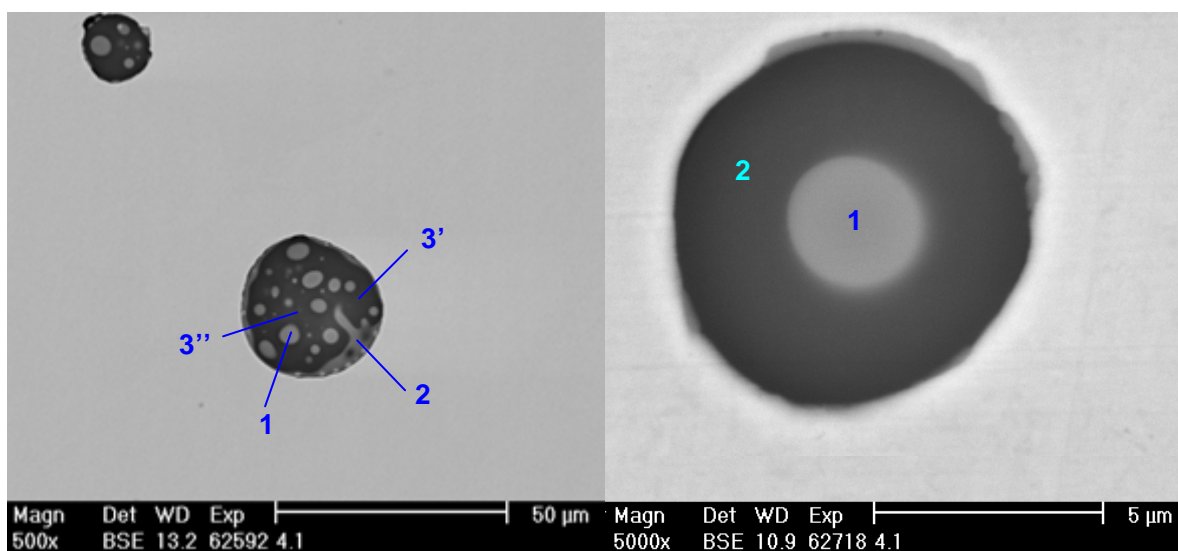
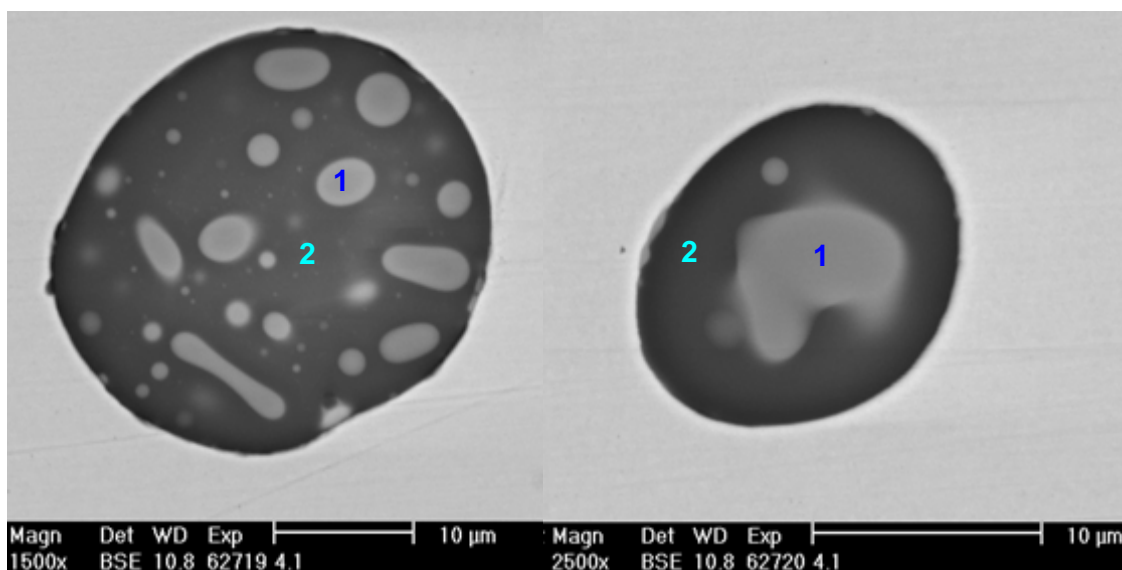
Obr. 10 a) Odlitek 2/2: Oxid typu III na bázi Al+Si

b) Odlitek 2/3: Oxid hliníku (1) a oxid na bázi Al + Si (3), (2 – sulfid MnS.FeS)

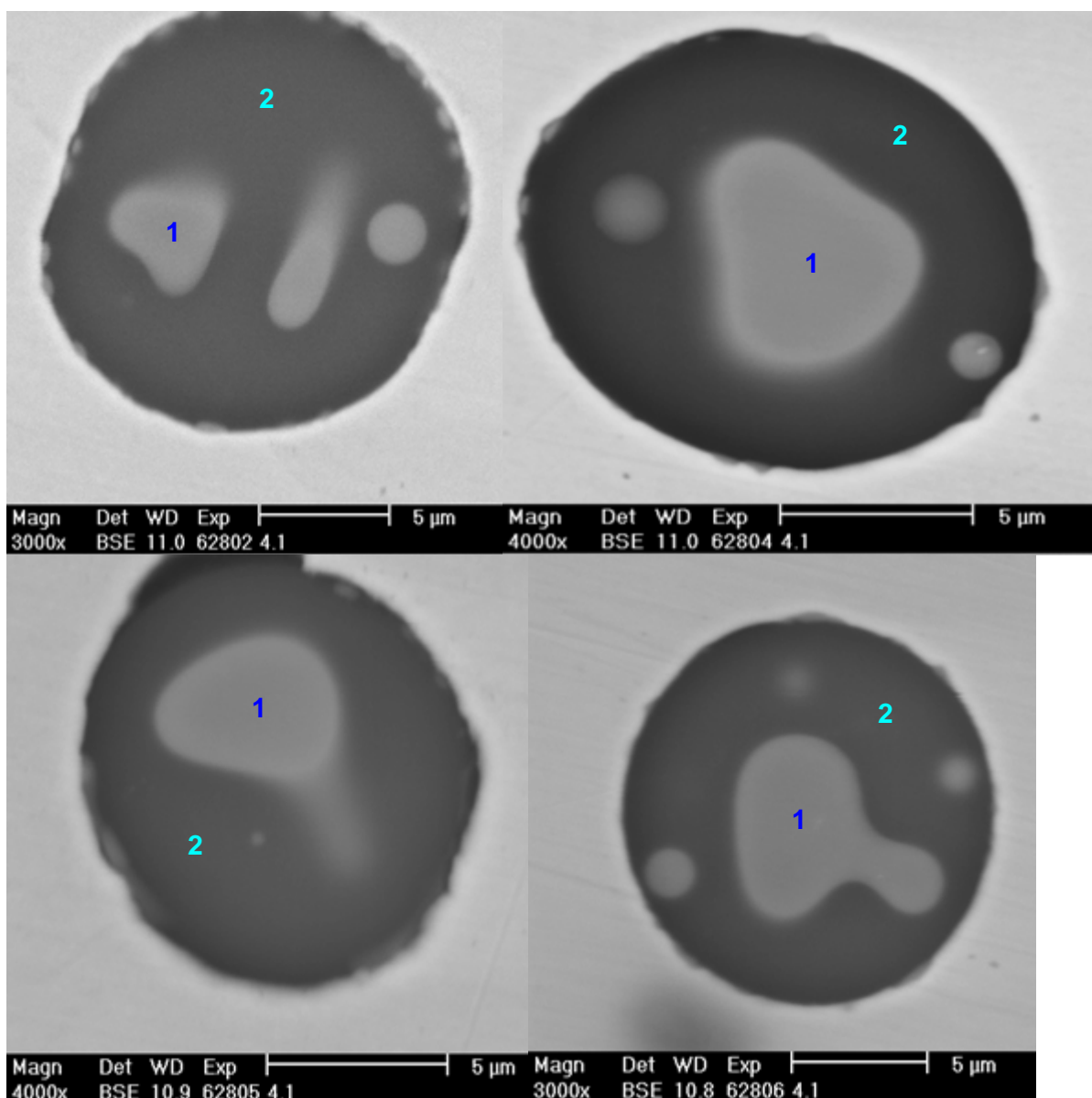
Odlitek 3/1



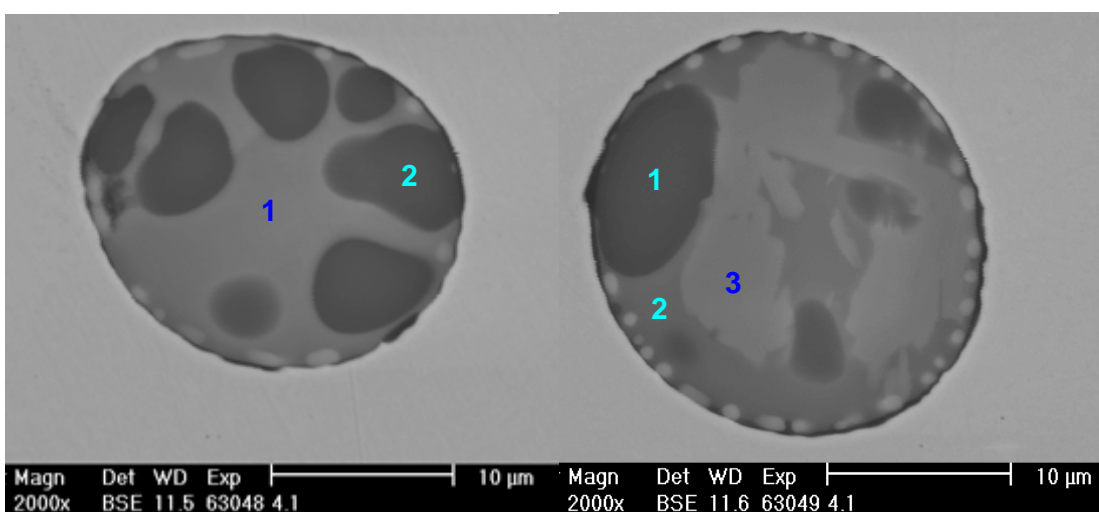
Obr. 11 Oxid hliníku (1), světlé fáze – sulfidy

Odlitek 4/1**Obr. 12** Typické heterogenní oxidy typu I**Obr. 13** a) Největší analyzovaný oxid se třemi oxidickými fázemi
b) Typický dvoufázový oxid (se sulfidy na povrchu)**Obr. 14** Typické heterogenní oxidy typu I

PŘÍLOHA 1

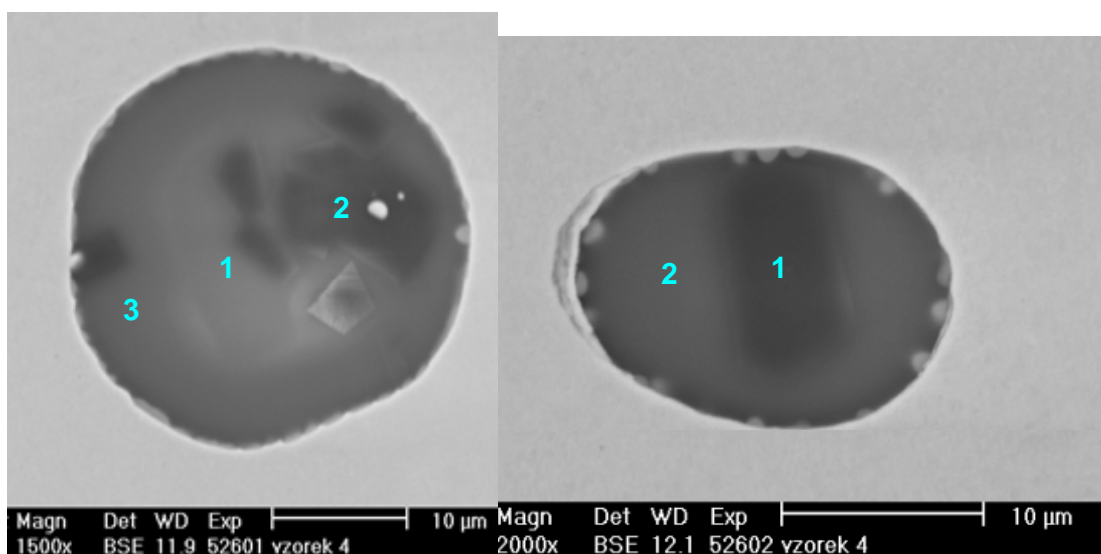


Obr. 15 Typické heterogenní oxidy typu I (se sulfidy na povrchu)
(Snímek 63047 viz soubor „Snímky vměstků neuvedené v příloze 1.xls“ na přiloženém CD)

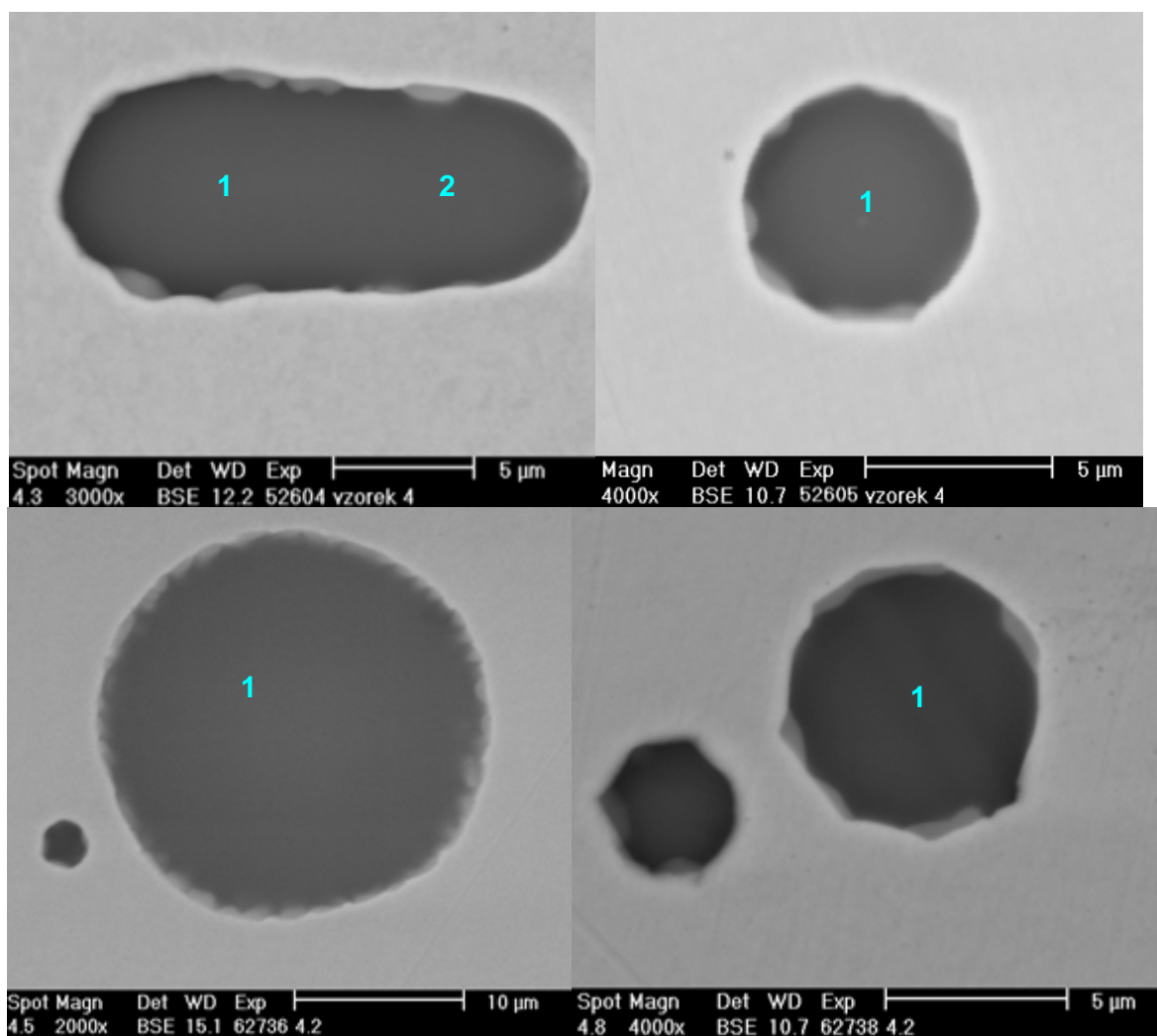


Obr. 16 Jediné nalezené oxidy těchto typů s nejvyššími obsahy Mn

Odlitek 4/2 (snímek 52606 viz soubor „Snímky vměstků neuvedené v příloze 1.xls“ na CD)

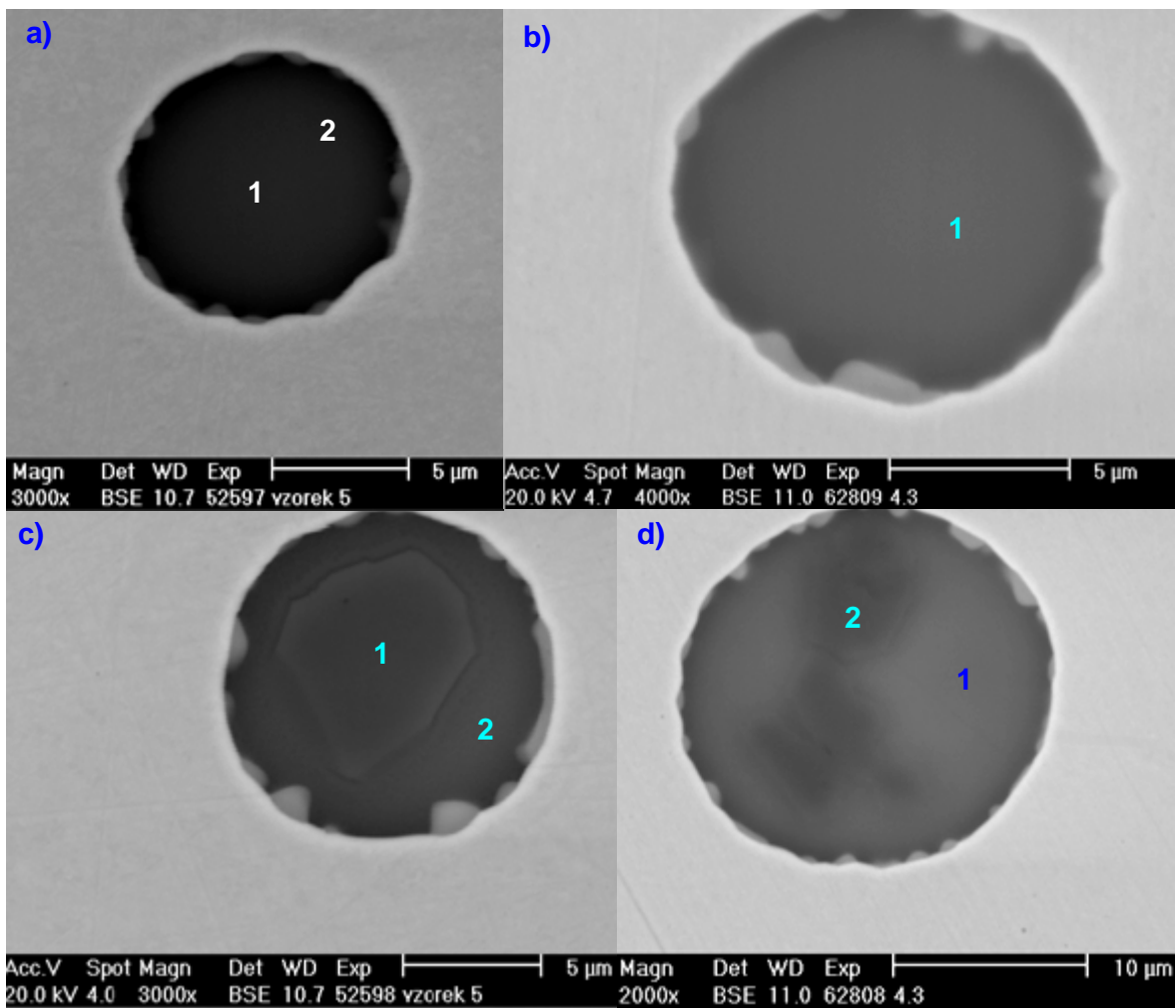


Obr. 17 Komplexní oxidy s jádry Al_2O_3

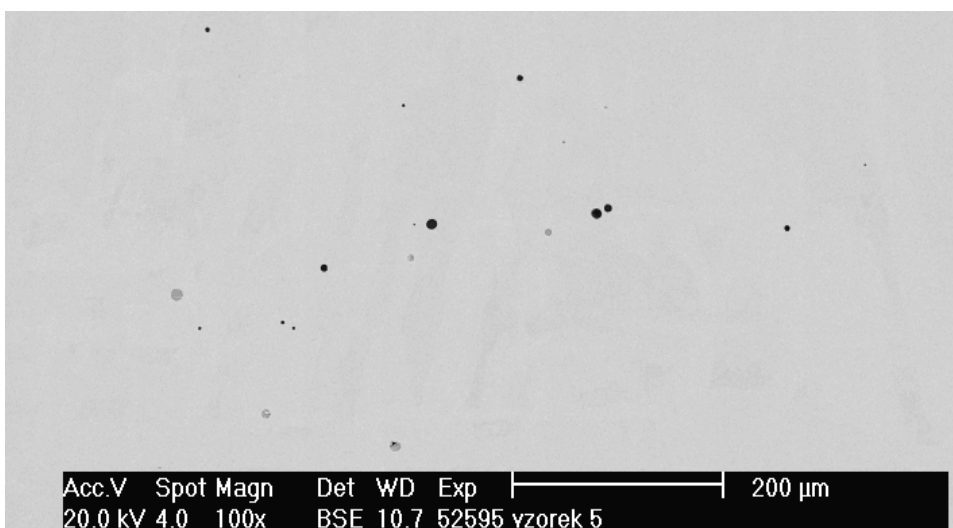


Obr. 18 Homogenně se jevící komplexní oxidy (velikost sulfidů na povrchu vměstků zde roste s obsahem Al v oxidu)

Odlitek 4/3

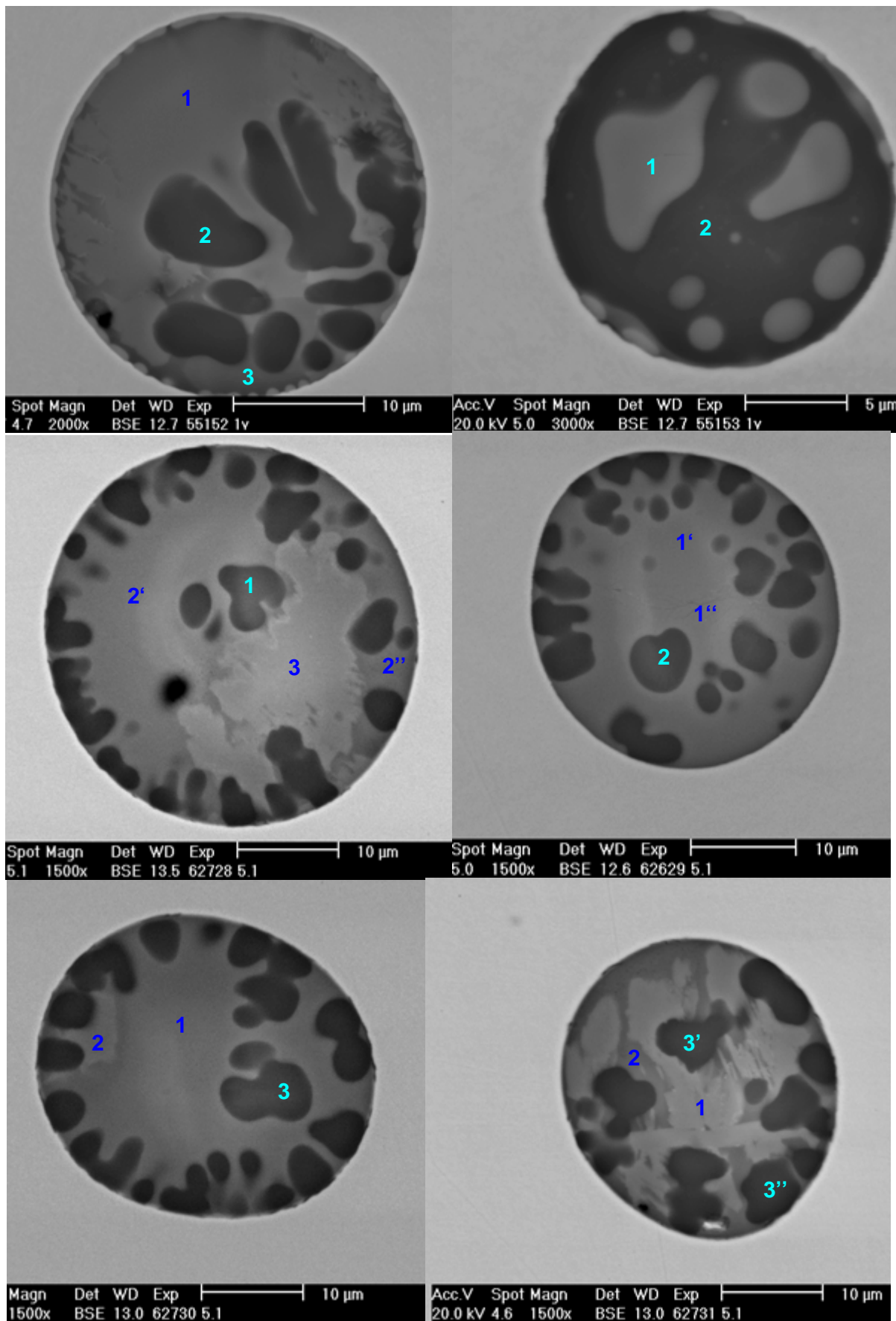


Obr. 19 a, b) Homogenně se jevící oxidy; v oxidu ad a) byl analyzován vyšší obsah Mn u okraje vměstku (6,2 at. %Mn) oproti jeho středu (5 at. % Mn)
c, d) Oxisulfidy s jádry Al_2O_3

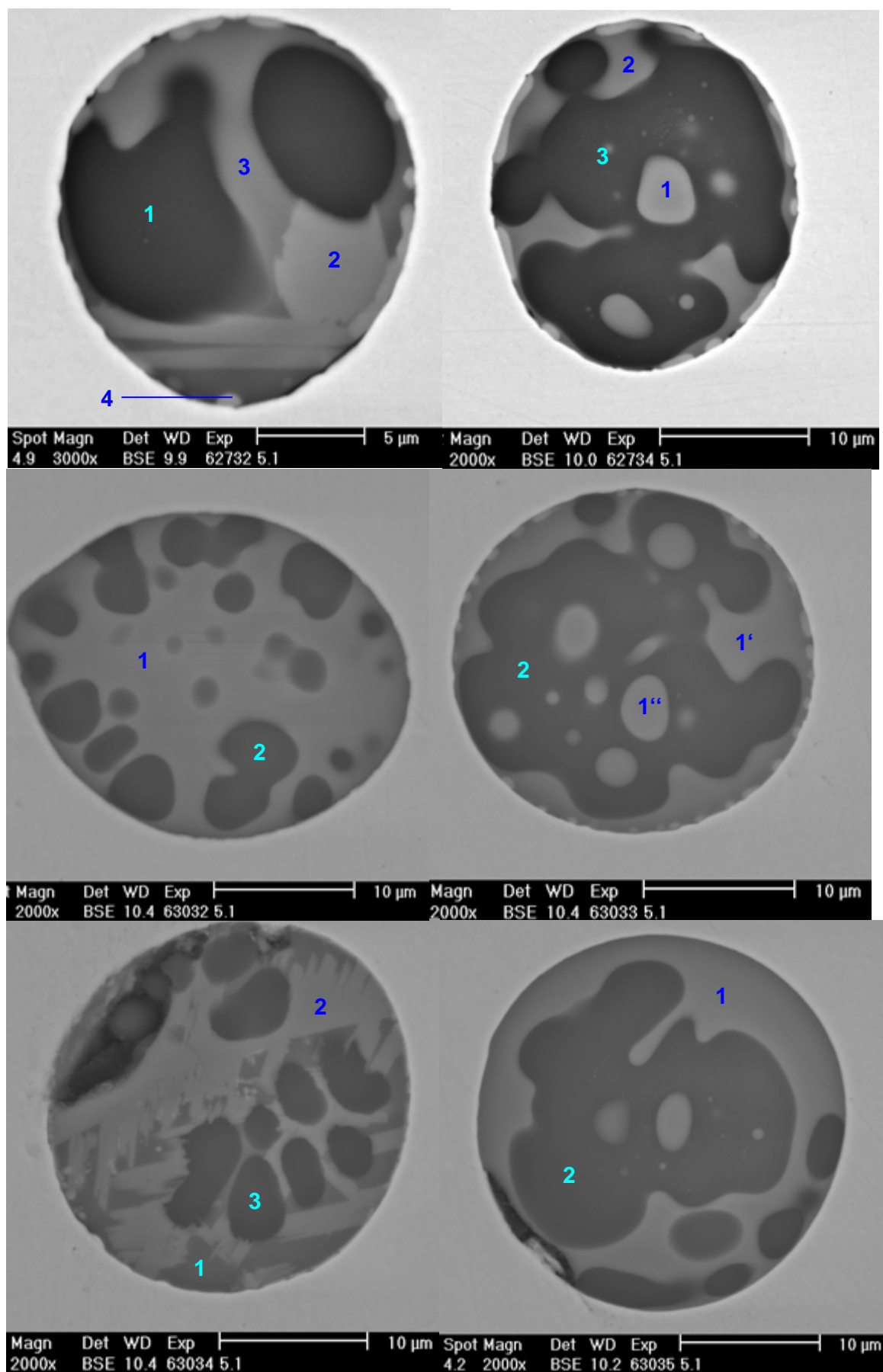


Obr. 20 Oblast výskytu výhradně oxisulfidů (a sulfidů) typu I

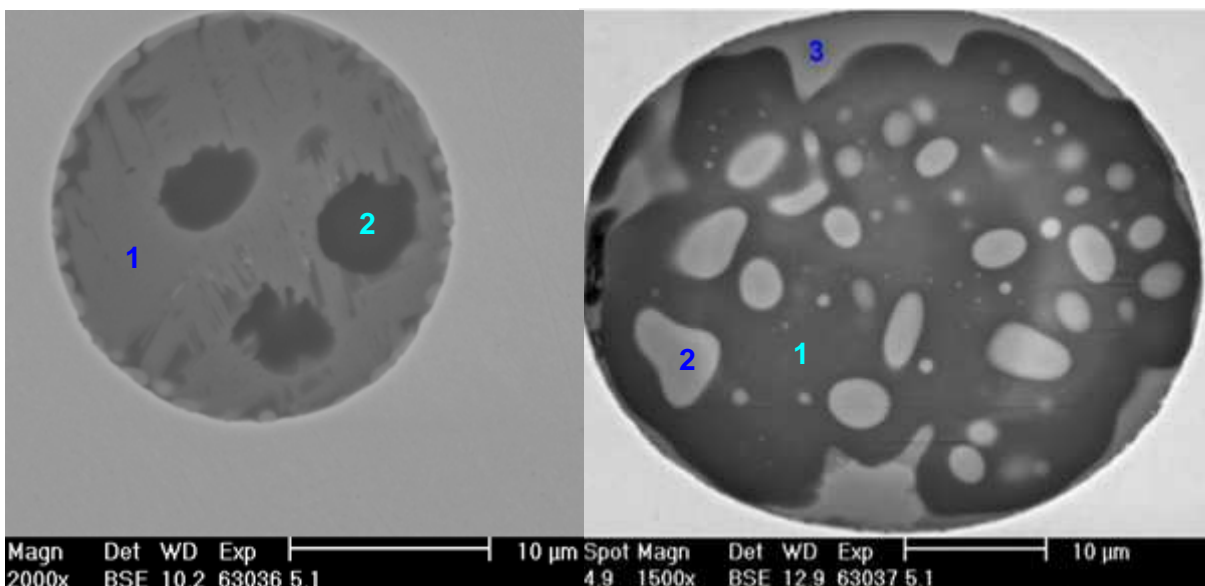
Odlitek 5/1



Obr. 21 Heterogenní oxidy typu I

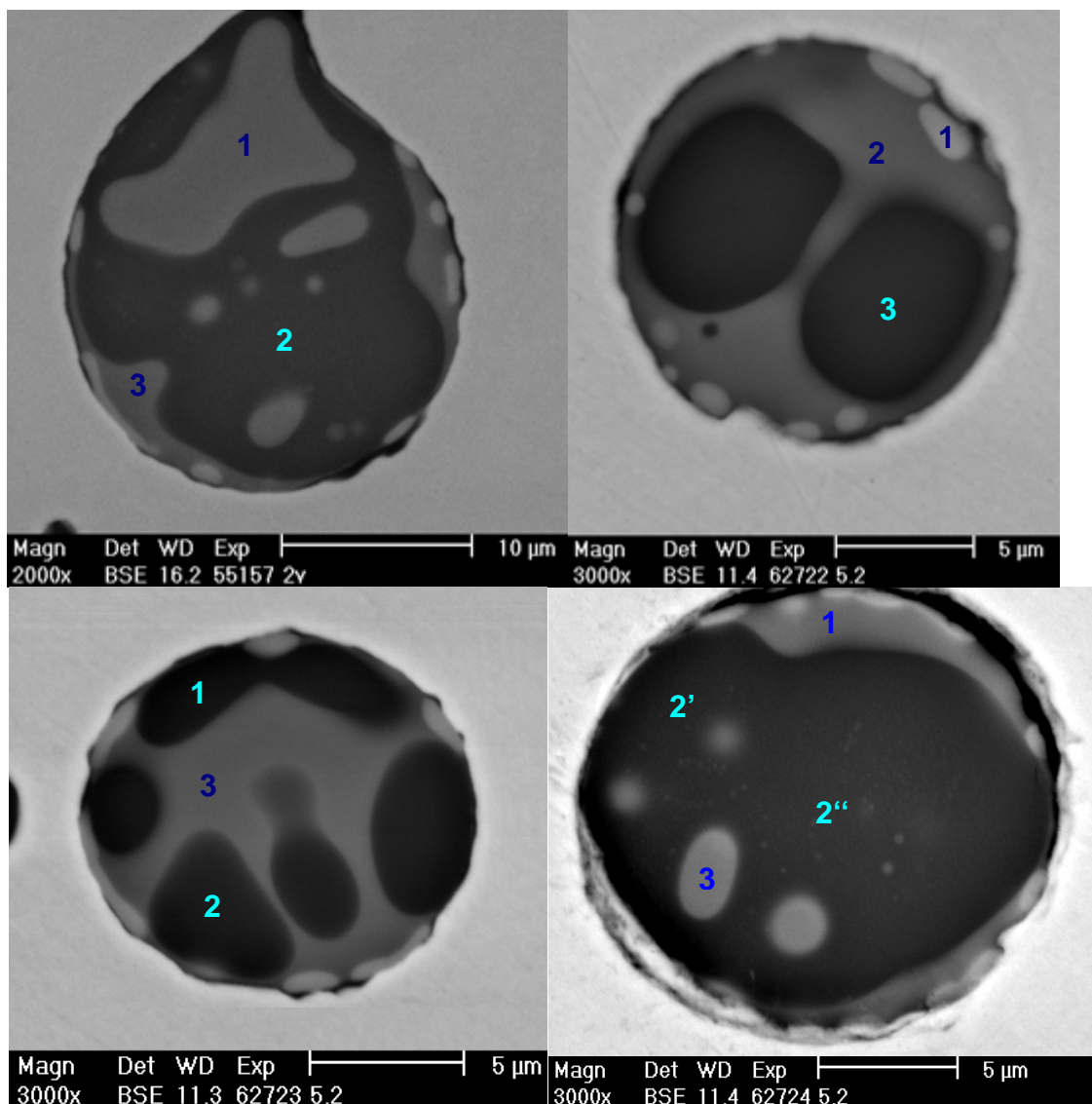


Obr. 22 Heterogenní oxidy typu I (odlitek 5/1)



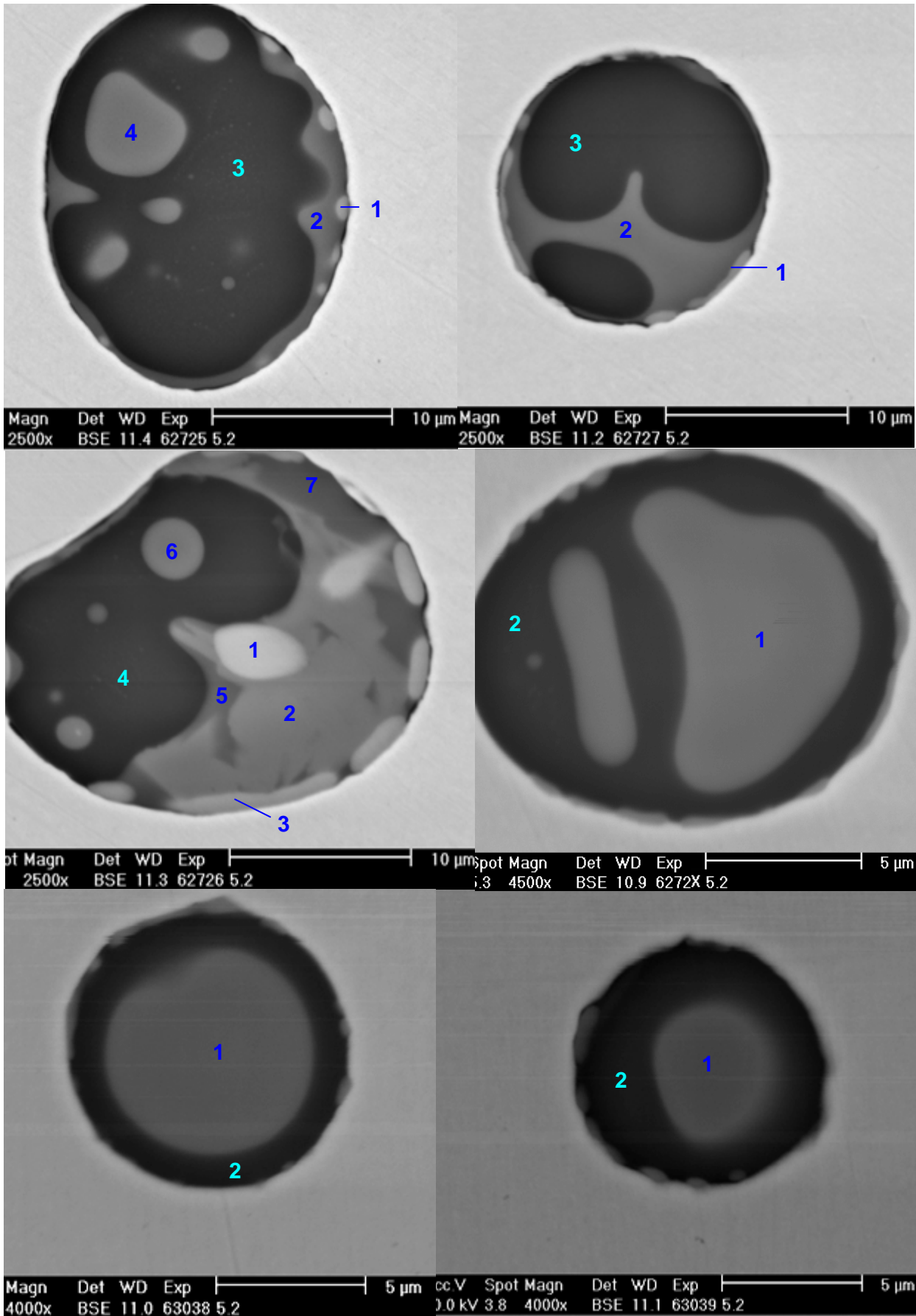
Obr. 23 Heterogenní oxidy typu I (odlitek 5/1)

Odlitek 5/2

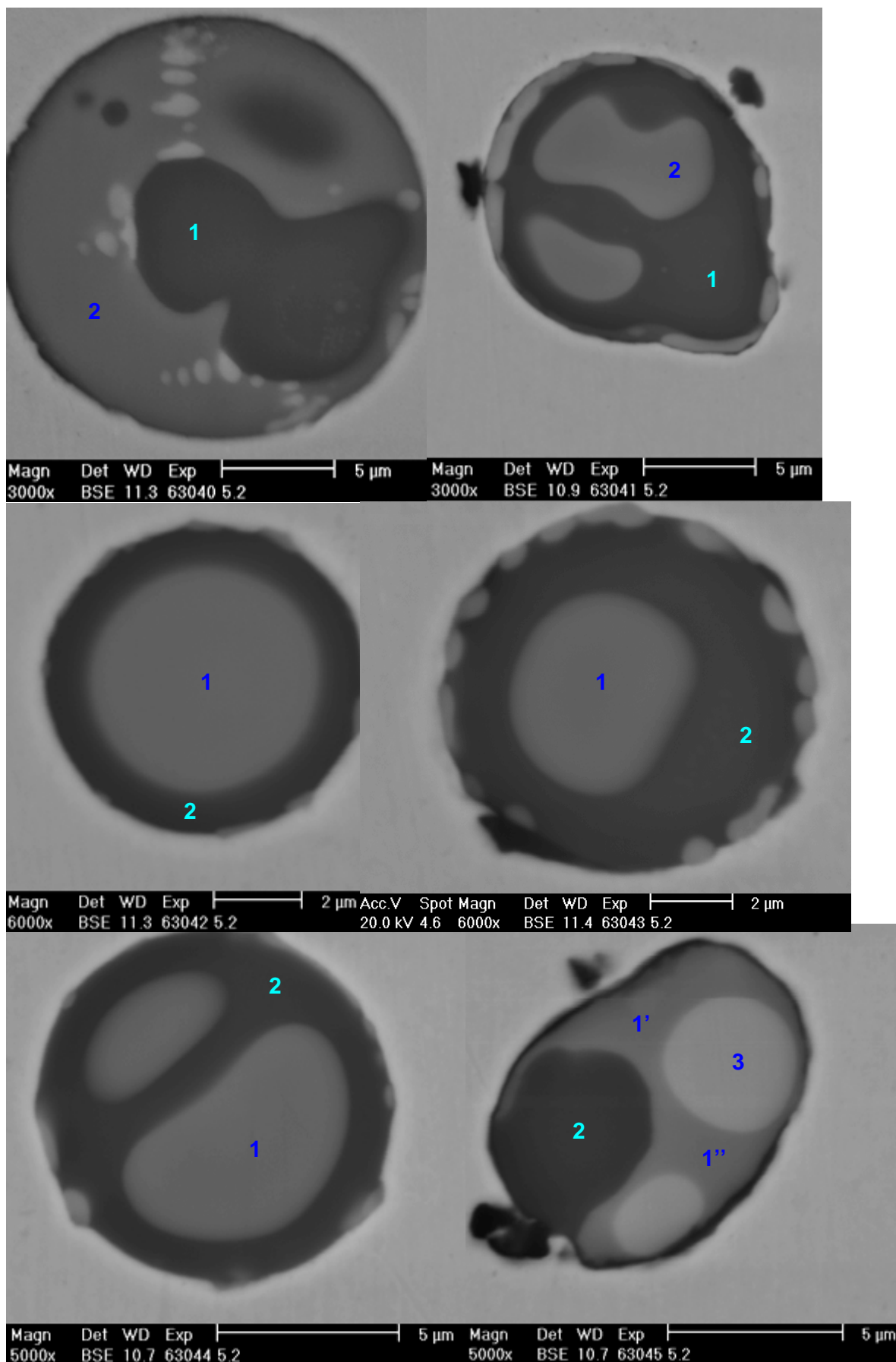


Obr. 24 Heterogenní oxidy typu I

PŘÍLOHA 1

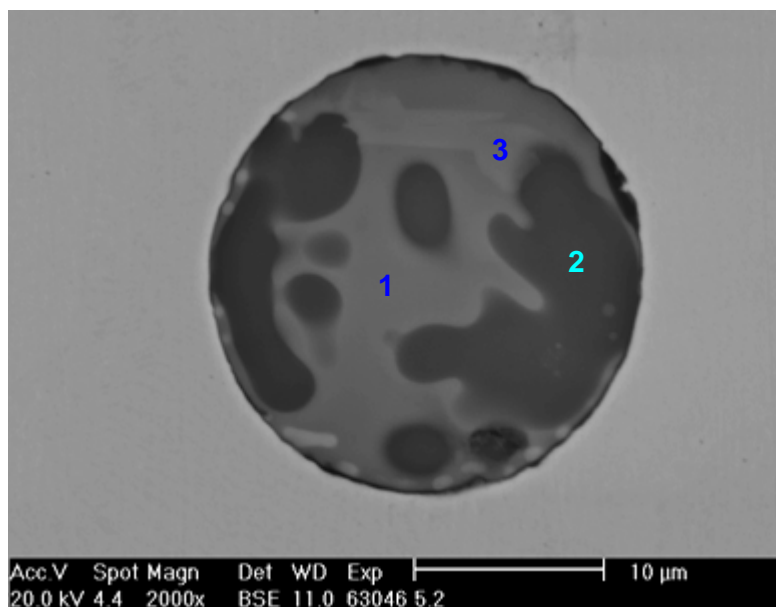


Obr. 25 Heterogenní oxidy typu I (uvnitř vměstku na obr. 62726 zjištěn sulfid (1); odlitek 5/2)



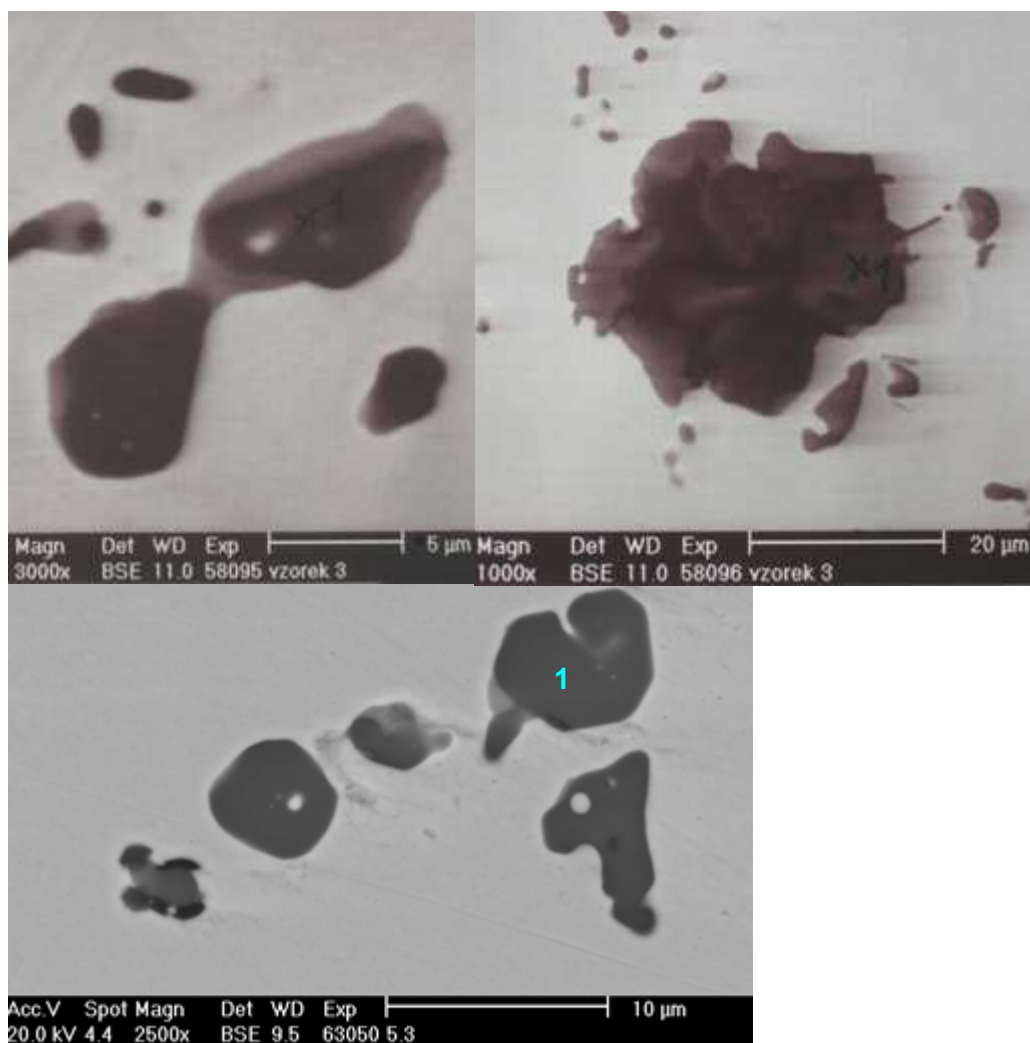
Obr. 26 Heterogenní oxidy typu I (odlitek 5/2)

PŘÍLOHA 1



Obr. 27 Heterogenní oxid typu I (odlitek 5/2)

Odlitek 5/3



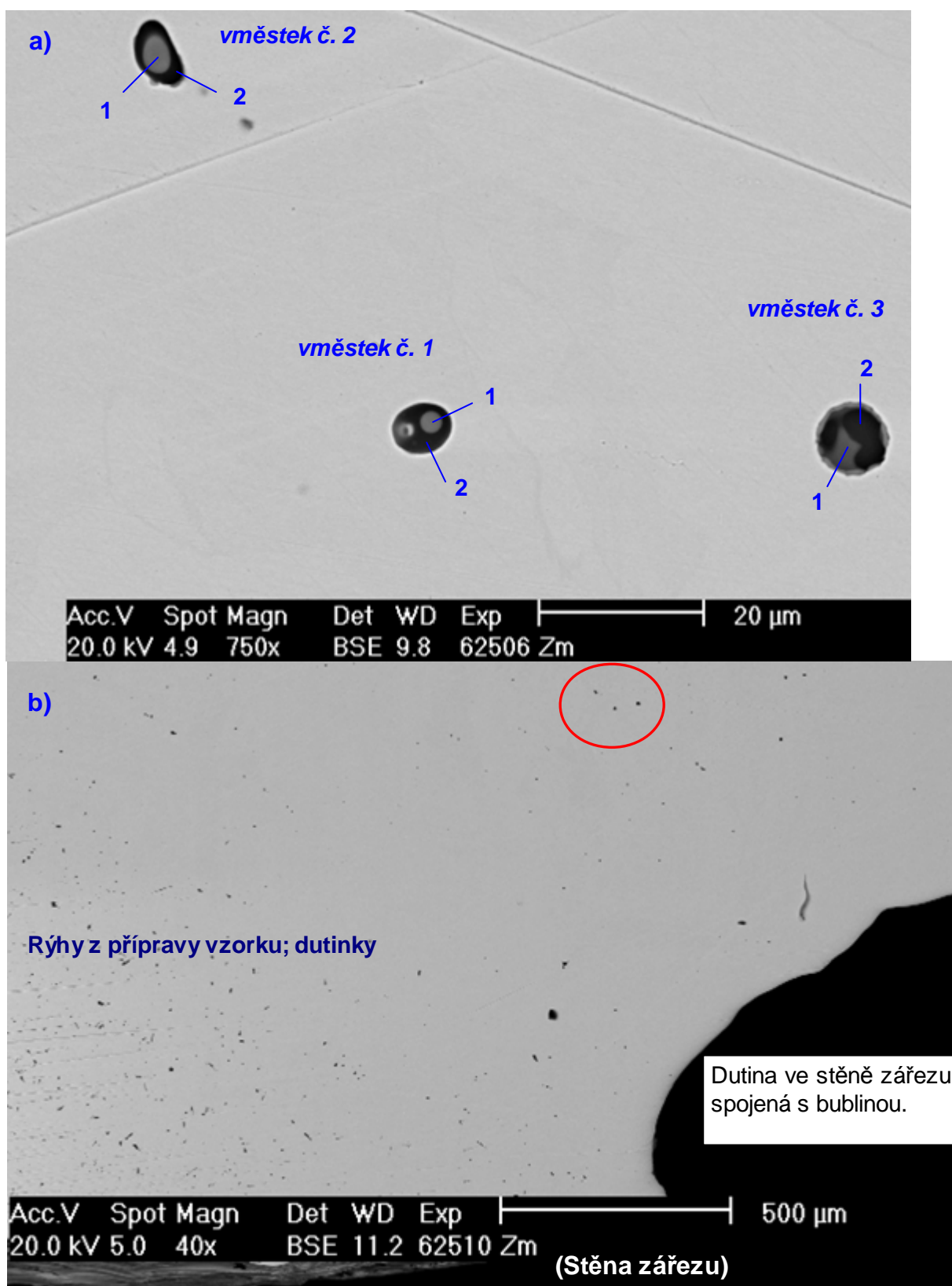
Obr. 28 Oxidy hliníku, příp. s příměsí Si (Mn)

**PŘÍLOHA 2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ A SNÍMKY ANALYZOVANÝCH VMĚSTKŮ
V OBLASTECH PRAVDĚPODOBNÉHO VZNIKU BUBLIN**

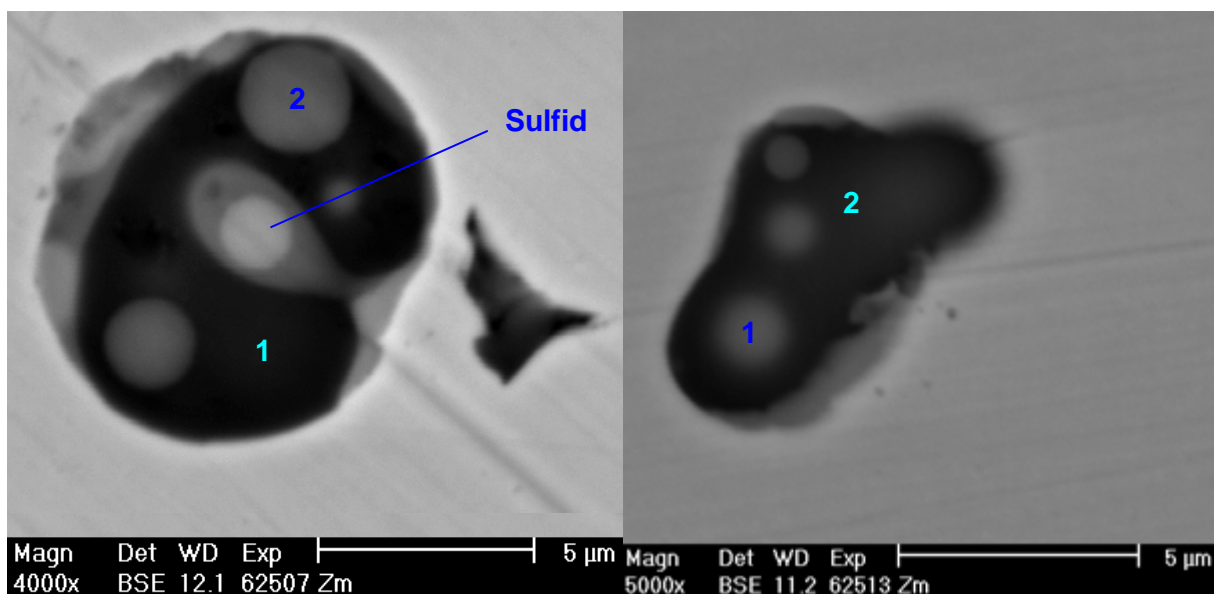
Foto (pozn.)	Odlitek	Vměstek	At. %						Suma	Váhy
			O	Al	Si	S	Mn	Fe		
62506 (< 1 mm od okraje dutiny v povrchu zářezu)	Okolí bubliny, zářez odlitku 4/1	1	58,9	1,1	23,8	0,7	12,5	3,1	100	0,22
			55,7	0,6	29,8	2,0	2,4	9,6	100	0,78
		2	58,0	1,9	21,5	0,0	16,5	2,2	100	0,48
			59,5	0,8	30,2	1,3	4,7	3,6	100	0,52
		3	60,6	7,1	19,7	0,9	11,2	0,6	100	0,30
			63,4	1,1	33,0	0,5	1,1	0,9	100	0,70
		4	58,7	0,9	27,0	0,7	8,9	3,9	100	0,73
62507 (134 µm od bubliny)			61,0	0,7	33,3	0,7	2,8	1,6	100	0,27
62513		5	58,0	1,0	27,5	1,1	10,8	1,6	100	0,13
			58,3	0,8	34,0	0,9	4,8	1,4	100	0,87
Obdobný typ jako č. 3 na 62506		6	62,6	6,6	17,7	0,5	12,1	0,4	100	0,25
			63,7	1,4	32,9	0,2	1,4	0,4	100	0,75
Obdobný typ jako č. 2 na 62506		7	59,0	1,9	24,3	0,3	13,3	1,3	100	0,50
			57,1	1,0	30,9	3,5	4,8	2,6	100	0,50
Vážený aritmetický průměr			59,5	1,5	28,9	1,0	6,4	2,7		
Směrodatná odchylka			2,3	2,1	5,2	0,9	4,9	2,3		
Min.			55,7	0,6	17,7	0,0	1,1	0,4		
Max.			63,7	7,1	34,0	3,5	16,5	9,6		

PŘÍLOHA 2

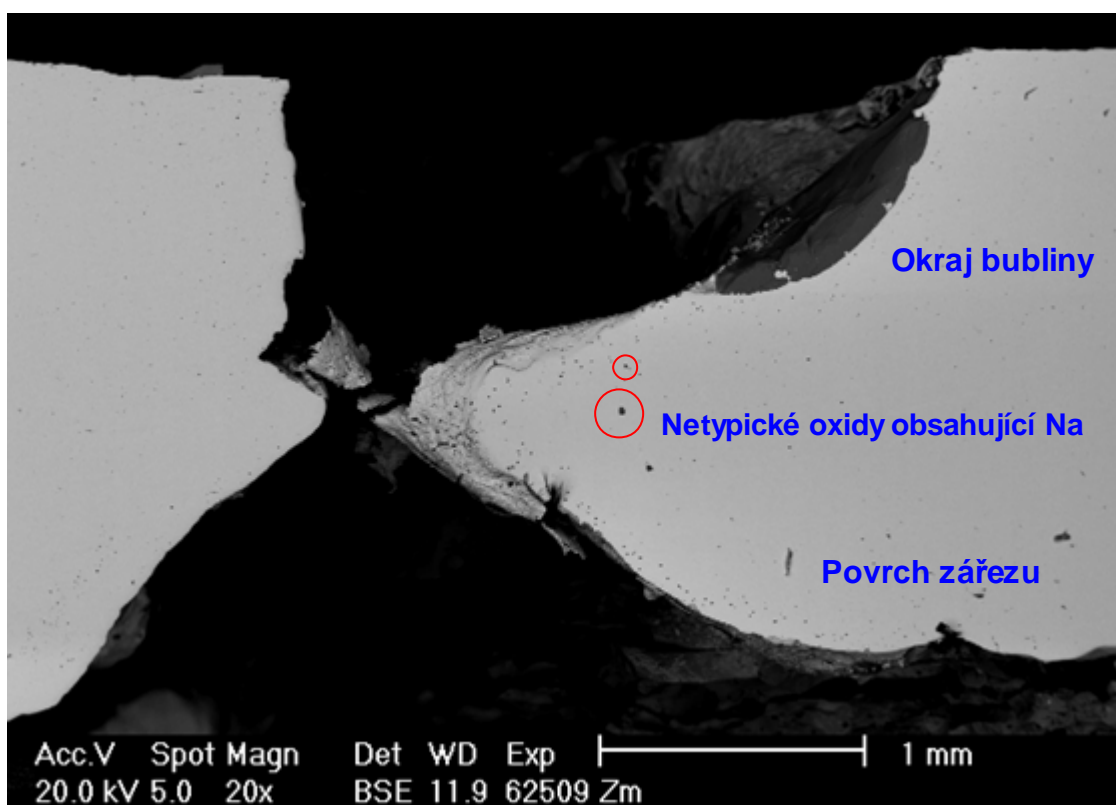
Foto / pozn.	Oblast	Místo	At. %								Suma	Váhy	
			O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg	Ca			Ti
62501 / Analýza fáze 2 spíše ovlivněno fází 1		1	57,9	6,1	21,5	0,6	12,8	0,6	0,0	0,5	100	0,84	
		(2)	58,2	4,6	24,8	0,5	11,0	0,5	0,0	0,4	100		
		3	60,5	1,7	33,7	0,0	4,2		0,0	0,0	100	0,16	
62502 / Spíše ovlivněno fází 1		(1)	57,6	5,8	25,9	0,3	9,1	0,8	0,0	0,5	100		
		(2)	58,1	7,2	23,1	0,5	10,0	0,7	0,0	0,5	100		
62503	Okolí bubliny (do 1 mm); řez 5 mm od boku tělíska	1	58,3	8,1	21,6	0,4	9,6	0,4	1,0	0,5	100	1,00	
62504 / Analýzy zřejmě navzájem ovlivněny. Použit jejich aritmetický průměr.		(1)	59,2	0,8	33,9	0,6	3,5	1,9	0,0	0,0	100		
		(2)	56,2	1,1	34,2	1,0	4,8	2,7	0,0	0,0	100		
Typ vměstku jako u 62501 (ø10 µm, 250 µm od bubliny)		1	57,7	1,0	34,1	0,8	4,2	2,3	0,0	0,0	100	1,00	
		2	58,9	4,5	27,7	0,4	7,4	0,6	0,0	0,5	100	0,25	
Obdobný typ vměstku i váhy jako u 62501 (ø16,3 µm, 420 µm od bubliny)		1	58,0	6,5	23,5	0,5	10,4	0,6	0,0	0,6	100	0,75	
		2	59,2	3,0	30,7	0,0	6,5	0,6	0,0	0,0	100	0,15	
		2	59,5	6,9	20,6	0,5	11,6	0,4	0,0	0,4	100	0,85	
Vážený aritmetický průměr			58,4	5,4	25,2	0,5	9,1	0,9	0,2	0,4			
Směrodatná odchylka			0,9	2,5	5,2	0,3	3,1	0,6	0,3	0,3			
Min.			57,7	1,0	20,6	0,0	4,2	0,4	0,0	0,0			
Max.			60,5	8,1	34,1	0,8	12,8	2,3	1,0	0,6			
55146		1	59,8	6,0	18,9	0,5	13,1	0,6	0,4	0,5	0,3	100	0,66
		2	62,9	1,3	32,4	0,0	2,2	1,2	0,0	0,0	0,0	100	0,34
		3	28,1	4,5	11,2	12,2	17,4	26,6					
55148	Rovina analýzy 1 cm od roviny s bublinou (řez 15 mm od boku tělíska)	1	63,4	7,6	20,1	0,4	7,6	0,4	0,0	0,4	0,0	100	1
55149 zřejmě ovlivnění fází 1, použit aritmetický průměr		(1)	60,3	6,8	22,3	0,3	9,3	0,6	0,0	0,4	0,0	100	
		(2)	61,4	3,9	28,8	0,3	5,2	0,6	0,0	0,0	0,0	100	
		1	60,8	5,4	25,5	0,3	7,2	0,6	0,0	0,2	0,0	100	1
55150		1	59,7	6,8	19,8	0,4	12,3	0,8	0,0	0,3	0,0	100	0,62
55151		2	62,4	1,1	34,3	0,0	1,3	0,9	0,0	0,0	0,0	100	0,38
		1	58,4	5,8	22,8	0,5	11,0	1,1	0,0	0,4	0,0	100	0,70
Obdobný typ jako 55146		2	58,4	1,5	32,5	0,4	3,6	3,7	0,0	0,0	0,0	100	0,30
		1	57,1	1,3	29,7	0,6	5,8	5,5	0,0	0,0	0,0	100	0,40
		2	59,0	3,5	24,6	0,5	10,1	1,5	0,6	0,0	0,3	100	0,60
Vážený aritmetický průměr			60,4	4,9	24,5	0,4	8,2	1,3	0,1	0,2	0,0		
Směrodatná odchylka			9,4	2,3	6,8	3,4	4,8	7,3	0,2	0,2	0,1		
Min.			28,1	1,1	11,2	0,0	1,3	0,4	0,0	0,0	0,0		
Max.			63,4	7,6	34,3	12,2	17,4	26,6	0,6	0,5	0,3		
Vážený aritmetický průměr z obou míst			59,5	5,1	24,8	0,4	8,6	1,1	0,1	0,3			
56114z (vměstek: ø3,5 µm)	cca 1 mm od	1	50,6	0,7	31,2	0,0	2,7	14,8	0,0	0,0	0,0	100	
56115 (vměstek: ø3,5 µm)	dna tělíska 5/1	1	49,7	1,1	28,6	0,0	2,1	18,6	0,0	0,0	0,0	100	
55155		1	55,5	4,0	22,2	0,0	18,3	0,8	0,0	0,0	0,0	101	
		2	55,7	0,9	34,3	0,3	1,3	7,6	0,0	0,0	0,0	100	
55156	cca 1 mm od dna tělíska 5/2	1	57,6	3,6	20,5	0,1	17,1	0,6	0,5	0,0	0,0	100	
		2	56,4	6,7	20,1	2,2	12,7	1,6	0,0	0,4	0,0	100	
		3	54,6	0,9	31,8	0,5	3,5	8,8	0,0	0,0	0,0	100	

Okolí bubliny v zářezu odlitku 4/1**Obr. 1** a) Heterogenní oxidy jejichž poloha je vyznačena na obr. b)

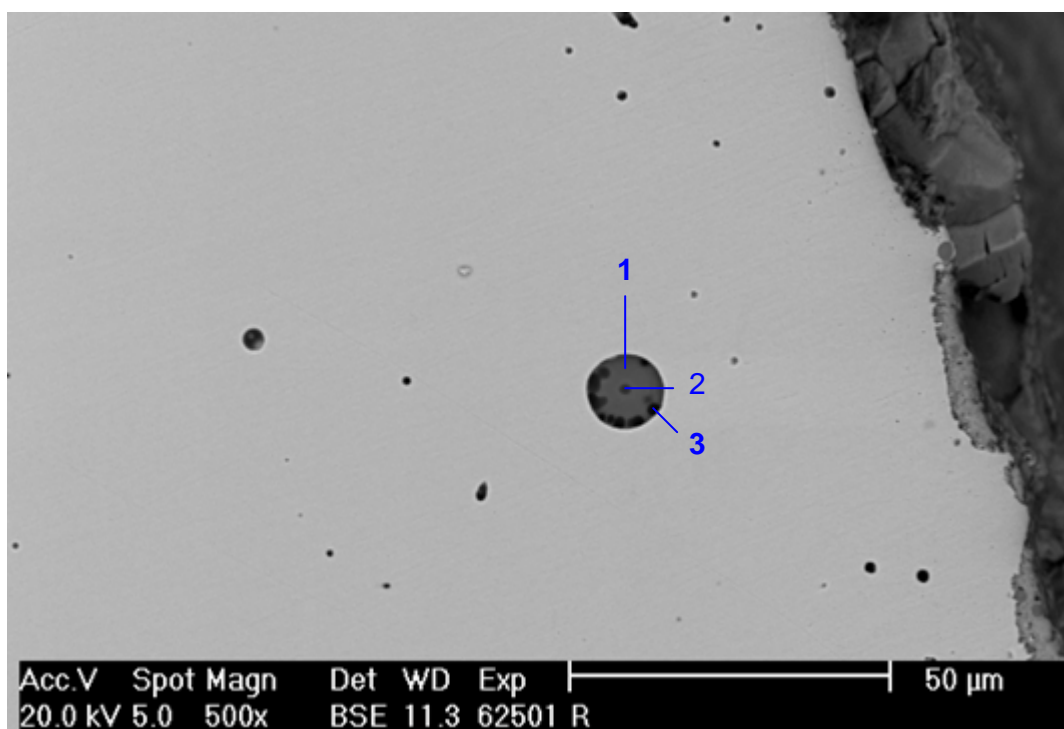
PŘÍLOHA 2



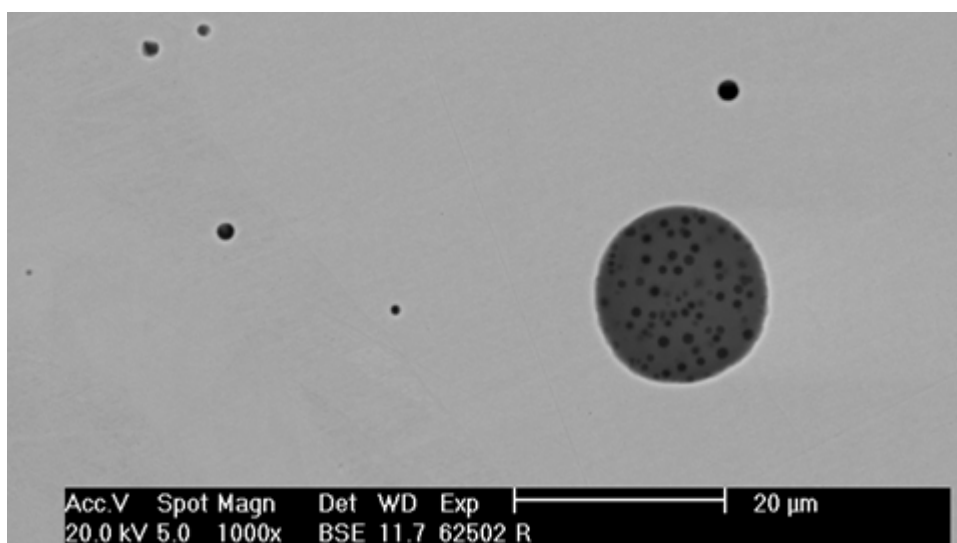
Obr. 2 Heterogenní oxidy



Obr. 3 Oblast analýzy vměstků v okolí bubliny

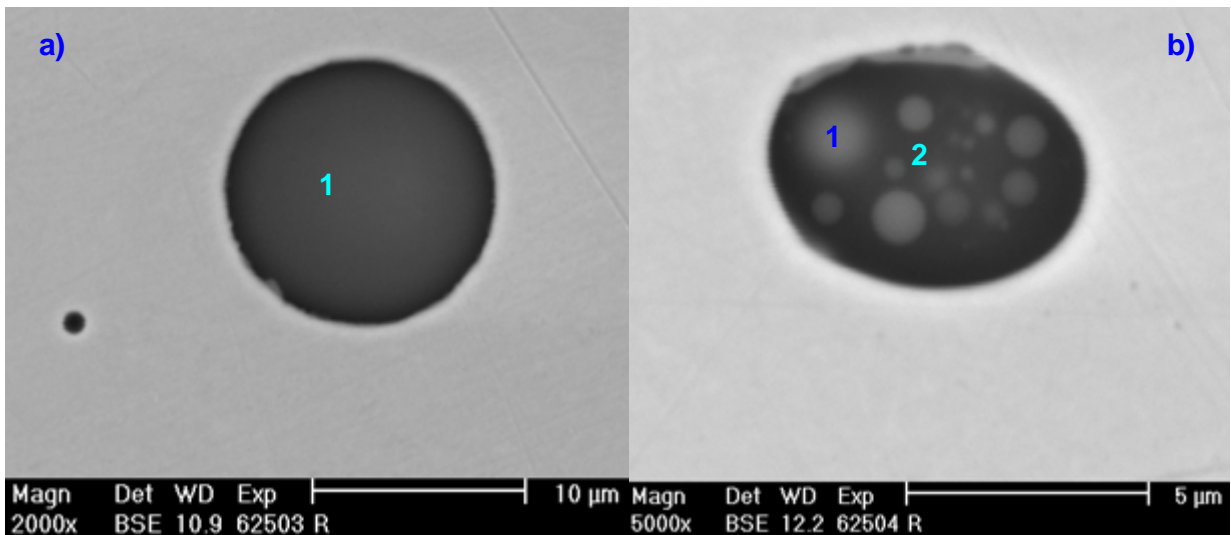
Okolí bubliny v neprůtočném tělísku pod odlitkem 5/1

Obr. 4 Heterogenní oxid typu I u stěny bubliny (místo 2 nezapočítáno do statistiky v důsledku pravděpodobného ovlivnění fází 1)

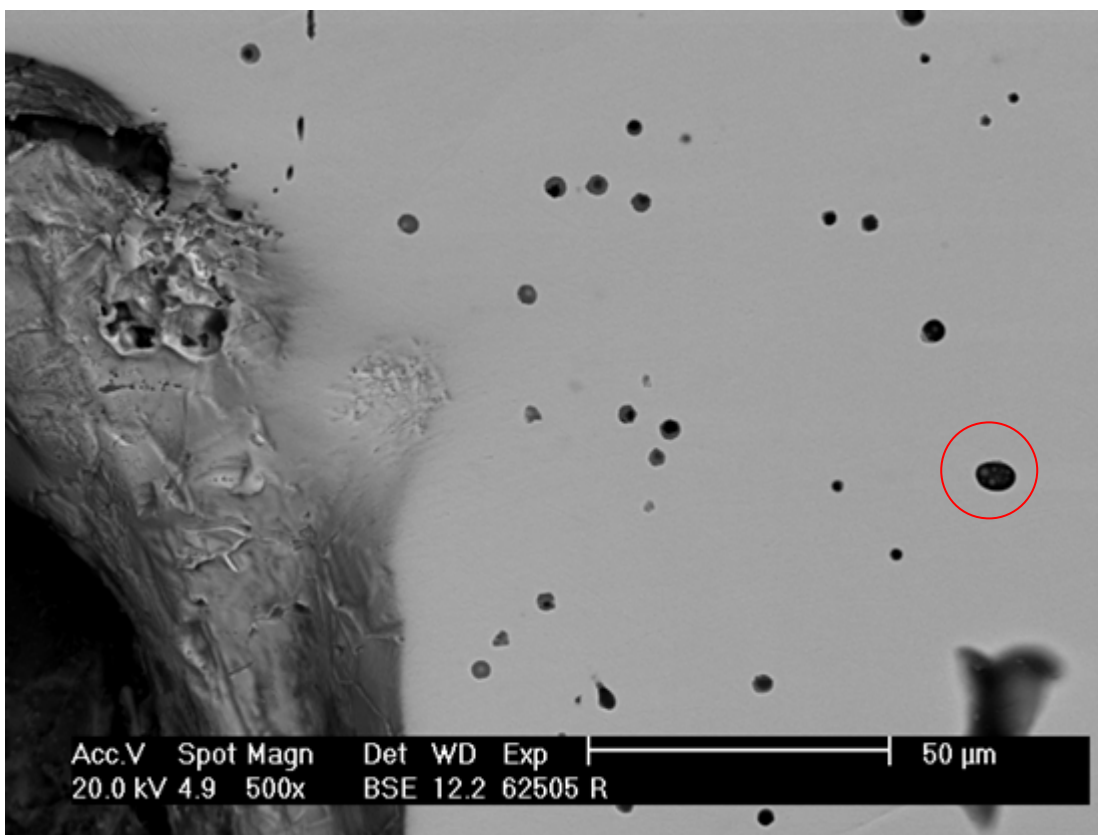


Obr. 5 Heterogenní oxid (v důsledku průměru analyzované tmavé fáze cca 1 μm, nebylo složení tohoto vměšku započítáno do statistiky)

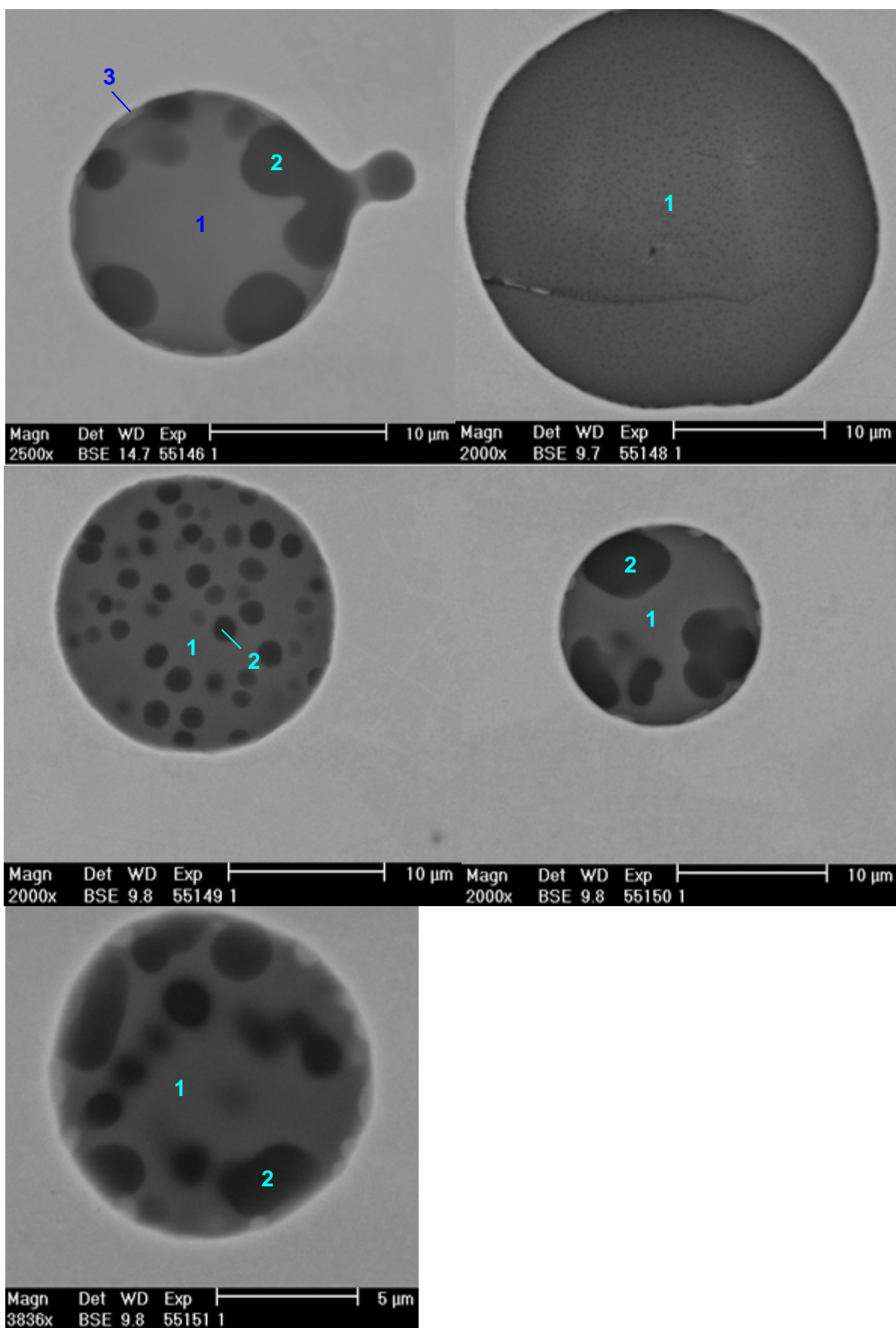
PŘÍLOHA 2



Obr. 6 Oxidy typu I (vměstek ad b_ v důsledku pravděpodobného vzájemného ovlivnění analýz fází 1 a 2 byl do statistiky započítán jejich aritmetický průměr)



Obr. 7 Sulfidicko-oxidické vměstky typu I u okraje bubliny (vyznačený vměstek je z obr. 6b)

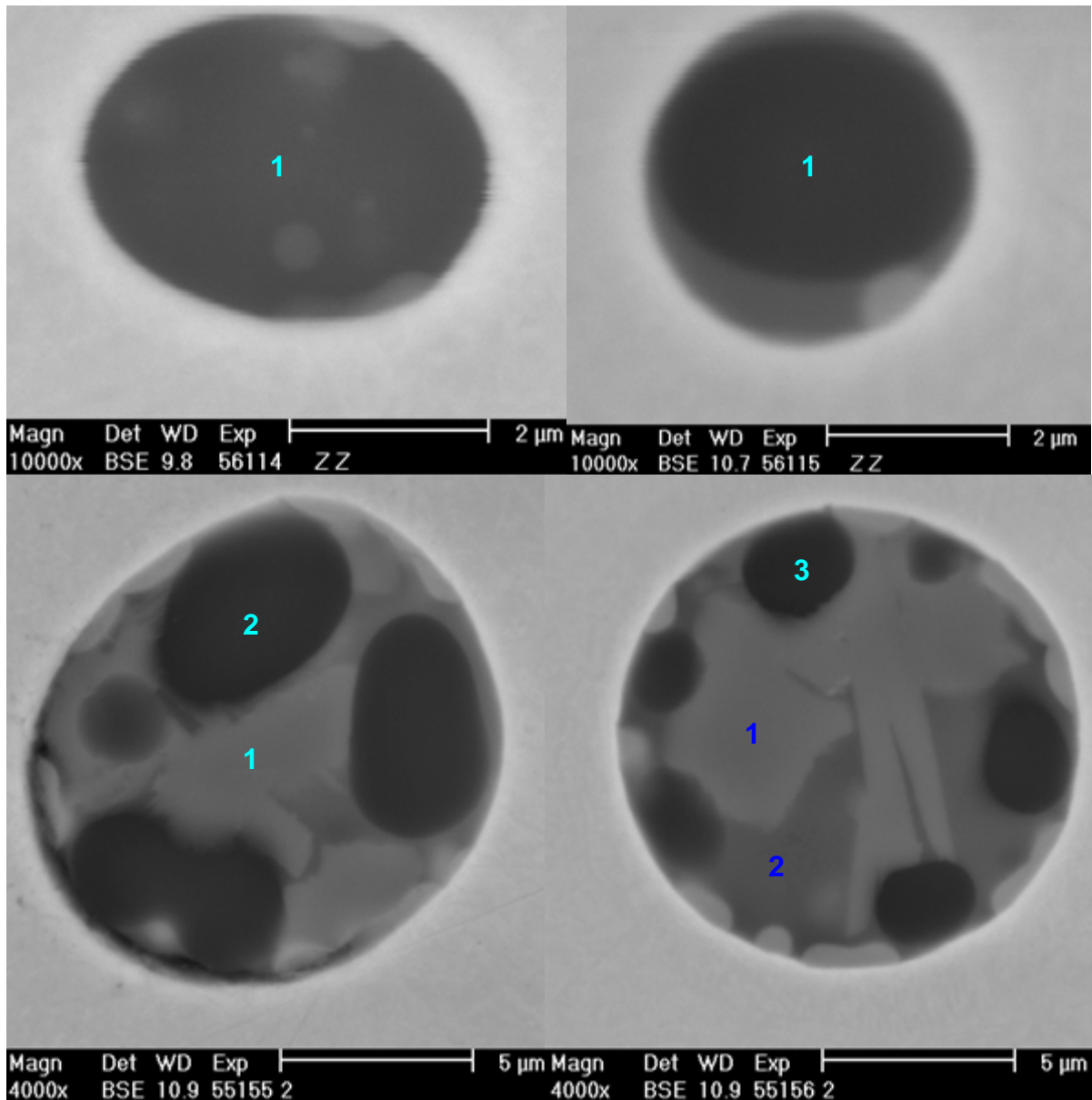
Vměstky v neprůtočném tělísku pod odlitkem 5/1 vzdálené cca 9 mm od bubliny

Obr. 8 Vměstky typu I ze spodní třetiny tělíska pod odlitkem 5/1 (řez bez bubliny)

PŘÍLOHA 2

Vměstky z vrstvy do cca 1 mm od dna neprůtočných tělísek z řezů bez bubliny

(V tmavých fázích byl analyzován vyšší obsah Fe)



Obr. 9 Horní dva vměstky z tělíska pod odlitkem 5/1, spodní dva vměstky z tělíska pod odlitkem 5/2

**PŘÍLOHA 3 CHEMICKÉ SLOŽENÍ A SNÍMKY ANALYZOVANÝCH VMĚSTKŮ
V MÍSTECH S DOBOU TUHNUTÍ cca 2 a 0,3 min (odlitek 5/1)**

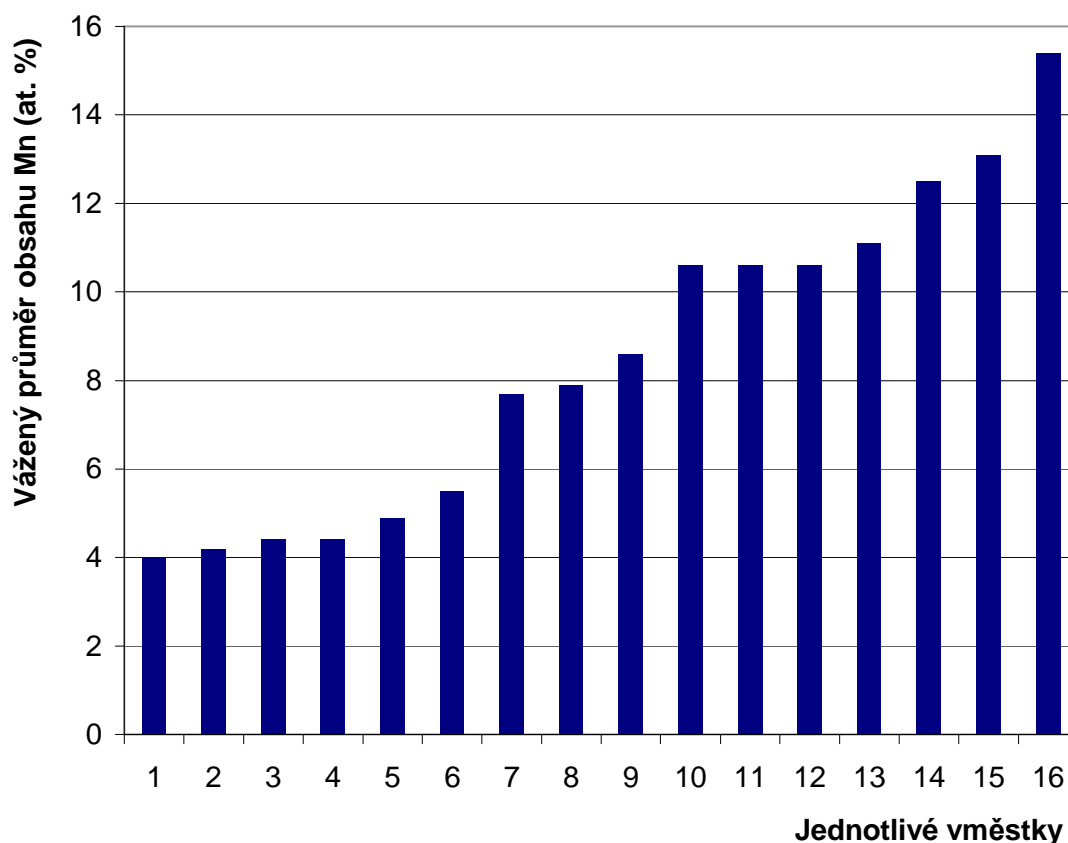
Doba tuhnutí cca 2 min			At. %										Suma	Váhy
Foto / Číslo vměstku	Místo odběru vzorku	Místo analýzy	O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg	Ca	Ti			
57121/1		1	63,6	5,0	17,8	0,7	11,9	0,5	0,0	0,3	0,2	100	0,64	
		2	59,7	0,8	36,6	0,2	0,9	1,9	0,0	0,0	0,0	100	0,36	
57122/2		1	58,3	2,5	20,3	0,0	17,5	0,7	0,0	0,3	0,4	100	0,14	
		2	64,7	0,7	33,7	0,0	0,6	0,3	0,0	0,0	0,0	100	0,21	
		3	58,0	6,0	18,2	0,3	16,2	0,8	0,0	0,4	0,0	100	0,65	
57123/3		1	65,7	5,3	17,9	0,7	9,9	0,3	0,0	0,3	0,0	100	0,85	
		2	62,0	1,1	35,4	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	100	0,15	
57124/4		1	63,1	5,6	18,4	0,8	11,2	0,5	0,0	0,4	0,0	100	0,26	
		2	63,0	0,7	35,2	0,0	0,7	0,5	0,0	0,0	0,0	100	0,69	
		3	58,8	3,8	19,7	0,5	16,3	0,5	0,0	0,2	0,3	100	0,05	
57125/5		1	62,2	1,8	20,5	0,0	15,2	0,0	0,0	0,0	0,3	100	0,24	
		2	61,1	1,2	35,5	0,0	1,7	0,6	0,0	0,0	0,0	100	0,69	
		3	62,3	8,2	17,5	1,0	10,5	0,0	0,0	0,5	0,0	100	0,07	
57126/6		1	62,3	1,1	35,5	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	100	0,60	
		2	62,7	3,0	19,3	0,3	13,3	0,4	0,6	0,3	0,2	100	0,40	
57127/7	5 mm nad dnem odlitku, cca 10 mm od jeho osy	1	64,7	0,9	33,7	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	100	0,12	
		2	61,2	5,0	18,4	1,2	13,3	0,5	0,0	0,3	0,2	100	0,03	
		3	57,7	3,2	20,3	0,6	17,7	0,0	0,0	0,3	0,3	100	0,85	
57128/8		(1)	57,0	1,3	32,6	0,6	4,6	3,9	0,0	0,0	0,0	100		
přepoččet		1	59,3	1,3	34,0	0,2	4,3	0,9	0,0	0,0	0,0	100	0,91	
přepoččet		(2)	56,4	2,6	24,2	0,5	10,0	6,2	0,0	0,0	0,0	100		
57129/9		2	59,4	2,7	25,5	0,6	10,6	1,2	0,0	0,0	0,0	100	0,09	
		1	59,7	4,4	18,0	0,6	16,0	0,8	0,0	0,4	0,0	100	0,67	
57130/10		2	62,6	0,8	34,9	0,0	1,0	0,8	0,0	0,0	0,0	100	0,33	
		1	56,3	2,4	19,7	1,4	19,0	0,8	0,0	0,4	0,0	100	0,37	
		3	59,7	4,9	21,4	0,9	11,6	1,1	0,0	0,5	0,0	100	0,27	
57131/11		1	59,7	0,7	36,9	0,0	0,8	1,8	0,0	0,0	0,0	100	0,53	
		2	58,5	4,8	19,1	0,9	15,0	0,9	0,0	0,4	0,3	100	0,37	
		3	58,7	2,4	21,0	0,0	16,2	0,7	0,5	0,0	0,5	100	0,10	
57132/12		(1)	57,1	0,7	35,9	0,0	0,8	5,5	0,0	0,0	0,0	100		
		přepoččet	1	59,5	0,7	37,9	0,0	0,9	1,0	0,0	0,0	0,0	100	0,25
57133/13		2	60,7	5,0	18,7	0,5	13,8	0,6	0,0	0,4	0,4	100	0,75	
		1	60,7	1,1	33,5	0,0	4,1	0,6	0,0	0,0	0,0	100	0,32	
		2	60,9	3,3	22,3	0,0	12,7	0,8	0,0	0,0	0,1	100	0,14	
		3	58,3	2,6	20,6	0,0	17,3	0,7	0,0	0,0	0,6	100	0,55	

PŘÍLOHA 3

Doba tuhnutí cca 2 min			At. %										Suma	Váhy
Foto / Číslo vměstku	Místo odběru vzorku	Místo analýzy	O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg	Ca	Ti			
57134/14	5 mm nad	1	56,6	3,0	20,6	2,8	14,3	1,6	1,0	0,0	0,3	100	0,26	
		2	62,3	0,7	35,0	0,3	0,9	0,7	0,0	0,0	0,0	100	0,74	
57135/15	dnem odlitku, cca 10	1	63,5	5,9	17,6	0,5	11,6	0,4	0,0	0,5	0,0	100	0,23	
		2	61,2	1,1	34,2	0,0	2,3	1,2	0,0	0,0	0,0	100	0,77	
57136/16	mm od jeho osy	1	57,2	2,3	20,2	0,0	18,3	0,9	0,5	0,3	0,3	100	0,21	
		2	59,1	5,1	17,5	0,9	15,8	1,0	0,0	0,5	0,4	100	0,37	
		3	60,1	1,4	34,5	0,6	2,3	1,2	0,0	0,0	0,0	100	0,42	
Vážený aritmetický průměr			60,8	2,7	26,5	0,4	8,6	0,7	0,0	0,2	0,1			
Směrodatná odchylka			2,4	2,0	7,7	0,5	6,6	0,5	0,2	0,2	0,2			
Min.			56,3	0,7	17,5	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0			
Max.			65,7	8,2	37,9	2,8	19,0	1,9	1,0	0,5	0,6			

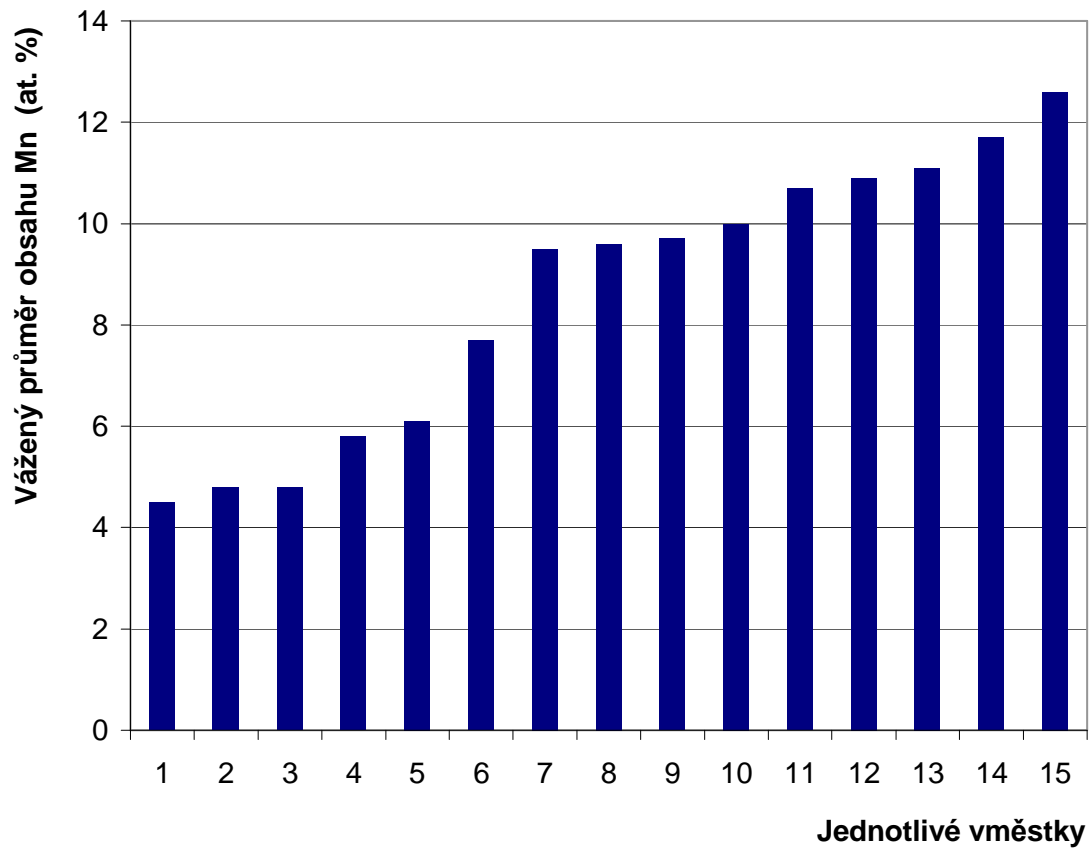
Doba tuhnutí cca 0,3 min			At. %										Suma	Váhy
Foto / Číslo vměstku	Místo odběru vzorku	Místo analýzy	O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg	Ca	Ti			
56104/1		1	60,0	3,3	27,8	0,0	8,2	0,8	0,0	0,0	0,0	100	0,49	
		2	59,1	0,9	35,5	0,0	1,6	3,0	0,0	0,0	0,0	100	0,51	
56105/2		1	60,3	1,2	35,4	0,0	1,6	1,6	0,0	0,0	0,0	100	0,39	
		2	61,2	5,4	18,0	0,6	13,8	0,7	0,0	0,4	0,0	100	0,48	
56106/3		3	56,9	3,4	20,5	0,0	17,3	0,8	0,5	0,2	0,4	100	0,14	
		1	61,9	1,4	34,1	0,0	1,9	0,7	0,0	0,0	0,0	100	0,49	
56107/4		2	60,9	5,8	18,4	0,6	13,3	0,7	0,0	0,4	0,0	100	0,51	
		1	62,2	1,8	32,6	0,0	2,7	0,8	0,0	0,0	0,0	100	0,13	
		3	59,2	6,6	18,6	0,5	13,4	0,6	0,0	0,7	0,3	100	0,67	
56108/5	spodní třetina zářezu	1	58,5	3,1	20,1	0,0	16,1	0,7	0,9	0,0	0,6	100	0,20	
		2	62,0	1,1	33,1	0,0	2,4	1,3	0,0	0,0	0,0	100	0,22	
56109/6		1	59,8	4,8	19,2	0,5	14,3	0,9	0,0	0,3	0,3	100	0,78	
		2	59,6	5,0	19,9	0,5	13,5	0,8	0,0	0,4	0,4	100	0,75	
56110/7		1	60,8	1,5	32,8	0,5	3,0	1,4	0,0	0,0	0,0	100	0,25	
		2	60,8	2,0	31,1	0,3	5,1	0,7	0,0	0,0	0,0	100	0,13	
56111/8		1	58,7	4,2	25,3	0,5	10,3	0,7	0,0	0,4	0,0	100	0,87	
		2	60,1	1,0	35,4	0,0	0,9	2,7	0,0	0,0	0,0	100	0,66	
56112/9		1	58,0	2,6	25,0	1,3	11,4	1,4	0,0	0,0	0,3	100	0,34	
		2	58,5	1,5	32,8	0,4	3,7	2,9	0,0	0,0	0,2	100	0,60	
56113/10		1	59,7	3,5	25,9	0,5	9,0	1,1	0,0	0,0	0,3	100	0,40	
		2	59,5	1,1	34,3	0,9	2,0	2,1	0,0	0,0	0,0	100	0,36	
56114/11		1	60,2	3,5	26,3	0,4	8,5	0,7	0,0	0,3	0,2	100	0,64	
		2	59,2	6,4	19,1	0,5	14,0	0,5	0,0	0,3	0,0	100	0,76	
		2	58,2	1,0	36,2	0,0	2,1	2,5	0,0	0,2	0,0	100	0,24	

Doba tuhnutí cca 0,3 min			At. %										Suma	Váhy
Foto / Číslo vměstku	Místo odběru vzorku	Místo analýzy	O	Al	Si	S	Mn	Fe	Mg	Ca	Ti			
63052/12	spodní třetina zářezu	1	61,4	1,5	33,0	0,3	3,2	0,7	0,0	0,0	0,0	100	0,28	
		2	58,6	5,8	19,9	0,5	13,7	0,7	0,0	0,5	0,3	100	0,72	
63053/13		1	62,2	1,3	34,2	0,0	1,7	0,6	0,0	0,0	0,0	100	0,48	
		2	59,0	3,1	28,2	0,7	7,7	1,0	0,0	0,4	0,0	100	0,52	
63054/14		1	60,9	1,4	32,6	0,3	4,1	0,7	0,0	0,0	0,0	100	0,36	
		2	59,3	6,4	19,2	0,5	13,2	0,6	0,0	0,6	0,3	100	0,64	
63055/15		1	61,4	1,6	32,1	0,0	3,3	1,6	0,0	0,0	0,0	100	0,32	
		2	59,5	5,7	20,1	0,4	12,8	1,0	0,0	0,4	0,3	100	0,68	
Vážený aritmetický průměr			59,8	3,6	26,1	0,4	8,6	1,1	0,0	0,2	0,1			
Směrodatná odchylka			1,3	1,9	6,5	0,3	5,3	0,7	0,2	0,2	0,2			
Min.			56,9	0,9	18,0	0,0	0,9	0,5	0,0	0,0	0,0			
Max.			62,2	6,6	36,2	1,3	17,3	3,0	0,9	0,7	0,6			

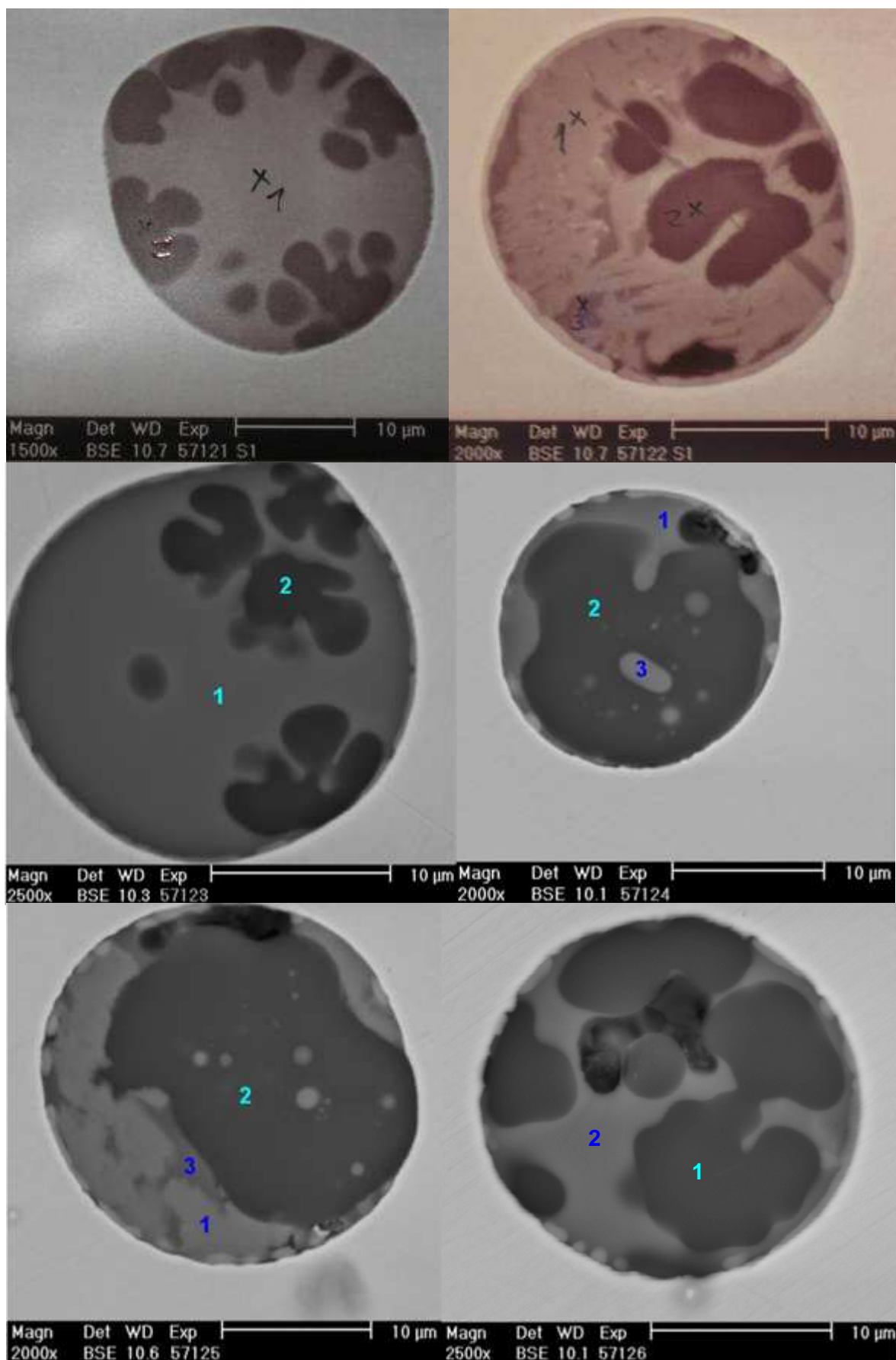


Obr. 1 Vážený průměr obsahů Mn v jednotlivých vměstcích v místě s dobou tuhnutí cca 2 min (odlitek 5/1)

PŘÍLOHA 3

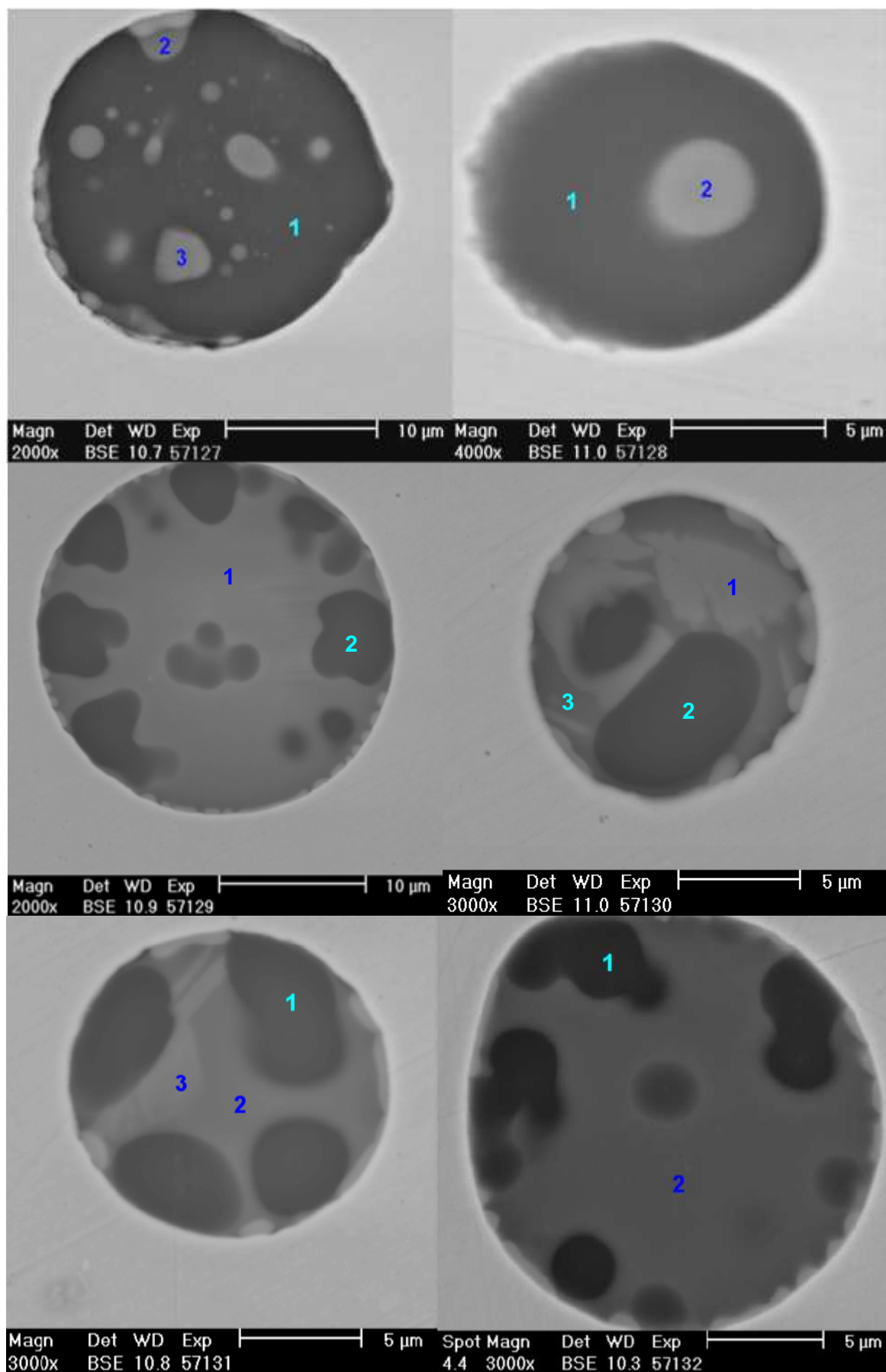


Obr. 2 Vážený průměr obsahů Mn v jednotlivých vměstkách v místě s dobou tuhnutí cca **0,3 min** (odlitek 5/1)

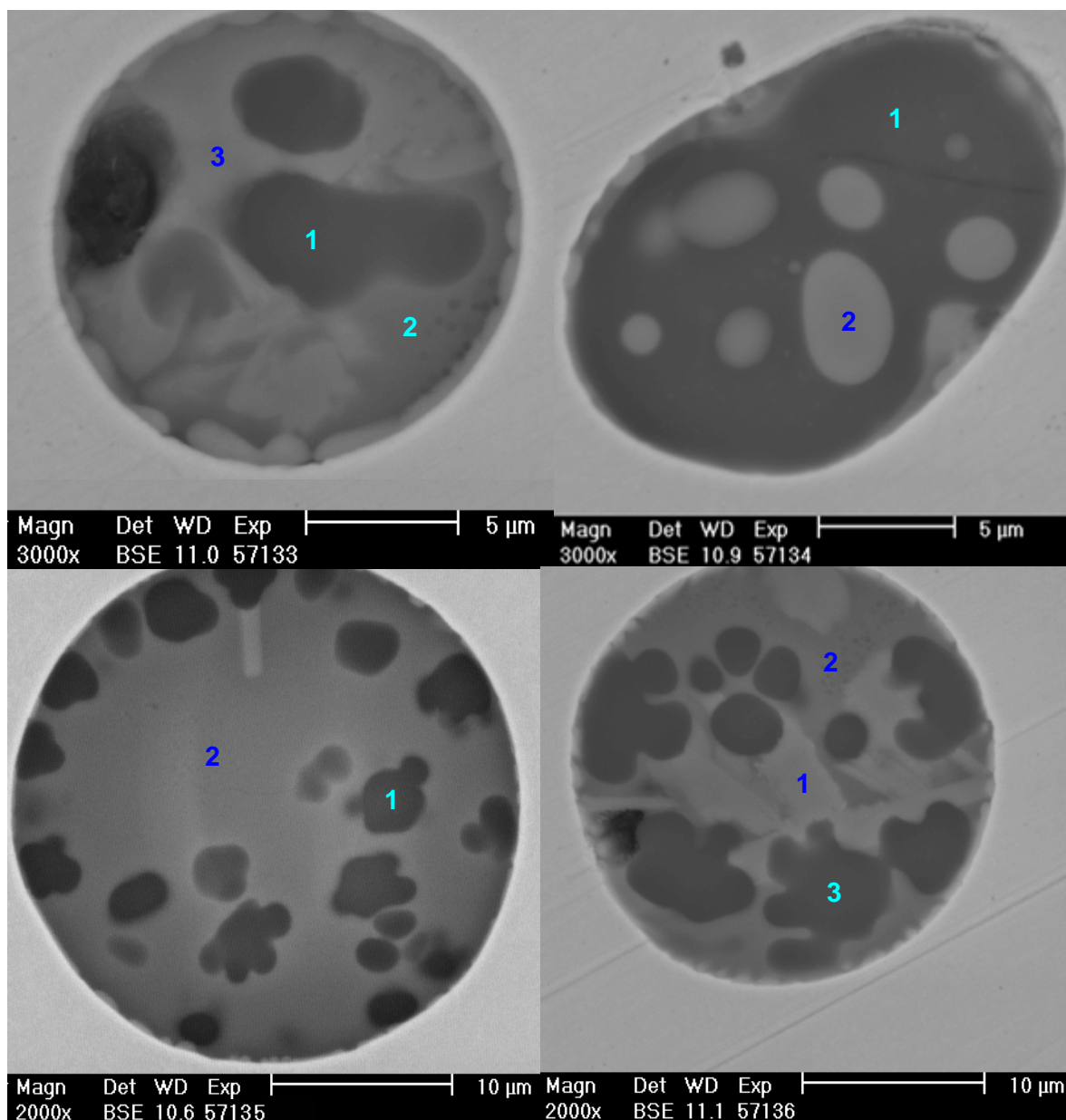


Obr. 3 Heterogenní oxidy typu I v místě s dobou tuhnutí cca 2 min (*odlitek 5/1*)

PŘÍLOHA 3

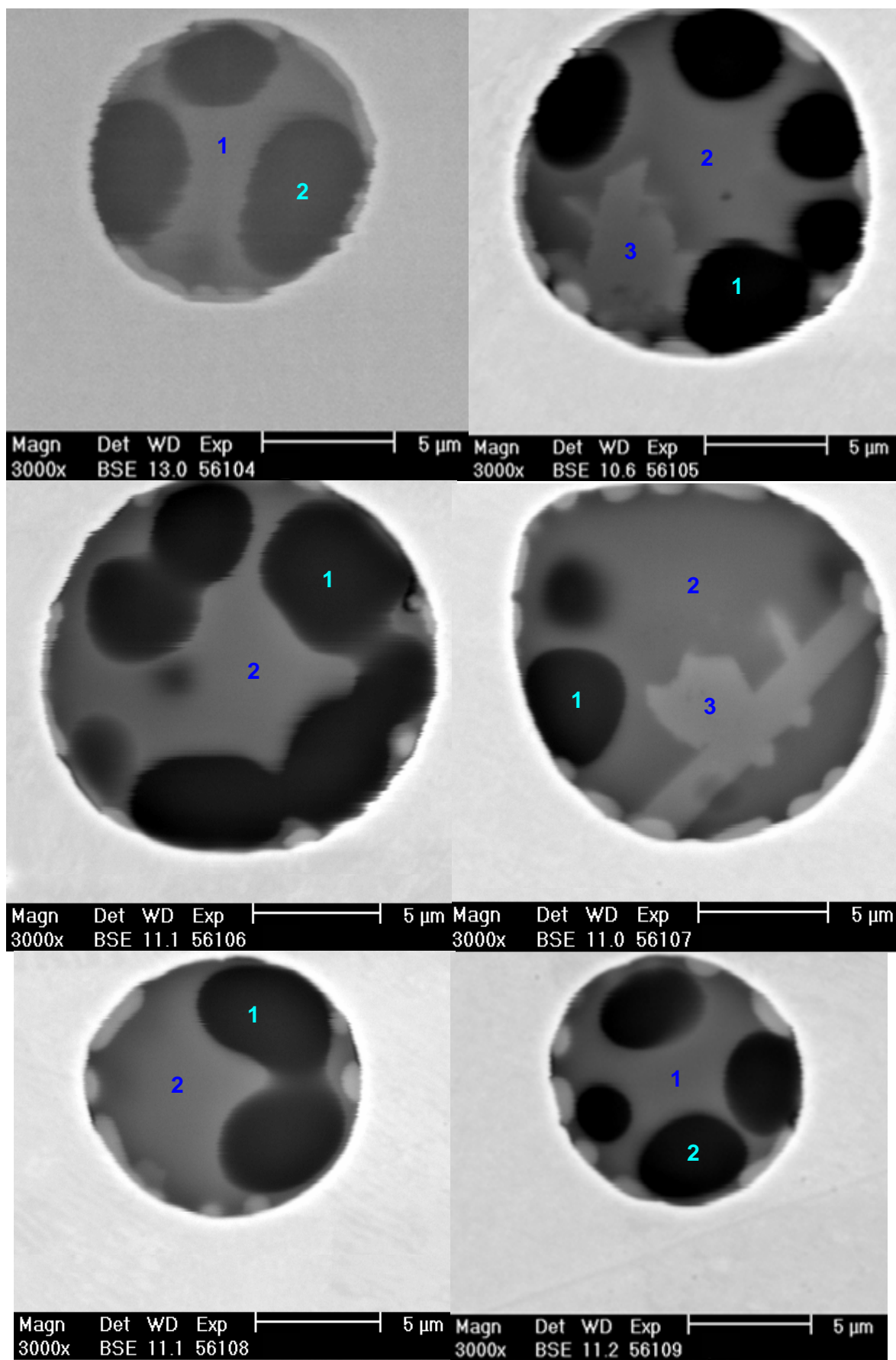


Obr. 4 Heterogenní oxidy typu I v místě s dobou tuhnutí cca **2 min** (*odlitek 5/1*)

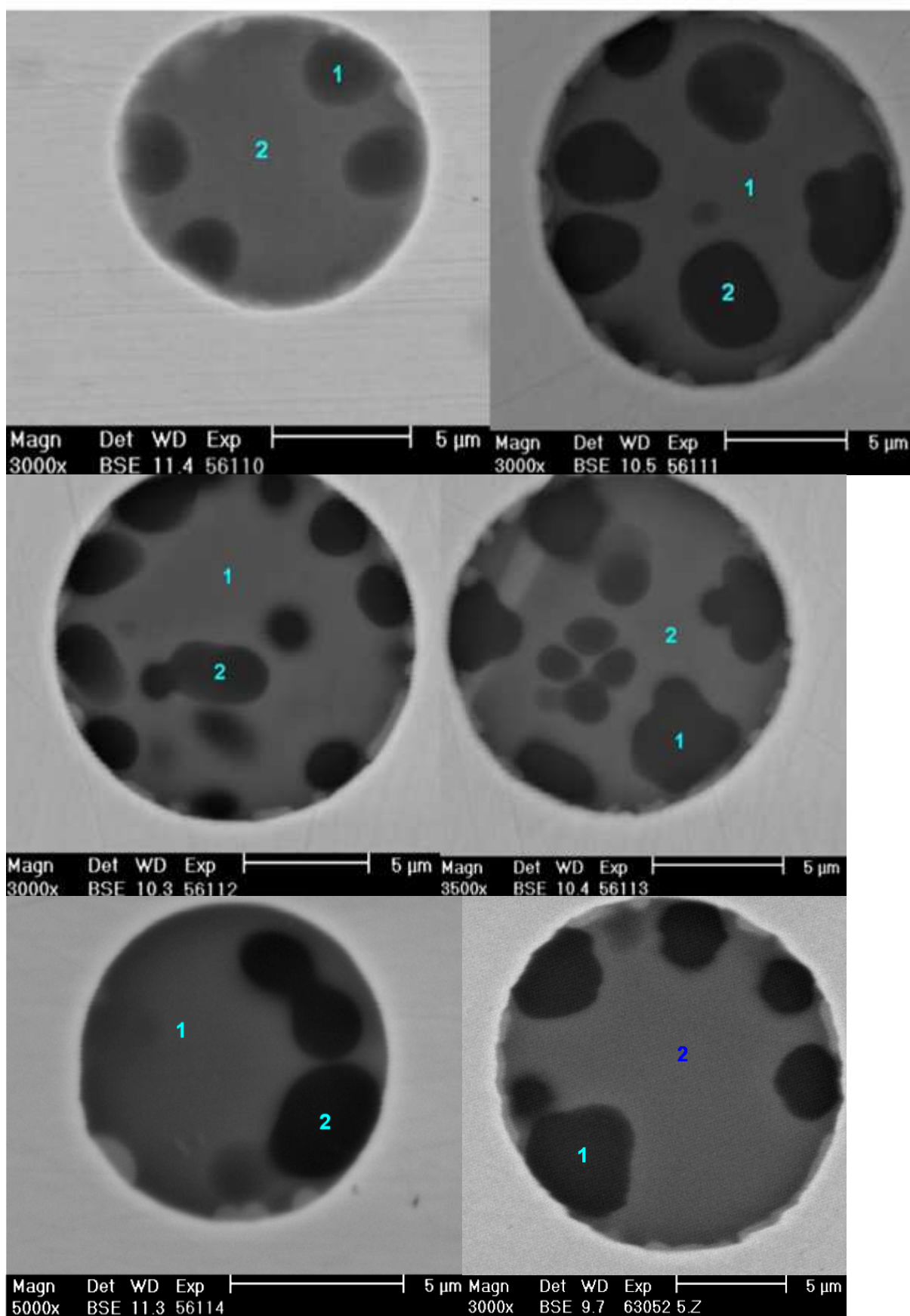


Obr. 5 Heterogenní oxidy typu I v místě s dobou tuhnutí cca 2 min (*odlitek 5/1*)

PŘÍLOHA 3

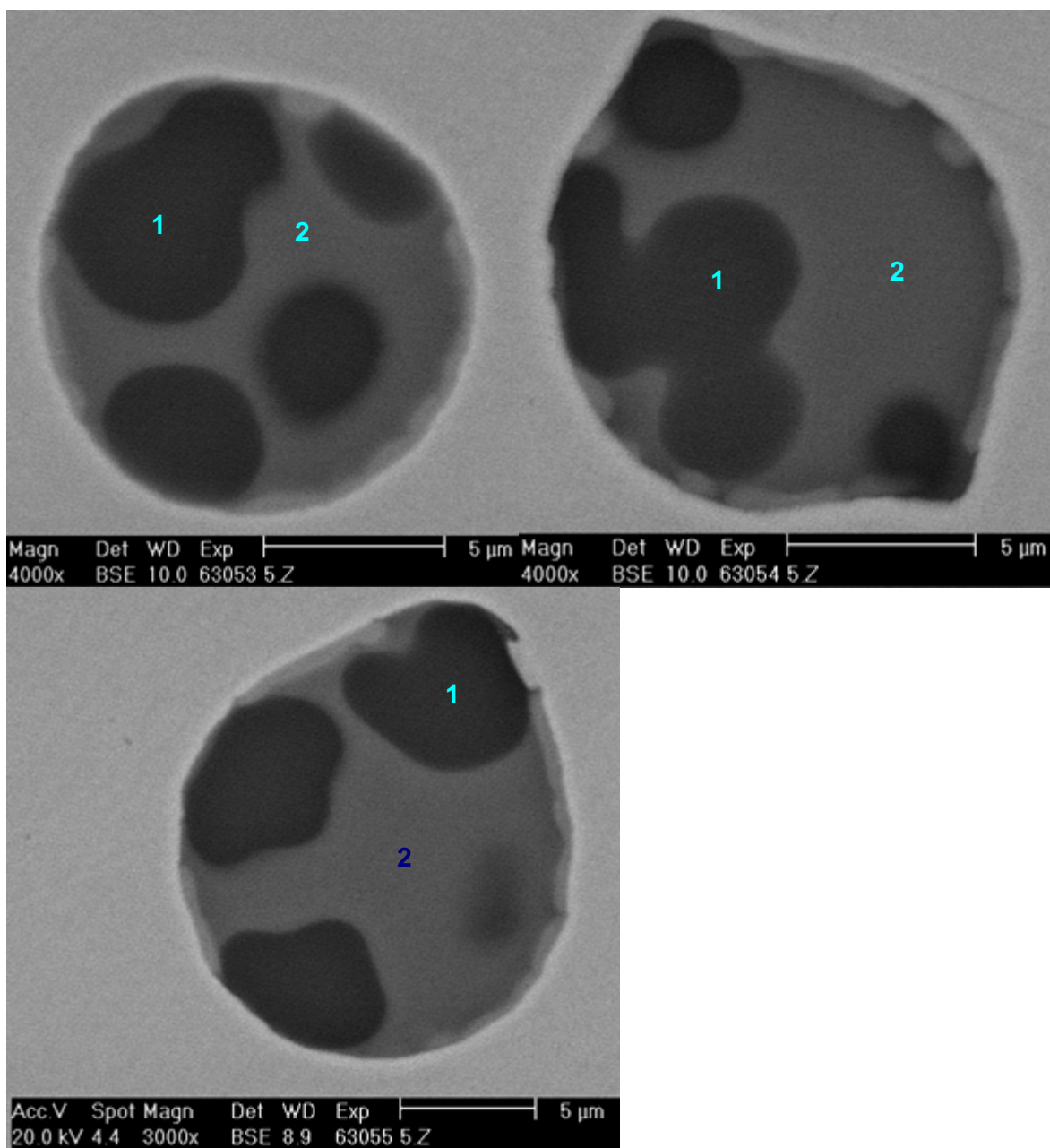


Obr. 6 Heterogenní oxidy typu I v místě s dobou tuhnutí cca 0,3 min (odlitek 5/1)



Obr. 7 Heterogenní oxidy typu I v místě s dobou tuhnutí cca **0,3 min** (odlitek 5/1)

PŘÍLOHA 3



Obr. 8 Heterogenní oxidy typu I v místě s dobou tuhnutí cca **0,3 min** (*odlitek 5/1*)