



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

VLASTNOSTI A MIKROČISTOTA OCELÍ VYRÁBĚNÝCH S VYUŽITÍM VAKUOVÉ METALURGIE

PROPERTIES AND MICROPURITY OF STEELS PRODUCED USING VACUUM METALLURGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Krontorád

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Student:	Bc. Jakub Krontorád
Studijní program:	Slévárenská technologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
Akademický rok:	2023/24

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vlastnosti a mikročistota ocelí vyráběných s využitím vakuové metalurgie

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Vměstky jsou nekovové fáze, které se vždy vyskytují v ocelích vyráběných na vzduchu. Mohou být dle typu reagujících prvků při jejich vzniku tvořeny oxidy, sulfidy, nitridy atp. Vměstky snižují zejména houževnatost a tažnost ocelí a mají obvykle také nežádoucí vliv na technologické vlastnosti jako například tvářitelnost, svařitelnost nebo obrobitelnost ocelí. Výskyt vměstků v oceli, označovaný též jako mikročistota oceli, souvisí s jejich chemickým složením a technologií tavení a metalurgickým zpracováním. Vhodnými metalurgickými procesy lze v ocelích dosáhnout významného snížení výskytu oxidických a sulfidických vměstků v důsledku hlubokého odsíření a dezoxidace taveniny. Jedním z velmi často používaných pochodů metalurgického zpracování je vakuování oceli, které umožňuje ve vakuu dezoxidaci taveniny uhlíkem a za použití vhodné strusky i hluboké odsíření oceli. Typickými představiteli vakuové metalurgie používané v ocelárnách jsou zařízení pro odplynění taveniny typu VD (Vacuum Degassing) nebo pochodu VOD (Vacuum oxygen decarburization). V současné metalurgické praxi jsou pro výrobu vysoce jakostních ocelí i slitin na bázi niklu, kobaltu nebo titanu velice často používány také vakuové indukční pece (VIM).

Cíle diplomové práce:

Cílem diplomové práce je provést literární rešerši a teoretický rozbor v problematice vakuové metalurgie. Rozbor provést zejména v oblasti použití a přínosu vakuové metalurgie při použití pochodu VD/VOD a indukčních pecí. V praktické části bude ověřen vliv vakuového zpracování nízkolegované oceli s využitím pochodu VD na strukturu, vlastnosti i mikročistotu oceli v provozních podmínkách ocelárny ŽĎAS a.s. Stejně hodnocení u téže značky oceli bude provedeno také na vzorcích vyrobených s využitím vakuové metalurgie na vakuové indukční peci. Bude provedeno zhodnocení a porovnání vlastností a jakosti materiálů vyrobených oběma vakuovými pochody a současně bude ověřen i vliv sekundární oxidace oceli při odlévání oceli na změnu mikročistoty vakuované oceli vyráběné oběma pochody vakuové metalurgie.

Seznam doporučené literatury:

TURKDOGAN, Ethem T. Fundamentals of steelmaking. Cambridge: The Institute of Materials, 1996. ISBN 1-86125-004-5.

ŠENBERGER, Jaroslav. Metalurgie oceli na odlitky. Brno: VUTIUM, c2008. ISBN 978-80-214-3632-9.

CAMPBELL, John. Castings. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. ISBN 978-0-7506-4790-8.

ZÁDĚRA, Antonín; ŠENBERGER, Jaroslav a ELBEL, Tomáš. Reoxidační pochody při odlévání slitin železa: Reoxidation processes at casting ferrous alloys. Brno: Česká slévárenská společnost, 2009. ISBN 978-80-02-02192-6.

BALCAR, Martin. Výsledky ověření nového tvaru kokily typu 8K9,2 pro odlévání ingotů nástrojových ocelí. METAL. 22. – 24. 5. 2007 Hradec nad Moravicí, 2007, 7 s.

KNÜPPEL, Helmut. Desoxidation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen, Band 1. Verlag Stahleisen M.B.H./ Düsseldorf 1970.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

Ing. Jan Zouhar, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá problematikou metalurgické kvality středně legované oceli z pohledu oxidické mikročistoty a obsahu plynů. Kromě důkladné rešeršní části obsahuje výsledky tří taveb na vakuové indukční peci Consarc a jejich vyhodnocení. Každá ze vsázek (ocelový odpad, VD, ESR) měla rozdílnou metalurgickou kvalitu a počáteční mikročistotu, což ovlivnilo výslednou kvalitu ingotu. Dále je v práci řešena problematika odplynění a prověřena termodynamická pravděpodobnost průběhu reakce trubičky na bázi oxidu křemičitého využívané pro odběr vzorku taveniny z pece s taveninou.

Klíčová slova

mikročistota, vakuová indukční pec, metalurgie, ocelové ingoty, odplynění

ABSTRACT

This master thesis contains analysis of metallurgical quality of medium alloyed steel from the perspective of microcleanliness and content of dissolved gases. Apart from thorough research there are result of three melts from vacuum induction furnace (VCAP-Consarc), from which, conclusions are made. Each of the scrap material types (steel scrap, VD scrap and ESR scrap) had different metallurgical quality and initial microcleanliness, which influenced the final quality of the ingot. Lastly both degassing process and the thermodynamical probability of the reaction of silicon-oxide based sampling pipe with melt has been examined and calculated.

Keywords

microcleanliness, vacuum induction furnace, metallurgy, steel ingots, degassing

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KRONTORÁD, Jakub. *Vlastnosti a mikročistota ocelí vyráběných s využitím vakuové metalurgie* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-01-16]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/157585>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Antonín Záděra.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Vlastnosti a mikročistota ocelí vyráběných s využitím vakuové metalurgie vypracoval(a) samostatně s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího práce.

Brno, 24.5.2024

.....
místo, datum

.....
Jakub Krontorád

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto doc. Ing. Antonínu Záděrovi, Ph.D. za jeho ochotu, cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Radimu Jelínkovi, Ing. Vítězslavu Pernicovi, Ph.D. a panu Ing. Václavu Kaňovi, Ph.D. za pomoc s provedením experimentální části práce. Můj dík také patří panu Ing. Janu Čechovi, Ph.D. ze společnosti Žďas a.s. za poskytnutí hodnotných dat a některým dalším doktorům a doktorandům z ústavu slévárenství, kteří se výrobě ingotů účastnili. Jako poslední bych chtěl poděkovat svým blízkým, za jejich podporu a rodičům, že mi studium na VŠ umožnili.

OBSAH

Zadání práce	
Abstrakt	
Bibliografická citace	
Čestné prohlášení	
Poděkování	
Obsah	
ÚVOD.....	10
1 Teoretický rozbor řešené problematiky	11
1.1 Úvod do problematiky.....	11
1.2 Termická disociace sloučenin.....	12
1.3 Sievertsův zákon: rozpustnost prvků v tavenině.....	13
1.4 Chování O, N a H v tavenině.....	15
1.4.1 Interakce kyslíku s železem.....	15
1.4.2 Interakce vodíku s ocelí	16
1.4.3 Interakce dusíku s ocelí.....	17
1.5 Mechanismus odplynění.....	19
1.6 Uhlíkový var	22
1.7 Deoxidace taveniny	24
1.8 Reakce taveniny se žáruvzdorninou.....	25
1.9 Reoxidace taveniny	27
1.9.1 Obecný popis reoxidace	27
1.9.2 Faktory ovlivňující míru reoxidace	28
1.10 Vliv vměstků a nízkotavitelných sloučenin na kvalitu odlitku.....	30
1.10.1 Oxidické vměstky	30
1.10.2 Vliv síry na mechanické vlastnosti ve slitinách železa.....	30
1.10.3 Nekovové vměstky v ocelích	30
1.11 Odsíření taveniny a využití zásaditých strusek.....	31
1.11.1 Klasifikace strusek.....	32
1.11.2 Vliv bazicity strusek na odsíření	33
1.11.3 Odsíření uvnitř indukčních pecí	34
2 Slévárenská zařízení pro zpracování kovu.....	35
2.1 Elektrické indukční pece (EIP).....	35
2.2 Rozdělení vakuových elektrických indukčních pecí.....	36
2.2.1 Vakuová indukční pec s vakuovanou komorou – VIM	39
2.2.2 Vakuová pec pro odlévání do skořepin VPIC.....	41
2.2.3 Pec s vakuovým víkem – VCAP	41
2.3 Pánvová pec	42
2.4 Proces VD (Vacuum degassing)	43
2.5 Proces VOD (Vacuum oxygen decarburization)	44
2.6 Elektrostruskové přetavování – ESR	45
3 Metodika experimentální části práce	47
3.1 Návrh a příprava formy	47

3.1.1	Návrh ingotu a nálitku	47
3.1.2	Ověření objemové dostatečnosti a modulu nálitku.....	48
3.1.3	Příprava formovací směsi.....	49
3.2	Příprava vsázky.....	49
3.3	Průběh tavení a zpracování kovu	50
3.4	Podmínky lití	50
4	Praktická část práce.....	52
4.1	Průběh tavení a vakuování.....	52
5	Vyhodnocení obsahu plynů a mikročistoty	53
5.1	Naměřené obsahy dusíku a jejich vyhodnocení.....	53
5.2	Naměřené obsahy kyslíku a jejich vyhodnocení.....	56
5.3	Měření a vyhodnocení mikročistoty ingotů.....	62
ZÁVĚR.....		67

Seznam použitých zdrojů

Seznam použitých symbolů a zkratk

Seznam příloh

Seznam výkresů

ÚVOD

Diplomová práce se zabývá vlivem vakuového zpracování oceli na její mikročistotu. Železné slitiny jsou zdaleka nejrozšířeněji používaným kovem v průmyslu. Kvůli své dostupnosti a schopnosti provádět polymorfní přeměnu při tuhnutí zůstávají oceli a litiny nepostradatelnými materiály s obrovským rozpětím možných mechanických a fyzikálně chemických vlastností. Jejich vlastnosti jsou do velké míry ovlivněny obsaženými legujícími prvky a tepelným zpracováním, přičemž oceli vynikají svou houževnatostí, tvářitelností a svařitelností současně s výbornou pevností a odolností proti únavovému opotřebení.

Ve slévárenství mají oceli své místo, a to hlavně ve formě odlitků, na které jsou kladeny vyšší mechanické a kvalitativní nároky, například tlakové nádoby reaktorů atomových elektráren nebo odlitky pro vojenské využití. Na mechanické, plastické a korozní vlastnosti ocelí má vliv chemické složení, struktura a velikost zrn.

Na ocelové odlitky a ingoty je ale potřeba nahlížet komplexněji a vnímat jejich materiál heterogenně. Při tuhnutí roztavené oceli dochází ke změnám rozpustnosti prvků a následnému odmíšení chemického složení tuhnoucí části odlitku od chemického složení taveniny. To způsobuje vznik plynů a nežádoucích chemických sloučenin jako oxidů, nitridů, sulfidů nebo intermetalických fází.

Další degradace metalurgické kvality odlitku je způsobená interakcí taveniny při odlévání s okolní atmosférou a atmosférou dutiny formy, odborně reoxidací. Důsledkem zmíněných pochodů je vznik nekovových vměstků, bublin a oxidických plen, které do jisté míry fungují jako napěťové vruby.

Slévárenská technologie je ale pro průmysl díky své ekonomičnosti, flexibilitě a možné komplexnosti vyrobených odlitků nezastupitelná. Trh si klade čím dál vyšší nároky na kvalitu odlitků a ingotů, a právě mikročistota materiálu je významné téma, které v běžné technické literatuře příliš nerezonuje. Pro uspokojení vysokých nároků trhu na kvalitu nestačí zaběhlé, konvenčně používané postupy a technologie, ale je potřeba využívat sofistikovanější metody jako využití vakua v průběhu tavení a metalurgického zpracování nebo využití dalších procesů sekundární metalurgie. Velmi dobrých výsledků mikročistoty je pak například možné dosáhnout pomocí elektrostruskového přetavení.

Tato práce si klade za cíl určit dosažitelnou kvalitu oceli při vakuovém zpracování na indukční peci a demonstrovat vliv kvality vsázky a reoxidace na výslednou mikročistotu ingotu. Toho bude dosaženo přetavením tří kvalitativních tříd vsázky stejné materiálové značky a monitorováním obsahu rozpuštěného kyslíku a dusíku během tavby a vakuového zpracování. Zhodnocen bude i rozsah reoxidace v průběhu odlévání a tuhnutí a její vliv na výslednou mikročistotu ingotu. Práce vznikla ve spolupráci s firmou Žďas a.s. pro její potřeby. Předpokládá se, že výsledky budou užitečné jak ve Žďas a.s., tak i při budoucí výrobě ingotů ve fakultní slévárně VUT.

1 TEORETICKÝ ROZBOR ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1.1 Úvod do problematiky

Na mechanické a deformační vlastnosti ocelových odlitků a ingotů má vliv hned několik faktorů. Základní přehled o problematice ocelových odlitků poskytuje Šenberger [1], ze zahraniční literatury pak o problematice odlitků pojednává například Campbell [2] a o problematice výroby oceli Turkdogan [3]. Při výběru materiálu pro konkrétní využití je obvykle jako první stanoveno jeho chemické složení. Vlivem chemického složení a tepelného zpracování na mechanické a fyzikální vlastnosti materiálů se zabývá Ptáček [4].

Další významný vliv na mechanické, deformační a fyzikální vlastnosti má velikost zrna. Tu je možné ovlivnit rychlostí ochlazování taveniny, tepelným zpracováním nebo deformací při přetváření. Problematiku velikosti zrna řeší Ptáček [4], Morris Jr [5] a Otooni [6], zatímco o tváření pojednává Forejt [7]. O materiálových strukturách, tepelných zpracováních a jejich vlivu na mechanické vlastnosti pojednávají např. Ptáček [4], Zemčík [8] a Wood [9].

Výskyt cizích částic makroskopických rozměrů a nízko tavitelných sulfidických eutektik, které výrazně zhoršují deformační charakteristiky odlitků, může být vhodnými metalurgickými postupy v tavenině omezen. Problematikou makroskopických vměstků a odsíření se zabývají například Turkdogan [3], Thornton [10] a další [11]; [12]; [13]; [14].

Kromě makroskopických vměstků vznikají i oxidické pleny a vměstky mikroskopické velikosti. Jejich vznik je způsoben interakcí taveniny při lití s vnější atmosférou a atmosférou formy. Při ochlazování a tuhnutí taveniny pak dochází z důvodu změny rozpustnosti k dalšímu vyloučení oxidů do odlitku. Většinu nečistot vznikajících reoxidací již není možné z dutiny formy odstranit. Mohou být pouze zachyceny na filtru nebo vyplaveny do nálitku. Na množství a velikost těchto defektů má vliv míra reoxidace, blíže zkoumaná Záděrou [15], a původní metalurgická kvalita taveniny.

Většina sléváren oceli využívá jako tavící agregát elektrickou obloukovou pec EOP. Přestože tento agregát umožňuje poměrně dobrou rafinaci kovu, výsledné množství rozpuštěného kyslíku, dusíku a vodíku může být poměrně vysoké. Při srážecí dezoxidaci je pak nutné použít větší množství hliníku a tavenina pak obsahuje i velké množství oxidických vměstků. Rozpuštěný kyslík ve zbytcích oxidační strusky a ve výdusce pece pak přechází zpět do taveniny a zvyšuje jak obsah kyslíku v tavenině, tak i propal hliníku.

Vhodnější je provést srážecí dezoxidaci až v pánvové peci a zároveň provést odplynění taveniny dmýcháním inertního plynu. Jelikož je ale tavenina vystavena atmosférickému vzduchu, dosažitelné odplynění ani snížení obsahu kyslíku v tavenině neproběhne do takové míry, jako kdyby probíhalo ve vakuu. [1]

Nejlepším dostupným technickým řešením je provádět metalurgické operace a případně i tavení ve vakuu. Obsah kyslíku v roztavené oceli je za takových podmínek možné uhlíkovým varem snížit na poměrně nízké hodnoty. Průchod plynů z atmosféry do taveniny je minimální a pro odplynění je dosaženo podstatně lepších podmínek. Ve výsledné tavenině je pak méně vměstků a celkové množství rozpuštěného kyslíku je také nižší. Při chladnutí a tuhnutí taveniny nedochází k tak významnému vyloučení vměstků ani plynů z důvodu změny rozpustnosti. Snahou také je odlévání kov co nejlépe ochránit před reoxidací.

Zásadně lepší kvality ingotu může být dosaženo pomocí elektrostruskového přetavování (ESR) a obloukového přetavení za vakua (VAR). Přetavením vratného materiálu kvality ESR ve vakuové indukční peci pravděpodobně dojde k určitým změnám mikročistoty a naplynění. V této diplomové práci budou mimo jiné ve spolupráci se společností Žďas a.s. zjištěny dosažitelné hodnoty mikročistoty a množství rozpuštěných plynů v tavenině přetavením vsázkového materiálu třídy ESR z jejich produkce.

Tavba a metalurgické zpracování bude probíhat na vakuové indukční peci odboru slévárenské technologie FSI VUT v Brně. Jelikož na dosaženou kvalitu taveniny má velký vliv původní vsázkový materiál, bude odlito několik taveb jedné značky materiálu s rozdílným množstvím kyslíku a obsažných vměstků. Zároveň bude vyhodnocen obsah kyslíku a dusíku jak při metalurgickém zpracování, tak i v pánvi po dezoxidaci. Zájmem měření je dosažená mikročistota ingotů, obsah kyslíku i dusíku v průběhu metalurgického zpracování taveniny a vliv reoxidace taveniny na výsledný obsah kyslíku a dusíku v ingotu.

1.2 Termická disociace sloučenin

Při zahřívání uhličitánů, oxidů, nitridů či sulfidů může docházet k jejich rozkladu (disociaci), při němž vznikají jednodušší sloučeniny nebo prvky. Rozklad lze obecně zapsat rov. (1.1):



Závorky $\{ \}$ prvku B deklaruji, že prvek B odchází z reakce v plynném stavu. Reakce v tomto směru probíhá až do dosažení rovnováhy tlaku nasycených par prvku B nad taveninou p_B^* s disociačním napětím p_B . Disociační napětí je definováno jako rov. (1.2):

$$p_B = K \cdot \frac{{}^R a_{AB}}{{}^R a_A} \cdot p^\circ \quad (1.2)$$

Kde:

- K je rovnovážná konstanta [-];
- ${}^R a_{AB}$ je Raoultova aktivita prvku AB [-];
- ${}^R a_A$ je Raoultova aktivita prvku A [-];
- p° je standardní atmosférický tlak [Pa].

Rovnovážnou konstantu K je možné dle rov. (1.3) rozšířit o standardní atmosférický tlak pro získání tabelované reakční konstanty K_X :

$$K_X = K \cdot p^\circ \quad (1.3)$$

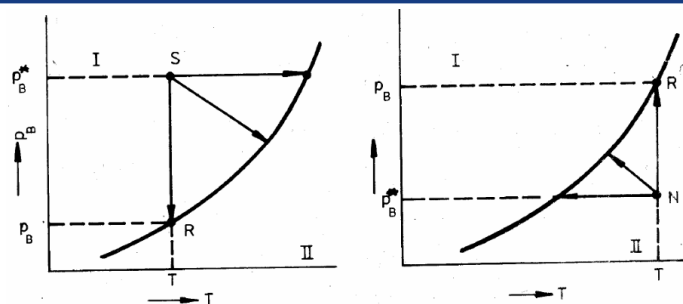
Pokud se v reakci objevují pouze čisté látky, ${}^R a_{AB}$ a ${}^R a_A$ jsou rovny jedné a disociační napětí je dle rov. (1.4) závislé pouze na teplotě, jelikož ostatními členy rovnice jsou konstanty. [8]

$$K_X = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} \cdot p^\circ \quad (1.4)$$

Kde:

- p° je standardní tlak atmosféry [Pa];
- ΔG^0 je změna standardní Gibbsovi energie [J.mol⁻¹];
- R je molární plynová konstanta [J.mol⁻¹K⁻¹];
- T je teplota [K].

Graf na obr. 1 vymezuje dvě oblasti, a) soustava reprezentovaná bodem S se nachází v oblasti I. Její parciální tlak p_B^* je větší než disociační napětí p_B a sloučenina AB je stabilní. Reakce dle rov. 1.1 bude pravděpodobně probíhat v opačném směru, než bylo výše uvažováno. V tomto stavu operují žáruvzdorné materiály, které mají být inertní vůči tavenině. V případě b) je soustava reprezentována bodem N a nachází se v oblasti II. Parciální tlak p_B^* je menší než disociační napětí p_B a sloučenina AB je proto nestabilní, čímž dochází k její termické disociaci. Šipkami je v grafech naznačen možný způsob převedení soustavy do rovnováhy, a to buď změnou teploty, parciálního tlaku nasycených par, nebo jejich kombinací.



Obrázek 1 a) soustava v oblasti I $p_B^* > p_B$; b) soustava v oblasti II $p_B^* < p_B$ [8].

Pokud není látka A v čistém stavu, ale je rozpuštěná v tavenině, je potřeba disociační napětí čisté látky p_B upravit na tvar pro rozpuštěnou látku p_B' rov. (1.5). [8]

$$p_B' = \frac{p_B}{R a_A} \quad (1.5)$$

Jestli dochází k tavení velmi čistého kovu s minimálním obsahem prvku A, jde $R a_A$ k nule a disociační napětí se dramaticky zvedá, limitně až k nekonečnu. Z tohoto důvodu přestane být vyzdívka stabilní a začne se rozkládat. Prvek A s plynem B, vznikající disociací vyzdívky, kontaminují taveninu až do ustálení rovnováhy. Té může být dosaženo jen v uzavřené soustavě. Pokud se soustava snaží docílit rovnováhy disociováním sloučeniny AB za zvýšení parciálního tlaku prvku B, k onomu navýšení dojde pouze pokud vznikající páry nebudou mít možnost soustavu opustit. Podobně při adsorpci nasycených par prvku B na hladinu taveniny a vzniku sloučeniny AB, lze rovnováhy docílit jen pokud přísun plynu B do soustavy není neomezený, anebo není znemožněn vznikem nepropustné vrstvy na povrchu taveniny. Pro kyslík či dusík, je totiž jejich zásoba v zemské atmosféře dostatečná. [8]

Obecně mají vyzdívkové materiály nízké disociační napětí a jsou vůči tavenině stabilní. Jedna z méně stabilních a stále užívaných typů vyzdívky na bázi SiO_2 má disociační napětí 10^{-10} Pa. [8] Takto nízkých tlaků tavící agregáty ani zdaleka nedosahují, a proto je vyzdívka stabilní. Výjimkou může být, právě pokud obsah prvku vyzdívky obsaženého v tavenině je minimální, dochází k překročení teploty tavení vyzdívky, nebo chemické reakci mezi vyzdívkou a taveninou.

1.3 Sievertsův zákon: rozpustnost prvků v tavenině

Rozpuštění plynů v tavenině probíhá adsorpcí molekul plynů z atmosféry na fázové rozhraní taveniny s atmosférou, disociací dvouatomových molekul na jednotlivé atomy a následným rozpuštěním atomů plynu způsobovaným difuzí z fázového rozhraní do objemu kovu. Celkově se tedy plyn v kovu rozpouští podle rov. (1.6), kde pro vstupní látky je výhodné uvažovat rovnovážný stav plynu a pro výstupní, silně zředěný roztok plynu v tavenině, Henryho aktivitu. [8]



Po podělení rovnovážné konstanty reakce odmocninou atmosférického tlaku dojdeme dle rov. (1.7) k tabelované hodnotě K_X :

$$K_X = \frac{K}{\sqrt{p^\circ}} \quad (1.7)$$

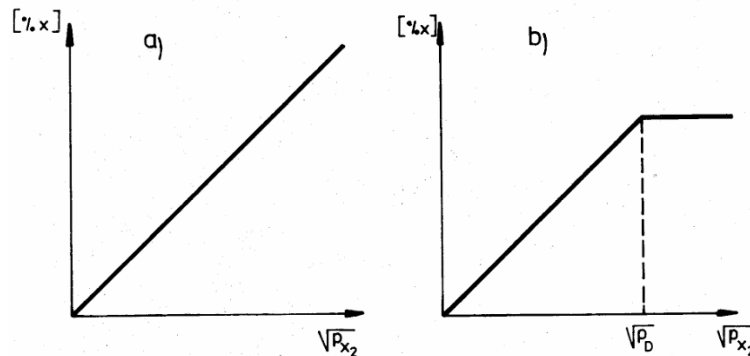
Po jejímž dosazení lze jednoduchými úpravami dojít k známému Sievertsově vztahu rov. (1.8):

$$[\%X] = \frac{K_X}{f_X} * \sqrt{p_{X_2}} \quad (1.8)$$

Kde:

- $[\%X]$ je rovnovážná rozpustnost prvku v tavenině [-];
- K_X je standardní reakční konstanta [Pa^{-1}];
- f_X je aktivitní koeficient prvku v oceli [-];
- p_{X_2} je parciální tlak molekulární složky X_2 v atmosféře [Pa].

„Množství atomárně rozpuštěného plynu v kovu je úměrné druhé odmocnině parciálního tlaku tohoto plynu v atmosféře.“ [8] Řídí-li se rozpuštění plynu v tavenině Sievertsovým zákonem, navyšuje se při přechodu plynu do taveniny úměrně koncentrace rozpuštěné složky. Při nasycení roztoku se přestane další rozpouštění řídit Sievertsovým zákonem a dochází k chemické reakci.



Obrázek 2 a) graf splňuje Sievertsov zákon v celém průběhu; b) graf splňuje Sievertsov zákon pouze částečně [8].

Na obr. 2 a) je možné vidět závislost mezi rozpustností plynu a parciálním tlakem složky za konstantní teploty nad taveninou, která dokonale splňuje Sievertsov zákon. Rozpustnost je v celém průběhu dána parciálním tlakem nasycených par složky. Na grafu b) je vidět částečné splnění Sievertsova zákona, ale pouze do dosažení disociačního tlaku $\sqrt{p_D}$. Po jeho překročení dochází v soustavě k chemické reakci, což brání dalšímu nasycení roztoku ($[\%X]$ se již nezvyšuje). Dusík a vodík se řídí Sievertsovým zákonem dle obr. 2 a), kyslík pouze do určité hodnoty jako na obr. 2 b) [8]. Rozpuštění vodíku v tavenině je dáno rovnicí (1.9):



Pro reakci rozpuštění vodíku v roztaveném železe za teploty 1873,15 K, běžné teploty ocelářských pochodů, je změna standardní Gibbsovy volné energie dána vztahem $\Delta G_H^0 = 36337 + 30,19 \cdot T \left[\frac{J}{mol} \right]$. Rozpuštění dusíku v tavenině je dáno rovnicí (1.10):



A změna standardní Gibbsovy energie reakce rozpuštění dusíku v roztaveném železe za teploty 1873,15 K je $\Delta G_N^0 = 3599 + 23,74 \cdot T \left[\frac{J}{mol} \right]$. [3]

Rozpouštění dusíku i vodíku jsou endotermické reakce, viz kladný člen entalpie. K průběhu potřebují aktivační energii, kterou je jednodušší získat ze soustavy v níž je energie přebytek. Míra rozpouštění plynů v tavenině je proto o to větší, čím vyšší je teplota soustavy.

1.4 Chování O, N a H v tavenině

Při ohřevu, tavení a odlévání kovů a jejich slitin dochází kvůli jejich kontaktu s plyny ke vzniku chemických roztoků, sloučenin nebo bublin v tavenině i v odlitcích. Rozpustnost plynů je významně závislá na teplotě kovu a v tuhém stavu je zpravidla velmi nízká. Je-li překročena rozpustnost plynu v kovu či slitině, s velkou pravděpodobností dochází ke vzniku chemických sloučenin plynů s kovem (oxidy, nitridy), nebo k vyloučení plynů ve formě bublin H_2 a N_2 . Bubliny v odlitcích vznikají hlavně při krystalizaci, kdy dochází k velké změně rozpustnosti v tekutém a tuhém stavu a plyn již nemůže z odlitku odejít. [8]

1.4.1 Interakce kyslíku s železem

Kyslík je při zpracování oceli na některých tavících agregátech v oxidačním údobí úmyslně přiváděn do vsázky ve formě rudy, okují nebo plynu, aby na sebe navázal některé nežádoucí prvky nebo alespoň snížil jejich koncentraci. Oxidace je zároveň exotermická reakce, takže pomáhá zrychlit a zlevnit proces tavení. V pozdějších fázích výroby oceli je ale nutné obsah kyslíku snížit, aby byl umožněn průběh dalších metalurgických reakcí a ve finálním produktu bylo zamezeno vzniku bublin, vměstků a oxidických plen. Rozpustnost kyslíku v oceli je závislá na teplotě a při tuhnutí navíc dochází k jejímu významnému skokovému snížení z důvodu změny skupenství, způsobující vznik vměstků v odlitku. [1], [8]

Rozpustnost kyslíku v železe je omezena chemickou reakcí železa s kyslíkem za vzniku oxidu železitého FeO . Množství kyslíku obsaženého v tavenině se může zvyšovat až do dosažení maximální rozpustnosti při konkrétní teplotě. Další navýšení parciálního tlaku kyslíku nad taveninou vede k pokrytí taveniny vrstvou FeO , která rychlost proudění kyslíku do taveniny snižuje. [8]

Parciální tlak kyslíku, při kterém je dosaženo jeho maximální rozpustnosti v tavenině, je dán disociačním napětím rovným při teplotě 1600 °C cca $8 \cdot 10^{-4}\text{ Pa}$ [8]. Takový tlak je v technické praxi nedosažitelný, a tak je samovolná disociace oxidu železnatého termodynamicky nepravděpodobná. Hladina tekutého železa tedy bude pokryta struskou složenou z oxidů a rozpouštění kyslíku dle Sievertsova zákona nebude kvůli nízkému disociačnímu napětí možné. Přestože je tavenina kyslíkem u hladiny nasycena na maximální rozpustnost, v jejím objemu bude rozpuštěného kyslíku méně. Přejít kyslíku přes pevnou vrstvu strusky na hladině, která je tvořena oxidy, je totiž výrazně zpomalen. Maximální rozpustnost kyslíku za teploty 1600 °C je dána rovnicí vzniku oxidu železnatého rov. (1.11):



Po dosažení Henryho aktivity za silně zředěný roztok kyslíku a provedení úprav je možné dojít k rovnici (1.12):

$$[\%O] = \frac{{}^R a_{FeO}}{{}^R a_{Fe} \cdot f_0 \cdot K_O} \quad (1.12)$$

Kde:

- ${}^R a_{FeO}$ je Raoultova aktivita FeO ve strusce (pro čisté železo ji uvažujeme rovnu jedné);
- ${}^R a_{Fe}$ je Raoultova aktivita Fe (pro čisté železo je také rovna jedné);
- f_0 je Henryho aktivitní koeficient kyslíku (pro čisté železo lze zanedbat).

Dosažením do rovnice 1.12 stanovíme maximální rozpustnost kyslíku jako 0,23 %, což je 2300 ppm. Dle v praxi využívaného vztahu rov. (1.13), závislosti maximální rozpustnosti kyslíku na jeho teplotě, je za teploty 1600 °C maximální rozpustnost kyslíku až 0,25 %. [1]

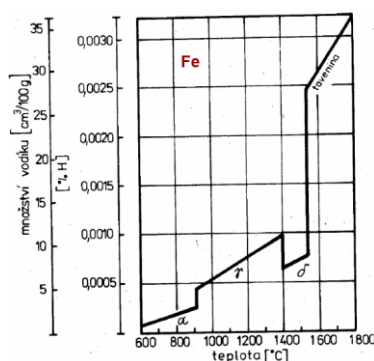
$$\log [\%O]_{max} = 2,939 - \frac{6629}{T} \quad (1.13)$$

Henryho zákon popisuje u běžných ocelí koncentraci kyslíku s dostatečnou přesností do 0,08 %, neboli do 800 ppm. Přestože je rozpustnost kyslíku v čistém železe 0,25 %, v praxi se ocel dostává na maximálně 0,03 % až 0,04 % kyslíku. U méně legovaných ocelí je tedy výhodné nahradit měřitelnou Henryho aktivitu kyslíku přímo jeho koncentrací. [1]

Aktivitu kyslíku v tavenině je možné snížit průběhem reakce kyslíku s dalším prvkem. Obvykle je toho dosaženo reakcí s uhlíkem za vzniku oxidu uhelnatého, případně přidáním prvku, který má ke kyslíku vysokou afinitu. Procesy uhlíkového varu i srážecí dezoxidace se zabývají kapitoly 1.6 Uhlíkový var a 1.7 Dezoxidace taveniny.

1.4.2 Interakce vodíku s ocelí

Pomocí interakce vodíku s železem jsme schopni definovat i jeho interakci s ocelí, proto je vhodné začít právě u jednoduššího roztoku železa. Při teplotách krystalizace dochází u vodíku k výraznému skokovému poklesu rozpustnosti v železe daného tuhnutím taveniny, což způsobuje jeho velké přesycení a může vést k jeho vyloučení v podobě plynu. Pokles rozpustnosti z cca 25 ppm v tavenině na 7,8 ppm v delta fázi je patrný na grafu obr. 3:



Obrázek 3 Rozpustnost vodíku v železe v závislosti na teplotě [8].

Nad teplotou krystalizace se řídí vodík Sievertsovým zákonem rov. 1.8. Přehřívání taveniny je během metalurgického zpracování a odlévání nežádoucí, jelikož zvyšuje rozpustnost vodíku a vede k vyššímu naplynění taveniny. Rozpouštění vodíku v tavenině lze popsat rovnicí 1.14:



Maximální rozpustnost vodíku v roztaveném železe je dána rovnicí (1.15):

$$[\%H]_{Fe} = K_H \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (1.15)$$

Kde:

- $[\%H]_{Fe}$ je maximální rozpustnost vodíku v železe [-];
- K_H je reakční konstanta [Pa^{-1}];
- p_{H_2} je parciální tlak vodíku nad taveninou [Pa].

Reakční konstanta K_H je dle rov. (1.16) definována jako:

$$K_H = \frac{K}{\sqrt{p_H^\circ}} \quad (1.16)$$

Kde:

- K je rovnovážná konstanta reakce [-];
- p_H° je standardní atmosférický tlak [Pa];

Rozpustnost vodíku v oceli se chová skoro totožně jako v železe, až na to, že do výpočtu musí být zahrnut vliv ostatních prvků. Proto je zaveden aktivitní koeficient vodíku v oceli f_H . Výpočet maximální rozpustnosti vodíku v železe je pak dán rovnicí (1.17).

$$[\%H]_{oc} = \frac{K_H \cdot \sqrt{p_{H_2}}}{f_H} \quad (1.17)$$

Vodík se do kovu může dostat z atmosférické vlhkosti, vlhkých vsázkových materiálů, vyzdivek nebo struskotvorných přísad. Dále vodík do taveniny přechází z atmosféry bohaté na vodní páru, vždy přítomné například při lití do forem na syrovo. V odlitku může vodík způsobit vznik bublin nebo vodíkových vloček [8]. Dle Campbella [2] může být hygroskopický, porézní materiál vyzdivek pecí případně kelímků po víkendové odstavce nasycen 5 až 10 procenty vlhkosti, která se bude průběžně uvolňovat při tavení a může taveninu naplynit.

Šenberger [1] uvádí jako limitní obsah vodíku pro oceli s uhlíkem v rozmezí 0,1-0,3 % zaručující zdravý odlitek roven 6 ppm, zatímco rovnovážný obsah vodíku při 1600 °C je 24,66 ppm. Dále vyzdvihuje významnost dezoxidace taveniny až v pánvi, jelikož při zastavení uhlíkového varu v otevřených pecích má vodík usnadněný přestup do taveniny.

Nasycení taveniny vodíkem je možné předcházet využitím přehřevu vsázky a přidávaných feroslitin, využitím strusky nebo ochranné atmosféry, zamezením kontaktu taveniny s hygroskopickými přípravky obsahujícími vlhkost jako vápno a struskotvorné přísady a konečně zamezením tavení v navlhle vyzdívce (způsobené poruchami v těsnění, kontaktem s atmosférou za pokojové teploty před nalitím tekutého kovu v udržovací peci atd.).

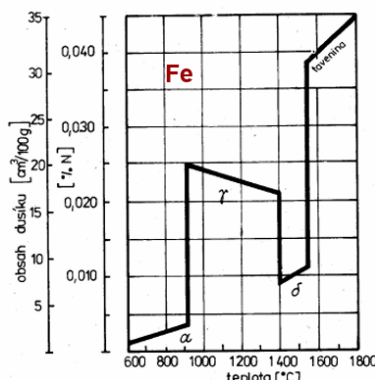
Další možností eliminace vodíku je odplynění pomocí proplachování čistým inertním plynem. Tavenina se po několik minut proplachuje co nejmenšími bublinami argonu pro maximalizaci měrného povrchu a zpomalení prostupu bublin taveninou. [8] Uhlíkový var je schopný poměrně efektivně snížit rozpuštěné množství vodíku v tavenině na přípustné hodnoty a zároveň taveninu chrání před nasycením plyny z atmosféry, pokud ale v tavenině není dostatek uhlíku, kyslíku anebo už došlo k dezoxidaci, zůstává jedinou zbývajícím možností odplyňování. [2] Více o odplynění v kapitole 1.5 Mechanismus odplynění.

Některé odlitky mohou požadovat nižší obsah vodíku při tuhnutí, například tlakové nádoby a další, více namáhané součásti. V takovém případě je nutné snížit obsah vodíku i pod 2 ppm. [3] Využitím zařízení sekundární metalurgie pracujícím ve vakuu jako VD nebo VAD lze koncentraci vodíku dostat na 1-2 ppm [1].

1.4.3 Interakce dusíku s ocelí

Stejně jako v kapitole 1.4.2 Interakce vodíku s ocelí je logické definovat rozpustnost dusíku v oceli pomocí jeho rozpustnosti v železe. Graf rozpustnosti dusíku v železe je zobrazen na obr. 4. Podobně jako u vodíku má dusík výraznou změnu rozpustnosti při teplotách krystalizace a při tuhnutí taveniny ho může být vyloučen velký objem. Nad teplotou tavení

se dokonale řídí Sievertsovým zákonem rov. (1.8) a s rostoucí teplotou v tavenině se rovněž zvyšuje jeho rozpustnost.



Obrázek 4 Rozpustnost dusíku v železe v závislosti na teplotě [8].

Maximální rozpustnost dusíku v železe je dána Sievertsovým zákonem ve tvaru (1.18):

$$[\%N]_{Fe} = K_N \cdot \sqrt{p_{N_2}} \quad (1.18)$$

Kde:

- $[\%N]_{Fe}$ je maximální rozpustnost dusíku v železe;
- K_N reakční konstanta;
- p_{N_2} je parciální tlak nasycených par dusíku.

Reakční konstanta K_N je dle rov. (1.19) definována jako:

$$K_N = \frac{K}{\sqrt{p_N^\circ}} \quad (1.19)$$

Kde:

- K je rovnovážná konstanta reakce [-];
- p_N° je standardní atmosférický tlak [Pa].

Pro oceli je nutné vztah (1.18) převést do tvaru v rovnici (1.20), kde je obsažen i aktivitní koeficient dusíku v oceli f_N :

$$[\%N]_{oc} = \frac{K_N \cdot \sqrt{p_{N_2}}}{f_N} \quad (1.20)$$

Dusík je ve velkém množství zastoupen ve vzdušné atmosféře. Dále se s ním tavenina dostává do styku v některých organických pojivových systémech. Dusík způsobuje stárnutí ocelí, vznik bublin, bodlin, nitridů a lasturových lomů. Právě výskyt lasturových lomů byl prokázán u odlitků obsahujících sloučeninu AlN, k jejímuž vzniku dochází při vyšší koncentraci hliníku a dusíku u silnostěnných odlitků. Zvláště nebezpečné je vylučování nitridů v okolí svarů, jelikož výskyt nitridů zásadně snižuje houževnatost a další plastické vlastnosti včetně únavové životnosti, také ale zvyšuje pevnost a tvrdost. Některým vadám spojeným s dusíkem může být předcházeno přidáním prvku s vysokou afinitou k dusíku, například titanu nebo hliníku [8], [1]. Chrom a mangan zvyšují rozpustnost dusíku, a to i za pokojové teploty. Množství dusíku vyloučeného změnou rozpustnosti při tuhnutí sice není tak vysoké, dusík se pak ale hromadí

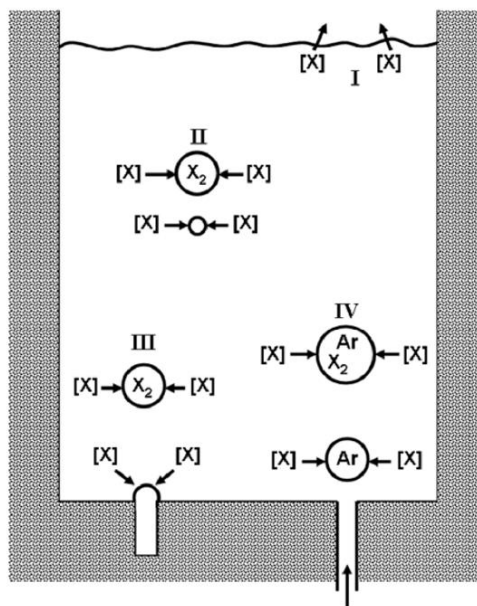
ve vratu a způsobuje problémy při následném tavení. Rozpustnost dusíku v železe za atmosférického tlaku a pokojové teploty je 0,044 %, tedy 440 ppm. [1]

Nasycení taveniny dusíkem je možné předcházet opatrnou manipulací s taveninou, kdy je pokryta struskou a nenachází se v otevřené soustavě, kde je zásoba dusíku neomezená. Ideálně může být také tavenina chráněna odsátím vzduchu z tavící komory nebo využitím inertní atmosféry. Eliminace prostojů a urychlení odlití po natažení má též pozitivní vliv na omezení míry nasycení taveniny dusíkem.

Alternativně je možné dusík z taveniny odstranit odplyněním, kdy do bubliny oxidu uhelnatého nebo argonu proplouvající taveninou difunduje přes fázové rozhraní dusík a je transportován k hladině kovu, přes kterou z taveniny odchází. Proplachování taveniny inertním plynem umožňuje třeba pánvová pec LF nebo odplyňovací jednotka s využitím vakua VD. Odstraňování dusíku z taveniny je kvůli nižší difuzivitě dusíku, v porovnání s vodíkem, zdouhavější a náročnější proces. Další možností pro snížení obsahu dusíku a získání prvotřídně čisté taveniny může být aplikace obloukového přetavení za vakua (VAR). [1], [8] Více o odstranění dusíku nebo vodíku z taveniny je v kapitole 1.5 Mechanismus odplynění.

1.5 Mechanismus odplynění

Na obrázku 5 jsou znázorněny mechanismy odplynění taveniny, kde I je přechod plynu z taveniny do atmosféry přes hladinu, II je vznik bublin homogenní nukleací, III je heterogenní nukleace bublin ve spárách kelímku a IV je promývání taveniny neutrálním plynem. Při odplyňování není většinou aktivní pouze jeden mechanismus, ale několik současně.



Obrázek 5 Mechanismy odplyňování [16].

První mechanismus je založen na samovolném přestupu molekul plynu z hladiny kovu do atmosféry. Hnací energií difuze je rozdíl tlaků nasycených par plynu nad taveninou od rovnovážného stavu definovaného Sievertsovým zákonem rov. (1.8). Efekt může být zvýšen vytvořením vakua nad hladinou a snížením parciálního tlaku plynu, reakce ale probíhá pouze na rozhraní taveniny a atmosféry, kvůli čemuž je oproti ostatním mechanismům pomalá.

Druhý mechanismus je velmi nepravděpodobný. Aby mohla bublina vůbec vzniknout, musí mít plyn v bublině dostatečný tlak p_{X_2} , aby překonal atmosférický tlak p_{AT} , metalostatický tlak $h\rho g$ a také tlak povrchového napětí $\frac{2\sigma}{r}$, které brání vzniku mezifázového rozhraní. To by vyžadovalo prakticky nedosažitelné přesycení rozpuštěným plynem dle rov. (1.21).

$$p_{X_2} \geq p_{AT} + h\rho g + \frac{2\sigma}{r} \quad (1.21)$$

Třetí mechanismus je mnohem pravděpodobnější, protože molekuly plynu mohou difundovat do dutiny ve vyzdívce kelímku, kde se hromadí, dokud nevytvoří dostatečně velkou bublinu o tlaku p_{X_2} a nadkritickém poloměru r_{min} dle rov. (1.22), která se oddělí od póru ve výdusce a může vyplavat vzhůru.

$$r_{min} > \frac{2\sigma}{p_{X_2} - (p_{AT} - h\rho g)} \quad (1.22)$$

Dostatečné bubliny ale vznikají jen do určitého přesycení. Po snížení koncentrace přestávají rozpuštěné plyny dosahovat dostatečného tlaku p_{X_2} a přestávají vznikat. Kritický poloměr dutiny r_{min} nabývá tak vysokých hodnot, že žádná dostatečně velká dutina, která by již nebyla zaplněna kovem, se ve vyzdívce pod hladinou taveniny nevyskytuje. [8], [3]

Vakuum pomáhá jak v prvním, tak ve třetím případě, jelikož dokáže snížit tlak kladený na bublinu a zároveň zajistit nižší koncentraci nasycených par nad taveninou. Sloučením předešlých dvou rovnic (1.21) a (1.22) získáme rovnici (1.23) ve tvaru pro určení míry odplynění, které může systém samovolně dosáhnout druhým a třetím mechanismem $[\%X]_{min}$. Po dosažení $[\%X]_{min}$ již nevznikají stabilní bubliny a nemůže tím pádem docházet k odplyňování těmito mechanismy.

$$[\%X]_{min} \geq \frac{K_X}{f_X} \cdot \sqrt{p_{AT} + h\rho g + \frac{2\sigma}{r}} \quad (1.23)$$

Pomocí čtvrtého mechanismu je možné pokračovat v odplyňování i v situacích, kde předchozí tři přestávají fungovat. Dmýháním inertního plynu ke dnu taveniny lze vytvořit bubliny o nadkritické velikosti s dostatečným tlakem a minimálním parciálním tlakem odplyňovaných plynů. Lze tak zajistit neustávající produkci bublin s velkou hnací silou pro difuzi molekul plynů, rozpuštěných v tavenině, přes mezifázové rozhraní. Odplyňování tímto mechanismem je popsáno rovnicí (1.24):

$$[\%X]_t = [\%X]_r + \frac{[\%X]_0 - [\%X]_r}{e^{\frac{A D_x}{V \cdot \delta} \cdot t}} \quad (1.24)$$

Kde:

- $[\%X]_t$ je zbytková koncentrace rozpuštěného plynu v tavenině [-];
- $[\%X]_r$ je rovnovážná koncentrace rozpuštěného plynu v tavenině [-];
- $[\%X]_0$ je původní koncentrace rozpuštěného plynu v tavenině [-];
- A aktivní povrch fázového rozhraní tavenina – plynná fáze [m²];
- V objem roztoku [m³];
- D_x je difuzivita prvku X [m²s⁻¹];
- δ je tloušťka vrstvy mezifázového rozhraní [m];
- t je doba odplyňování [s].

Rychlost odplyňování čtvrtým mechanismem je výrazně ovlivněna aktivním povrchem mezifázového rozhraní A . Čím větší je aktivní povrch, přes který molekuly difundují, tím rychleji odplyňování probíhá. Proto bývá inertní plyn dmýhán přes porézní tvárnici nebo rozměňován rotorem u FDU, aby bylo dosaženo co nejmenšího poloměru bublin a tím největšího aktivního povrchu rafinačního plynu.

Malé bublinky mají pozitivní vliv na odplynění i z důvodu pomalejšího proplouvání taveninou, což poskytuje více času pro difuzní přestup atomů rozpuštěných plynů přes mezifázové rozhraní o tloušťce δ . Pomalejší vyplouvání souvisí se Stokesovým zákonem rov. (1.25). Zákon může být využit pro vyplouvání bublin, platí ale i pro vyplouvání nekovových vměstků.

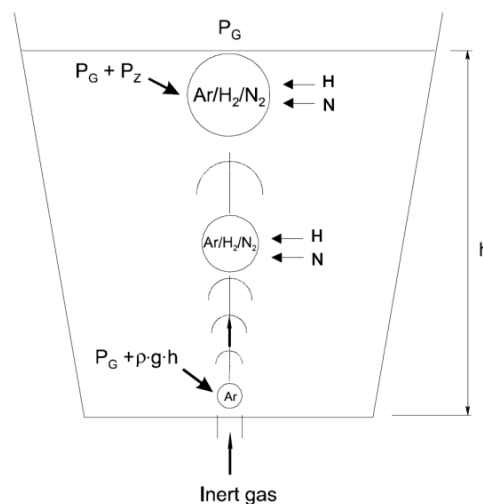
$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{\Delta\rho \cdot g}{\eta} \quad (1.25)$$

Kde:

- v je rychlost vyplouvání objektu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$];
- r je jeho poloměr [m];
- $\Delta\rho$ je rozdíl hustot kapaliny a bubliny (případně nekovové částice) [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$];
- η je dynamická viskozita taveniny [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$];
- g je tíhové zrychlení [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$].

Na obrázku 6 je pak možné vidět závislost mezi tlakem a poloměrem bubliny při odplyňování. Na začátku malá bublina s vysokým tlakem pomalu proplouvá taveninou a nasycuje se molekulami vodíku a dusíku, čímž zvyšuje svůj objem. Objem se ale zvyšuje také z důvodu snižujícího se hydrostatického tlaku $h\rho g$, působícího na bublinu při jejím vyplouvání. Jev popisuje Boyle-Mariottův zákon, rov. (1.26):

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \quad (1.26)$$



Obrázek 6 Vliv metalostatického tlaku na poloměr bubliny [17].

Dále má vliv na rychlost odplynění samotná šířka difuzní vrstvy δ a difuzivita prvku D_X . Pro vodík v čistém železe je při teplotě $1600\text{ }^\circ\text{C}$ difuzivita rovna cca $D_H = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nižší schopnost odplyňovat dusík je přisuzována jeho menší difuzivitě, která při teplotě $1600\text{ }^\circ\text{C}$ je $D_N = 3,77 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [8]. Práce [3] a [18] popisují difuzivitu jako funkci teploty podle rov. (1.27):

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.27)$$

Kde:

- D_0 je konstanta difuzivity [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];
- E je konstanta aktivační energie vyžadovaná pro difuzní proces [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$];
- R je molární plynová konstanta [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$];
- T je termodynamická teplota [K].

Konstanta difuzivity D_0 je dána prvkem rozpuštěné látky, nejvyšších hodnot dosahuje pro intersticiální roztoky O, N, C a H, nižších hodnot poté pro roztoky substituční. Zároveň platí, že čím menší je poloměr atomu plynu, tím vyšší má difuzivitu. Jak již bylo zmíněno, difuzivita je funkcí teploty, pokud dochází k přehřívání lázně, tak plyn nejen jednodušeji proniká od fázového rozhraní do objemu lázně, zvyšuje se ale i jeho maximální rozpustnost v tavenině. [3]

Aktivační energii E , vyžadovanou pro difuzní proces uvádí Turkdogan [3] jako $\sim 15 - 50$ KJ v tavenině, $\sim 210 - 250$ KJ v BCC mřížce a $\sim 250 - 290$ KJ v FCC mřížce. Je patrné, že průběh difuze v kapalině je podstatně pravděpodobnější než v tuhé látce. Turkdoganem uvedené hodnoty jsou platné pro jeden mol prvku, jak indikuje jednotka v rovnici. Dále je difuzivita závislá na teplotě, kde s rostoucí teplotou roste i difuzivita prvků [3]. Difuzivitou uhlíku v roztaveném železe se zabývá práce [18].

Vliv parciálního tlaku rozpuštěných plynů v bublině je zahrnut do rovnovážné koncentrace $[\%X]_r$, která se řídí podle Sievertsova zákona a zdůvodňuje příznivý vliv inertní atmosféry na odplynění. Mezi rovnovážnou koncentrací a parciálním tlakem existuje přímá úměrnost, kdy pro reakci je vhodné dosažení co nejnižší rovnovážné koncentrace. Dále je vhodné zajistit odvod plynů z prostor pece vakuováním nebo ochranu povrchu taveniny inertním plynem. Nedochozí tak ke zpětnému naplynění od hladiny taveniny, kde by se z taveniny odstraněný plyn kumuloval. Nejrychlejšího odplynění je také dosaženo, pokud původní obsah rozpuštěných plynů v tavenině $[\%X]_0$ není nijak velký, proto je vhodné s taveninou a vsázkou nakládat opatrně a zbytečně ji nepřehřívát, aby nedošlo k většímu naplynění. [8]

Na zbytkovou koncentraci rozpuštěného plynu $[\%X]_t$ má vliv nejen efektivita odplynění, ale také doba dmýchání inertního plynu. Je snahou co nejvíce snížit čas odplyňování, protože dochází nejen ke spotřebě argonu, ale také k ochlazení taveniny, pokud tedy není obloukově nebo chemicky přehřívána.

Nejdůležitější prerekvizitou odplynění je, že inertní plyn musí mít co nejnižší koncentraci odstraňovaného plynu a musí být důkladně vysušen. Pokud nebudou obě podmínky dodrženy, může dojít naopak ke zvyšování množství odstraňovaných plynů. U ocelí je odplynění dosahováno i průběhem již zmíněného uhlíkového varu, kdy rozpuštěné plyny v tavenině mohou difundovat do bublin CO [8]. Více se uhlíkovým varem bude zabývat následující kapitola.

1.6 Uhlíkový var

Uhlíkový var je reakcí kyslíku a uhlíku rozpuštěných v tavenině za vzniku plynného oxidu uhelnatého. Je to jeden z mála mechanismů, jak může být množství kyslíku, případně uhlíku, v tavenině snižováno. I když jsme schopni přísazením prvku s vyšší afinitou ke kyslíku snížit jeho aktivitu uvnitř taveniny, produktem je oxid, který v ní zůstává. Oxid může být po vyplavání úspěšně odstraněn z hladiny anebo může být odfiltrován z taveniny při lití. Ani jeden ze způsobů ale není stoprocentní. Na druhou stranu kyslík, navázaný v plynné podobě na uhlík, nenávratně odchází ze soustavy a taveninu již nekontaminuje. [19]

Rozpuštěný vodík i dusík difundují z taveniny do bublin oxidu uhelnatého. V bublině je dostatečný tlak, aby v daném místě taveniny existovala, zároveň je ale parciální tlak vodíku i dusíku minimální, čímž je vhodná pro jejich pohlcení a odstranění z taveniny. Rozpuštěné plyny se tímto dostávají pryč z lázně a samotná tavenina je odcházejícími plyny chráněna před naplyněním. Navíc v horních vrstvách taveniny, kde je nízký metalostatický tlak, probíhá uhlíkový var nejintenzivněji a tím umožňuje i odplynění.

Do taveniny je kyslík přidáván ve formě rudy, plynu, případně některých odpadních produktů jako okují nebo rzi. Oxidy železa se v tavenině rozpouští na Fe a [O] a zvyšují aktivitu rozpuštěného kyslíku v tavenině za účelem dosažení rovnováhy. Zvýšení aktivity kyslíku

v lázni způsobuje snížení koncentrace prvků s vyšší afinitou ke kyslíku, typicky křemíku, a vede při vhodné teplotě k iniciaci uhlíkového varu dle rov. (1.28) [1]:



Kde standardní změna Gibbsovy energie reakce při 1600 °C je rov. (1.29) [20]:

$$\Delta G^0 = -19927 - 40,98 \cdot T \text{ [J/mol]} \quad (1.29)$$

Pro rovnovážnou konstantu reakce platí rov. (1.30):

$$K = \frac{p_{\{CO\}}}{p^0} = e^{\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}} \quad (1.30)$$

Kde:

- $p_{\{CO\}}$ je parciální tlak oxidu uhelnatého [Pa];
- $a_{[C]}$ je aktivita uhlíku [-];
- $a_{[O]}$ je aktivita kyslíku [-];
- ΔG^0 je změna Gibbsovy energie [J.mol⁻¹];
- R je molární plynová konstanta [J.mol⁻¹.K⁻¹];
- T je termodynamická teplota [K].

Pokud dochází k uhlíkovému varu v otevřené atmosféře je $\frac{p_{\{CO\}}}{p^0} = 1$. Pro nízkolegované oceli s hmotnostní koncentrací uhlíku do 0,2 % může být aktivita uhlíku přímo vyjádřena koncentrací. Po dosazení termodynamických dat do rovnovážné konstanty vychází za teploty 1600 °C $K = 497$, lze tedy dostat Vacher-Hamiltonův vztah (1.31):

$$a_{[C]} \cdot a_{[O]} = \frac{1}{497} \quad (1.31)$$

Po nahrazení aktivit kyslíku a uhlíku ze vztahu (1.31) přímo plyne pro uhlíkový var na vzduchu vztah (1.32), ze kterého jde při známé koncentraci uhlíku přímo určit koncentraci kyslíku a naopak.

$$[\%C] \cdot [\%O] = 0,0022 \quad (1.32)$$

Výše uvedený výpočet pracuje s rovnováhou aktivity kyslíku a uhlíku pro parciální tlak oxidu uhelnatého $p_{\{CO\}}$ rovný atmosférickému tlaku p^0 , pokud je ale nad taveninou tlak nižší, je i rovnováha posunuta směrem k produktu $\{CO\}$. Z tohoto důvodu nabývá rovnovážná konstanta reakce při snížení tlaku nad taveninou podstatně vyšších hodnot. Pokud je $p_{\{CO\}} = 1000 \text{ Pa}$, což je ve vakuové indukční peci Consarc ve slévárně odboru slévárenské technologie VUT v průběhu vakuování dosažitelné [19], pak součin aktivit kyslíku a uhlíku vychází podle rov. (1.33) o dvě desetinná místa nižší.

$$a_{[C]} \cdot a_{[O]} = \frac{p_{\{CO\}}}{p^0} = 0,000022 \quad (1.33)$$

Pro ocel s obsahem uhlíku $[\%C] = 0,1 \%$ pak vychází rovnovážná aktivita kyslíku cca 2 ppm. Tohoto stavu pravděpodobně za těchto podmínek uhlíkovou reakcí nebude dosaženo, jelikož

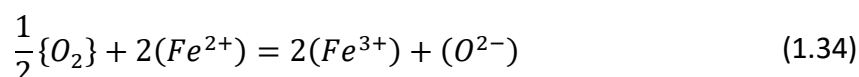
reakce bude probíhat jen dokud bude standardní změna Gibbsovy energie dostatečná k překonání kinetických odporů. V soustavě při takto nízké aktivitě kyslíku bude navíc pravděpodobně přecházet kyslík z výdusky do taveniny a hloubka taveniny, do které bude reakce samovolně probíhat, bude se snižujícím se přesycením taveniny klesat. Pokud má tedy reakce probíhat, bude muset být do taveniny dmýchán argon, který zajistí dobré míchání taveniny a vytvoření bublin, do kterých bude umožněno oxidu uhelnatému z taveniny difundovat. [8], [1], [15]

1.7 Dezoxidace taveniny

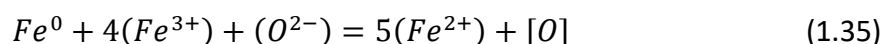
Pokud do roztaveného železa a jeho slitin pokrytých oxidem FeO přidáme prvek s vyšší afinitou ke kyslíku, než je železo, dochází k [8]:

- 1) Poklesu aktivity kyslíku v tavenině kvůli chemické reakci přidaného prvku s kyslíkem, jehož rovnovážná koncentrace ve vztahu k aktivitě kyslíku je znatelně nižší.
- 2) Oxid železa z hladiny taveniny bude částečně nebo zcela redukován prvkem s vyšší afinitou ke kyslíku a postupně nahrazován oxidem toho prvku.
- 3) Sníží se hodnota rovnovážného tlaku kyslíku v atmosféře.
- 4) Dojde ke snížení aktivitního koeficientu kyslíku f_O .

Změny popsané v bodech 1 až 3 nastanou pouze za předpokladu, že přidaný prvek sníží $^H a_O$ pod hodnotu rovnováhy stanovené reakcí FeO. Proces snížení $^H a_O$ v tavenině přidáním prvku s vyšší afinitou ke kyslíku, než má rozpouštědlo (Fe), se nazývá srážecí (hlubinná) dezoxidace. Rozpuštěný dezoxidační prvek reaguje s kyslíkem rozpuštěným v tavenině za vzniku oxidu dezoxidačního prvku. Čím vyšší je afinita dezoxidačního prvku ke kyslíku, tím menší množství tohoto prvku vede k narušení stability FeO a jeho nahrazení přisazeným prvkem ve strusce. [8] Přítomnost FeO ve strusce umožňuje přechod atmosférického kyslíku do taveniny. Přesun kyslíku z FeO přítomného na hladině dovnitř taveniny je popsán rovnicemi (1.34) a (1.35). FeO je ve strusce rozděleno na kationty Fe^{3+} a anionty O^{2-} . Reakce plynného kyslíku se struskou je dána rovnicí (1.34):



Reakce strusky s kovem je dána rovnicí (1.35):



Průběhem reakcí 1.34 a 1.35 je umožněno proudění kyslíku do taveniny z okolní atmosféry. Jak již bylo dříve zmíněno, dezoxidací je sníženo množství FeO ve strusce, což sníží množství reagujících látek dle rovnice 1.35, a tím i rychlost rozpouštění kyslíku v tavenině. Toto je jeden z důvodů, proč je účelné zachovat nízké množství FeO ve strusce v otevřené peci nebo pánvi. [3]

Provedením srážecí dezoxidace a odstraněním jejích produktů z taveniny je zlepšena nejen zabíhavost taveniny, ale i korozní odolnost, deformační charakteristiky a houževnatost odlitku. Kromě snížení množství rozpuštěného kyslíku v tavenině je také snížena jeho aktivita ve strusce. Obsah FeO ve strusce po dezoxidaci v redukčním období zpravidla nepřevyšuje 1-2 % a v zařízení VD bývá jeho obsah nižší než 1 %. Dále je aktivita kyslíku v tavenině snížena vlivem aktivitního koeficientu f_O , který je menší než jedna kvůli působení C, Si a Mn. [1]

Každý prvek má v soustavě určitou rovnovážnou koncentraci stanovenou obsahem kyslíku v tavenině. Čím silněji reaguje daný prvek s kyslíkem, tím nižší je tato rovnovážná koncentrace. Po jejím překročení prvek reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu. Obecná rovnice srážecí dezoxidace je (1.36):



Vyjádřením rovnovážné konstanty a provedením úprav může být reakce (1.36) převedena na tvar v rov. (1.37) [8]:

$${}^H a_O = \frac{1}{K \cdot {}^H a_X^n} \quad (1.37)$$

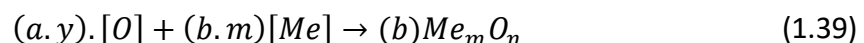
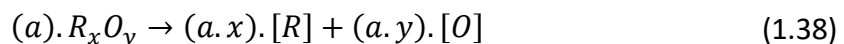
Kde:

- ${}^H a_O$ je Henryho aktivita kyslíku, pro železo rovna koncentraci kyslíku [-];
- K je rovnovážná konstanta reakce [-];
- ${}^H a_X$ je Henryho aktivita dezoxidovadla [-];
- $\frac{m}{n}$ je podíl stechiometrických koeficientů reakce (1.37) [-].

Přidáním dalšího dezoxidáčnického prvku (Ca) do taveniny, dojde ke snížení aktivity oxidu (Al_2O_3) primárního dezoxidáčnického prvku (Al) ve strusce a navýšení jeho dezoxidáčnické schopnosti. ${}^R a_{Al_2O_3}$ v čitateli již není rovna jedné, ale je menší. To vede k dalšímu poklesu kyslíku v tavenině. Pro dezoxidaci ocelí na odlitky je ale běžné provádět finální dezoxidaci pouze hliníkem. [1], [3]

1.8 Reakce taveniny se žáruvzdorninou

Přidání silného dezoxidovadla Me do taveniny vyvolá tak rozsáhlý pokles aktivity kyslíku, že vyzdívka kelímku může být vůči tavenině nestabilní a začne se redukovat dle rovnic (1.38) a (1.39): [8]



Kde $R_x O_y$ je oxid vyzdívky a $[Me]$ je prvek, s vysokou afinitou ke kyslíku, rozpuštěný v tavenině. Obsah prvku Me v tavenině není v rovnovážném vztahu vůči rozpuštěnému kyslíku a začne s ním reagovat za vzniku oxidu, který vyplouvá do strusky. Může se jednat i o uhlík nebo mangan, které nejsou vědomě vnášeny do taveniny za účelem hlubinné dezoxidace (jako např. Al), mají ale nezanedbatelnou afinitu ke kyslíku a jejich množství v tavenině může být značné. U uhlíku je navíc jeho afinita ke kyslíku ovlivněna teplotou i tlakem nasycených par nad taveninou a za vysokých teplot při vakuovém zpracování je schopný redukovat i nejstabilnější oxidy. [8], [21]

Termodynamická pravděpodobnost průběhu reakce závisí na celkové změně volné entalpie a je možno ji určit pomocí van't Hoffovy reakční izotermy. Po upravení a zjednodušení lze dojít ke vztahu (1.40) [8], jež určuje nutnou velikost aktivity prvku žáruvzdorniny v tavenině a_R , aby $\Delta G^\circ > 0$ a žáruvzdornina tedy byla stabilní:

$$a_R > A_i \cdot a_i^{B_i} \quad (1.40)$$

Kde:

- a_R je aktivita prvku žáruvzdorniny v tavenině [-];
- A_i je konstanta termodynamických veličin [-];
- B_i je konstanta určená podílem stechiometrických koeficientů [-].

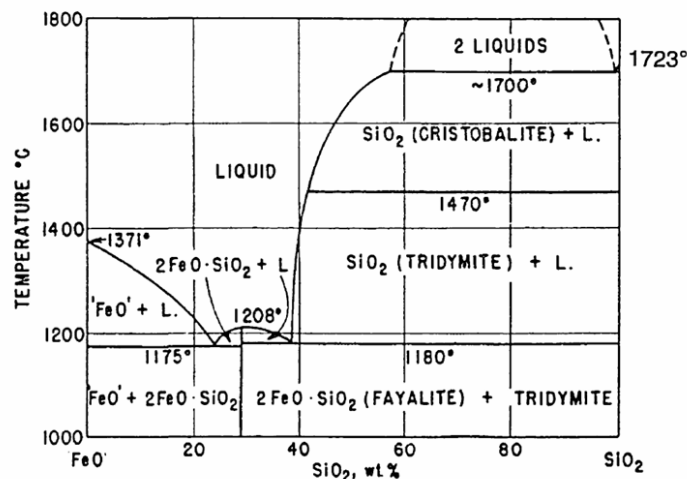
Oxidy vznikající při reoxidaci mohou chemicky reagovat s formou za vzniku nízkotavitelných sloučenin. Reoxidaci podléhají především prvky s vysokou afinitou ke kyslíku jako Al, Si, Mn nebo Cr a více je o ní zmíněno v následující kapitole 1.9 Reoxidace taveniny. Chemická reakce probíhá mezi kyselými a zásaditými oxidy. Jako příklad lze uvést reakci oxidů na bázi křemene s oxidem železnatým nebo oxidem manganatým za vzniku fayalitu, respektive rodonitu, podle reakcí (1.41) a (1.42) [8], [1]. Reakce vzniku fayalitu, rov. (1.41):



Reakce vzniku rodonitu, rov. (1.42):



Kde $FeO \cdot SiO_2$ je fayalit s teplotou tavení 1200 °C a $MnO \cdot SiO_2$ je rodonit s teplotou tavení 1550 °C [8], [3]. Na binárním diagramu FeO-SiO₂, obr. 7, je patrný prudký pokles teploty tavení při obsahu SiO₂ nižším než 40 %.



Obrázek 7 Diagram FeO-SiO₂ [3].

Vznik nízko tavitelné sloučeniny může významně snížit životnost vyzdívky. Nejvyšší riziko vzniku těchto sloučenin je na úrovni struskové čáry, kam reagující oxidy z taveniny vyplouvají. Formy z křemenného písku jsou taktéž náchylné na vznik tohoto eutektika, jež způsobuje penetraci kovu. A to tím více, čím rozsáhleji proběhla reoxidace a čím vyšší je odpichová teplota.

Vysoká aktivita kyslíku v oceli během tavení způsobuje zvýšení množství FeO ve strusce a vyzdívce. V průběhu dezoxidace pak ze zbytků strusky a vyzdívky může přecházet kyslík do taveniny a znovu ji kontaminovat, nebo se samotná vyzdívka může stát nestabilní. [1] Následná kontaminace je dalším důvodem, proč je vhodné dezoxidovat taveninu až v pánvi.

Penetrace kovu do žáruvzdorniny formy je také ovlivněna smáčivostí kovu k formě, kterou oxidy výrazně zvyšují tím, že snižují úhel smáčení. Penetraci lze předcházet použitím jiného než křemičitanového ostřiva, například chromitového nebo magnezitového, omezením reoxidace taveniny, aplikací nátěru nebo tavením a odléváním za vakua. [8]

1.9 Reoxidace taveniny

Reoxidace taveniny je proces degradace taveniny způsobený fyzikálně chemickými ději probíhajícími během odlévání mezi tekutým kovem, formou a okolním plynným prostředím. Následkem vzniká velké množství nekovových vměstků, oxidických plen a sekundární struskovitosti, které snižují metalurgickou kvalitu taveniny. [22]

Obecně jsou vůči reoxidaci nejvíce náchylné kovy s vysokou afinitou ke kyslíku, většinou je pojem reoxidace spojován s oceli a hliníkovými slitinami, probíhá ale i u jiných slitin. I přestože vysoké množství křemíku chrání litinu před vlivem reoxidace, očkovačlo i modifikátor jsou vůči ní obzvláště citlivé, což může vést ke vzniku cementitu, hrubozrnné struktury nebo nevhodné formy grafitu. [15]

Reoxidaci taveniny lze zkoumat [15]:

- Analýzou chemického složení, morfologie a rozložení nekovových vměstků;
- Sledováním změn chemického složení kovu (oxidace prvků s vysokou afinitou ke kyslíku snižuje jejich koncentraci v tavenině);
- Sledováním změn aktivity kyslíku v kovu pomocí sond, které měří elektromotorické napětí v tavenině a termočlánek;
- Analýzou vad odlitků.

1.9.1 Obecný popis reoxidace

Reoxidační reakce obecně probíhají dle rovnic (1.43) a (1.44) [8]:



Oxidace dezoxidačních prvků začíná prvkem s nejvyšší afinitou ke kyslíku, většinou hliníkem, a končí dosažením maximální rozpustnosti kyslíku, stanovené oxidací železa na FeO, zmíněné v kapitole 1.4.1 Interakce kyslíku s železem. Rovnovážnou koncentraci prvků při konkrétní aktivitě kyslíku za určité teploty lze určit pomocí rovnice (1.45) [22]:

$$[%Me] = \left(\frac{1}{K \cdot [%O]^Y} \right)^{\frac{1}{X}} \quad (1.45)$$

Kde:

- [%Me] je koncentrace prvku v železe [-];
- K je rovnovážná konstanta reakce a [-];
- [%O] je koncentrace kyslíku v železe [-];
- X a Y udávají poměrné množství reagujících molů prvku Me a kyslíku, viz. reakce $X \cdot [Me] + Y \cdot [O] = Me_xO_y$ [-].

Rovnovážné konstanty reakcí prvků s kyslíkem jsou uvedeny v tabulce 1:

Tabulka 1 Rovnovážné konstanty K reakcí prvků Me s kyslíkem [22].

Prvek	K (1500 °C)	K (1600 °C)
Al	$1,323 \cdot 10^{15}$	$1,671 \cdot 10^{13}$
Si	$4,801 \cdot 10^5$	$5,554 \cdot 10^4$
Cr	$3,704 \cdot 10^5$	$1,888 \cdot 10^4$
C	535,825	498,44
Mn	80,98	27,95

I malé množství hliníku zabraňuje díky jeho afinitě ke kyslíku propal ostatních prvků. Obvykle je u odlitků požadována koncentrace hliníku v pánvi po dezoxidaci vyšší než 0,03 %, zároveň je množství rozpuštěného hliníku omezeno horní hranicí 0,07 %, po jejímž překročení dochází k poklesu houževnatosti a nebezpečí vzniku lasturových lomů. Nejhůře reagují na zvýšené množství rozpuštěného hliníku silnostěnné odlitky.

Při použití hliníku jako jediného dezoxidačního prvku existuje nebezpečí, že po vyčerpání jeho relativně nízké koncentrace dochází ke skokovému zvýšení aktivity kyslíku a ke vzniku potenciálně škodlivých oxidů jako FeO, MnO nebo ke vzniku bublin oxidu uhelnatého. Obecně lze předpokládat, že pokles rozpuštěného hliníku je vždy doprovázen vznikem oxidů v tavenině. [15]

Reoxidace způsobuje vznik vměstků, bodlin, bublin a sekundární struskovitosti v odlitku. Kromě toho může zapříčinit i chemickou reakci oxidů taveniny s ostřivem a způsobit hluboké připečeniny nebo další vady. Segregace hraje v reoxidaci také jistou roli. Změna rozpustnosti kyslíku při tuhnutí a odmíšení některých prvků jako mangan nebo uhlík může vést k lokálnímu zvýšení jejich koncentrace, například v mezidendritických prostorech a tzv. terciální oxidaci. [15], [23]

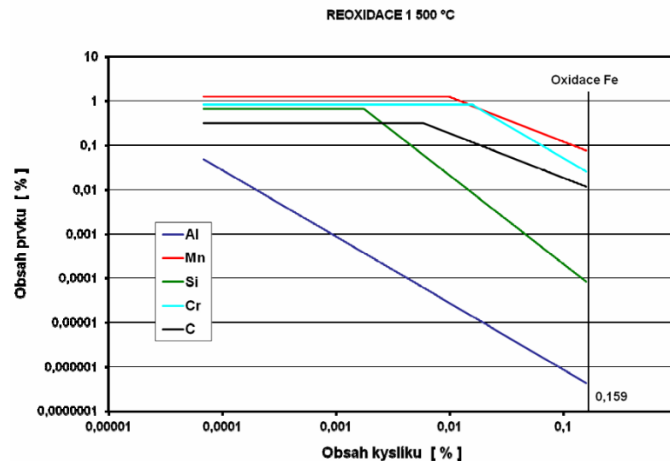
1.9.2 Faktory ovlivňující míru reoxidace

Na míru reoxidace a výslednou kvalitu taveniny má nezanedbatelný vliv charakter manipulace s taveninou a průběh odlévání, například turbulence kovu ve vtokové jamce nebo nasávání plynů při přelévání nebo lití. Nemalý vliv má ale také prostředí formy, kde typ pojiva, obsažené přísady a prodyšnost formy hrají klíčovou roli. Obzvlášť významný reoxidační účinek mají technologie lití na syrovo do bentonitových forem a pojivové systémy na bázi vodního skla, jež při interakci s kovem vytváří silně oxidační atmosféru. Použitím uhlíkatých přísad nebo termodestrukcí organických pojiv vzniká v dutině formy redukční atmosféra, dochází ke vzniku lesklého uhlíku, který se usazuje na stěně formy a reaguje s kyslíkem za vzniku CO. Lesklý uhlík navíc zvyšuje odolnost vůči interakci některých oxidů taveniny s ostřivem formy. [15], [23]

Reoxidaci kovu nelze zcela zabránit, lze ji pouze omezit. „V průběhu odlévání vzniká na povrchu odlévaného kovu tenká vrstvička oxidů všech prvků nacházejících se na povrchu proudící taveniny, která může být v případě dostatečného množství dezoxidačního hliníku posléze plně redukována.“ [15] V dutině formy dochází k lokálnímu vyčerpání rozpuštěného hliníku a oxidaci i slabších prvků. Pokud se jedná o průtočné místo, je zásoba hliníku doplněna a ostatní oxidy jsou redukovány, na neprůtočných místech ale může vzniknout lokální přesycení kyslíkem, což způsobí oxidaci dalších prvků. Vady způsobené reoxidací jsou typické obsahem shluků různorodých vměstků v odlitku na opakujících se místech. Nejedná se pak většinou

o metalurgické vady kovu, ale o technologické nedostatky plnění formy vtokovou soustavou. [15]

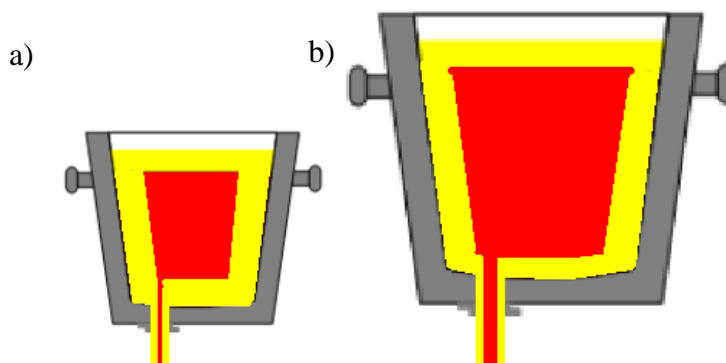
Lokální přesycení taveniny kyslíkem může při tuhnutí vznikat, protože zatímco difuzivita kyslíku při 1600 °C je $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, difuzivita hliníku za této teploty je pouze $1,89 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, skoro třikrát nižší [15]. Graf na obr. 8 znázorňuje průběh reoxidace taveniny až do dosažení maximální rozpustnosti kyslíku ve slitině, v tomto případě přibližně 0,16 %. Na grafu je patrný pokles rovnovážných koncentrací prvků reagujících s kyslíkem s jeho rostoucí aktivitou. Každý z prvků má svoji rovnovážnou koncentraci pro konkrétní aktivitu kyslíku a po překročení této aktivity začne rozpuštěné množství prvku v tavenině klesat až do začátku reakce FeO při maximální rozpustnosti kyslíku.



Obrázek 8 Model průběhu reoxidace oceli při 1500 °C [24].

Obvykle je reoxidace doprovázena poklesem teploty, ať už při přelévání taveniny nebo v dutině formy, čímž se afinita prvků ke kyslíku zvyšuje a aktivita kyslíku se snižuje. Obrázek 8 je předložen pouze pro ilustraci průběžné změny koncentrace dezoxidačních prvků (propalu) při zvyšování množství kyslíku v tavenině za konstantní teploty a nepopisuje reoxidaci za reálných podmínek.

Na reoxidaci taveniny a její kontaminaci s vyzdívkou má také jistý vliv velikost tavby. Na obr. 9 je schematicky naznačen tento vliv na kvalitu taveniny, kde kyslík proniká do jisté vzdálenosti od jeho zdroje, žlutou barvou je znázorněna kontaminovaná část taveniny. Ze schématu je patrné, že poměrné znečištění je u velké pánve podstatně nižší než u malé. Zatímco povrch taveniny roste s druhou mocninou, její objem roste s třetí mocninou, a to zpomaluje průběh změny koncentrace kyslíku ve velké pánvi.



Obrázek 9 Vliv velikosti pánve na reoxidaci taveniny a její interakci s výtuskou a) menší pánve b) velká pánve (upravená ilustrace [25]).

Měrná plocha taveniny v pánvi a) je oproti tavenině v pánvi b) větší, je tedy větší i mezifázové rozhraní, což ovlivňuje rychlost průběhu některých reakcí jako naplynění taveniny, rozpouštění

plynů v tavenině ale i interakcí taveniny se struskou. Obecně ale kvůli moderním metodám sekundární metalurgie vychází lépe kelímek b), jelikož spousta rafinačních pochodů probíhá v celém objemu taveniny a zpětný přechod plynů z atmosféry nebo vyzdívky do taveniny je v tomto případě méně významný. Zároveň i reoxidace při lití je méně významná. To je možné doložit i experimentálními daty, dle nichž byly ve VHM využitím zařízení sekundární metalurgie pro velké objemy taveniny schopni běžně dosáhnout aktivity kyslíku až 5 ppm a aktivity síry 20 ppm s 1 ppm vodíku a 50 ppm dusíku. [11]

1.10 Vliv vměstků a nízkotavitelných sloučenin na kvalitu odlitku

1.10.1 Oxidické vměstky

„Jakost oceli není určována pouze vlastnostmi jednotlivých kovových složek struktury, ale do značné míry ji ovlivňuje přítomnost nekovových vměstků.“ [8] Podle teploty, při které vznikají a charakteru jejich vzniku, lze rozlišit oxidické vměstky na primární, sekundární a terciální. Primární vznikají přidáním dezoxidovadla do taveniny a vyplouvají k hladině, kde je možné většinu z nich z taveniny odstranit. Sekundární vměstky vznikají reoxidací taveniny během odlévání a mají obvykle možnost vyplout do nálitku nebo vrchních částí odlitku, případně být zachyceny filtry. Vznik terciálních vměstků je způsoben dalším snížením rozpustnosti kyslíku a zvýšením jeho afinity k ostatním prvkům, daným poklesem teploty mezi teplotou likvidu a teplotou solidu. Tyto vměstky jsou kvůli omezené difuzi v částečně ztuhlém stavu odlitku menší, nelze je z něj ale odstranit. Hlavním zdrojem znečištění oceli po odpichu z tavicí pece je sekundární oxidace neboli reoxidace, jejíž produktem jsou sekundární a terciální vměstky. [8], [15]

1.10.2 Vliv síry na mechanické vlastnosti ve slitinách železa

Výskyt síry je obvykle v ocelích nežádoucí, protože síra vytváří s železem nízko tavitelné sulfidické eutektikum, které snižuje pevnost při tuhnutí. V litinách s lupínkovým grafitem je malé množství síry důležité, protože napomáhá nukleaci a zlepšuje strukturu materiálu, obecně lze ale síru ve slitinách železa vnímat jako nečistotu. U tlustostěnných odlitků je síra obzvlášť nebezpečná, jelikož má vyšší tendenci segregovat a oslabovat pevnost materiálu odlitku během tuhnutí. Ta pak nemusí být dostatečná a vznikající napětí mohou způsobit vznik trhlin.

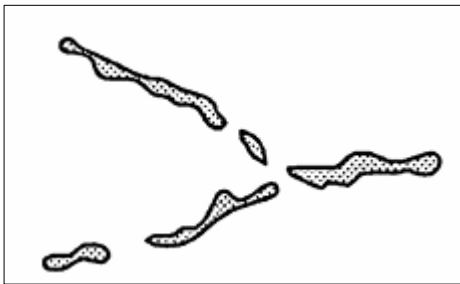
Proto je vyšší obsah síry v ingotu pro tváření tak nevhodný. V ocelích na odlitky je běžně požadováno množství síry nižší než 0,03 %, u těžších a vysoce jakostních odlitků to ale může být i pod 0,003 %. Síra dále zhoršuje svařitelnost, při vysokých rychlostech obrábění snižuje životnost nástroje a zvyšuje náchylnost k vodíkové křehkosti. [1], [3]

1.10.3 Nekovové vměstky v ocelích

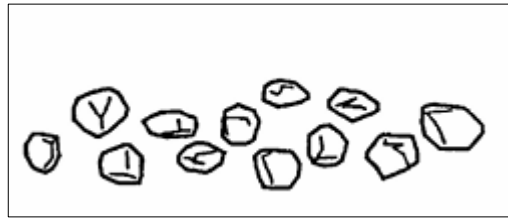
Síra obvykle pochází ze vsázky a nauhličovadla. Síra má vysokou afinitu k vápníku, hořčíku a kovům vzácných zemin. Je možné ji vyvázat i v poměru 1:1,7 na mangan. MnS má výrazně vyšší teplotu tavení než FeS a má již určitou pevnost při teplotě, kdy je FeS ještě kapalné a nijak nepřispívá k přenosu zatížení. MnS tím snižuje nebezpečí vzniku trhlin, zatímco FeS pouze oslabuje nosný průřez napětí.

To, na jaký prvek je síra navázána, má velký vliv na morfologii sulfidů, které při tuhnutí vznikají. Dále má na morfologii vliv množství síry a kyslíku při tuhnutí. Za předpokladu, že se v tavenině nenachází dostatek prvků s vysokou afinitou k síře, hrozí nebezpečí její segregace do mezidendritických prostor. Tam je její koncentrace výrazně zvýšena, což umožňuje reakci s prvky, které k ní mají nižší afinitu jako Mn nebo Fe. Dochází pak ke vzniku plochých rozvětvených vměstků s výrazně horším vlivem na houževnatost materiálu obr. 10. Pokud se vznikající sloučeniny vylučují jako tuhé fáze už v tavenině, vznikají jako hranaté

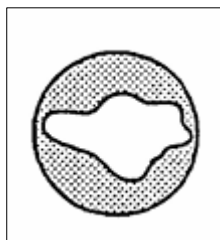
vměstky, které mají vyšší vrubový účinek obr. 11. Šenberger [1] uvádí jako vliv vzniku hranatého vměstku obsah uhlíku nad 0,4 % spojený s vyšším obsahem hliníku v oceli. Příznivější kulovité vměstky obr. 12 vznikají pod teplotou likvidu a jsou tvořeny prvky s vysokou afinitou k síře a ke kyslíku. [1], [3], [2]



Obrázek 10 MnS [3].

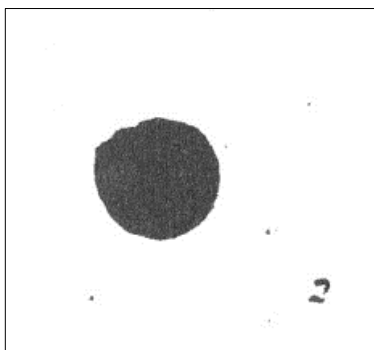


Obrázek 11 Hranaté částice MnS vznikající při vyšším obsahu C a Al [3].

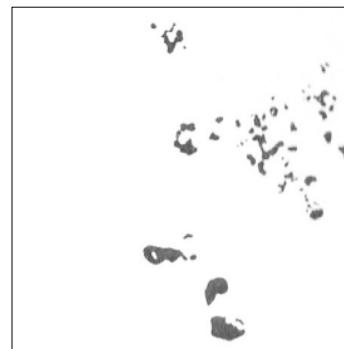


Obrázek. 12 Kulatý obal z CaS-MnS okolo hranaté částice [3].

V české literatuře [1] jsou kromě výše zmíněných vměstků rozlišovány ještě další 2 typy, a to vměstky I. a IV. typu. Vměstky I. typu na obr. 13 vznikají rozsáhlou reoxidací a jsou tvořeny slaběji dezoxidujícími prvky jako Si a Mn. Jejich vznik je podmíněn lokálním vyčerpáním rozpuštěného hliníku a dosahují rozměrů desítek až stovek mikrometrů. Vměstky IV. typu obr. 14 vznikají u ocelí s vysokým obsahem vápníku, lantanu a céru a mají významně negativní vliv na houževnatost oceli.



Obrázek 13 Vměstek I. typu 100x zvětšení [1].



Obrázek 14 Oxidický vměstek IV. typu 100x zvětšení [1].

Množství, velikost a tvar vměstků lze ovlivnit obsahem síry a kyslíku v tuhnoucí tavenině. Nejlepším opatřením, jak předcházet vzniku sulfidických vměstků a nízkotavitelných fází, je snížit obsah síry v tavenině na minimum. Toho je možné dosáhnout odsířením taveniny.

1.11 Odsíření taveniny a využití zásaditých strusek

Obsah síry v tavenině je možné snížit jejím navázáním, například na vápník, do zásadité strusky. Prachové částice vápna je možné dmýchat do taveniny, kde dochází k jejich vypařování, bublinky vápnicku pak reagují na povrchu se sírou a vyplouvají do strusky. Zvýšením aktivity síry v tavenině je možné dosáhnout lepších podmínek pro odsíření.

Toho dosahuje například uhlík nebo křemík. Naopak chrom, mangan a kyslík aktivitu síry snižují a je tedy vhodné odsiřovat taveninu až po dezoxidaci a přisadit zmíněné prvky do lázně teprve po odsíření. Kyslík dále limituje možnost odsíření lázně tak, že díky své obrovské afinitě k vápníku vytváří prioritně oxidy CaO, které již se sírou nereagují, a dokonce je schopný síru ze strusky navázanou na vápník CaS nahradit a uvolnit zpět do taveniny. [1], [3]

Kromě odsiřovací schopnosti zásaditých strusek mají obecně strusky i další využití. Dalšími účely strusky jsou oddělit tekutý kov od atmosféry nebo absorbovat nežádoucí prvky z taveniny. Struska kromě toho, že brání přechodu plynů do taveniny a nadměrné oxidaci, tepelně izoluje taveninu a snižuje tak náklady na tavení a udržování tekutého kovu.

Izolace taveniny, způsobená nižší tepelnou vodivostí a ztížením přestupu plynů do lázně, je zvláště významná u indukčních pecí, kde se struska nedostane na vysoké teploty má proto pouze krycí účinek. Na rozdíl od krycích, aktivní strusky, využívané například v elektrických obloukových pecích (EOP), dosahují dostatečných teplot, a kromě krycí funkce mají i funkci rafinační. Jsou totiž tekuté a reagují s taveninou. [1]

1.11.1 Klasifikace strusek

Podle chemického složení se strusky dělí na kyselé a zásadité, kde u kyselých strusek je hlavní složkou SiO₂ a u zásaditých strusek CaO. Oxid vápenatý bývá obvykle doprovázen Al₂O₃ nebo CaF₂, které snižují jeho vysokou teplotu tavení. Pro oceli je vhodné využívat strusky zásadité, protože umožňují odsíření a odfosfoření. Součástí oxidačních strusek bývá v určitém poměru i FeO, čím více ho je ve strusce obsaženo, tím vyšší má kyslík aktivitu v lázni. Struska může také obsahovat oxidy pecní vyzdívky a sloučeniny, které do ní byly z taveniny navázány. [1]

Obvykle při výrobě oceli není fosfor majoritním prvkem ve strusce a lze tedy bazicitu (zásaditost) strusky vyjádřit dle rov. (1.46), kde je v hmotnostních procentech zastoupen poměr zásaditého CaO a kyselého SiO₂. Přestože zásaditost strusek nepopisuje žádnou fyzikálně chemickou hodnotu, rozděluje strusky podle jejich charakteru a působení v systému do skupin. [1]

$$V = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (1.46)$$

Pro strusky s vyšším obsahem MgO a P₂O₅, využívané například při laboratorních experimentech, může být bazicita definována rovnicí (1.47), která dává do poměrů hmotnostních obsahů všechny zmíněné oxidy [3]. Šenberger [1] uvádí že: „*stupeň odsíření a odfosfoření kovu je určován kromě obsahu FeO ve strusce především koncentrací nejsilnějších zásaditých a kyselých oxidů.*“ Dále také, že je možné použít vztahy pro určení bazicity strusky k provozní kontrole struskového režimu.

$$B = \frac{\%CaO + 1,4 \cdot \%MgO}{\%SiO_2 + 0,84 \cdot \%P_2O_5} \quad (1.47)$$

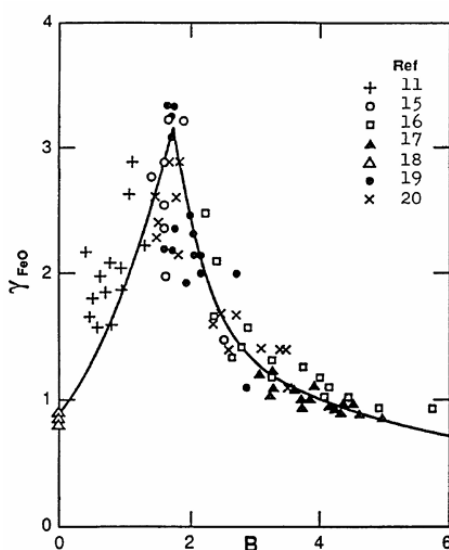
Vápník má v dezoxidované oceli možnost na sebe vázat síru a čím více ho ve strusce je (tzn. čím vyšší je bazicita strusky), tím vyššího rozdělovacího koeficientu $\frac{(\%S)}{[\%S]}$ struska dosahuje. MgO je do strusek přidáván, aby zabránil reakcím mezi struskou a magnezitovou výdusku kelímku. Odsiřovací strusky obvykle obsahují i určité množství jiných oxidů, které se ale na odsířování nepodílí. Bazicita tedy určuje, v jakém poměru je CaO oproti zbylým oxidům zastoupeno. S rostoucím množstvím CaO ve strusce roste i kapacita síry ve strusce a rozdělovací koeficient $\frac{(\%S)}{[\%S]}$, který indikuje schopnost strusky odstranit síru pryč z taveniny. [12]

1.11.2 Vliv bazicity strusek na odsíření

Turkdogan [3] vycházel ze sedmi různých zdrojů a stanovil závislost aktivitního koeficientu oxidu železnatého na bazicitě strusky, kde dle grafu na obr. 15 dochází k maximu kolem $B = 1,8$, následovaného rychlým poklesem se zvyšující se bazicitou. [3] I v redukčních struskách bývá určité množství FeO, cca 1 %. Vápník má ke kyslíku vyšší afinitu než k síře, pokud je tedy aktivita FeO ve strusce vyšší, což aktivitní koeficient γ_{FeO} dle rov. (1.48) přímo ovlivňuje, dochází k vázání vápníku na kyslík a zpětnému transportu síry a železa do taveniny. [1]

$$a_O = \gamma_{FeO} \cdot [\%O] \quad (1.48)$$

Mimo jiné aktivita FeO ve strusce také ovlivňuje množství použitého dezoxidujícího prvku a výsledné náklady tavby.



Obrázek 15 Vliv bazicity strusky na aktivitní koeficient FeO [3].

Přesun síry z taveniny do strusky je dán rovnicí (1.49). Z rovnice je patrné, že vysrážení rozpuštěné síry, která přijímá elektrony, probíhá souběžně s rozpouštěním kyslíku, který se elektronů zbavuje. Reakce z levé strany do pravé tedy nemůže probíhat, pokud je tavenina kyslíkem již nasycena, respektive čím více rozpuštěného kyslíku v tavenině je, tím rychleji probíhá reakce v opačném směru a neguje účinek odsíření.



Pro rov. (1.49) je rovnováha reprezentována kapacitou síry ve strusce k_{SO} vyjádřenou rov. (1.50). Při podělení celé rovnice (1.50) koncentrací kyslíku je patrné, že poměr koncentrací síry $\frac{(\%S)}{[\%S]}$ je nepřímo úměrný koncentraci rozpuštěného kyslíku $[\%O]$, z čehož vyplývá, že největší množství síry bude vyvázáno do strusky v případě, že $[\%O]$ bude co nejnižší.

$$k_{SO} = \frac{(\%S)}{[\%S]} \cdot [\%O] \quad (1.50)$$

Kde:

- $\frac{(\%S)}{[\%S]}$ je poměr koncentrací síry navázané ve strusce k síře rozpuštěné v tavenině;
- $[\%O]$ je koncentrace kyslíku v tavenině.

Kvůli nízkému obsahu kyslíku v tavenině i strusce při vakuovém zpracování je možné dosáhnout vysokého stupně odsíření. Jak je z rovnice (1.50) patrné kapacita síry ve strusce je nepřímo úměrná obsahu kyslíku v tavenině. Je také nutné zajistit míchání taveniny, například inertním plynem.

1.11.3 Odsíření uvnitř indukčních pecí

Indukční pece nejsou nejlepším agregátem pro odsíření a provádění rozsáhlých rafinačních procesů není z důvodu nízké teploty strusky ekonomické nebo do jisté míry vůbec možné. Obvykle bývá vhodnější tavit v těchto pecích materiál s již nízkým obsahem síry, pokud je ale nutné obsah síry snížit, je možné to udělat dmýcháním prachového vápna nebo přísadou vápníku ve formě SiCa nebo CaC do taveniny. Odsířením pomocí syntetických strusek v indukční peci se zabývají práce [13] a [26]. Lepší variantou ale je, pokud k odsíření může dojít v pánvové peci nebo např. v zařízení VD.

2 SLÉVÁRENSKÁ ZAŘÍZENÍ PRO ZPRACOVÁNÍ KOVU

Zařízení sekundární metalurgie umožňují některé procesy přesunout z hlavního tavicího agregátu (pece) do jiného zařízení a tím zvýšit jak celkovou produkci kovu, tak i kvalitu výsledného materiálu. Po tavení a zpracování v indukční nebo obloukové peci je tavenina přesunuta do některého ze zařízení sekundární metalurgie pro srážecí dezoxidaci, odsíření nebo modifikaci vměstků v oceli, případně další dohotovení taveniny. Zařízení sekundární metalurgie zpravidla neobsahují zbytky oxidační strusky ani vyzdívku nasáklou kyslíkem jako většina primárních agregátů, a tak v nich hrozí výrazně nižší nebezpečí zpětného přechodu kyslíku ze strusky nebo vyzdívky. [1]

Zařízení sekundární metalurgie se dělí na zařízení pracující za atmosférického tlaku a za vakua. Také je možné je dělit podle toho, zda v nich probíhá ohřev taveniny či nikoliv. Ohřev může být elektrický, nebo při průběhu exotermické reakce chemický, případně kombinovaný. [1]

2.1 Elektrické indukční pece (EIP)

Elektrické indukční pece jsou vhodným tavicím agregátem pro plynulou zásobu linek tekutým kovem. Dále umožňují ekonomickou výrobu korozivzdorných ocelí (a litin) s nízkým obsahem uhlíku. Díky výrazně nižším propalům než např. u elektrických obloukových pecí lze lépe využít některé legující prvky z vratu nebo korozivzdorného odpadu a tím snížit nutné množství přidávaných feroslitin. Umožňují tedy ekonomicky přetavovat vlastní vratný materiál a vyrábět litinu s kuličkovým grafitem (LKG) i slévárnám se zaměřením na výrobu oceli.

Rozdíl ve výhodnosti využití elektrické indukční pece oproti elektrické obloukové peci je o to větší, čím více legujících prvků se ve vsázce nachází. Nevýhodou jsou ale vyšší nároky na kvalitu vsázky, a to hlavně na její chemické složení a obsah nečistot, což ovlivní i samotnou cenu vsazovaného materiálu. [1] V indukčních pecích jsou zásadně omezeny rafinační možnosti tavby kvůli absenci aktivní strusky a vynechání oxidačního údobí materiálu.

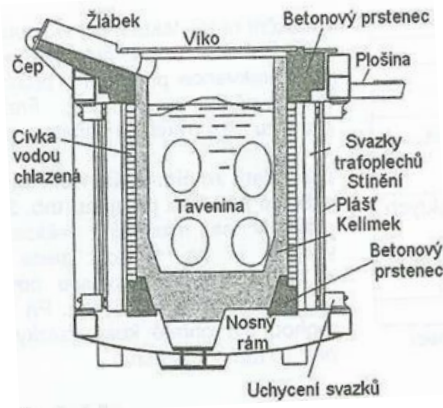
Z konstrukčního hlediska se dají pece rozdělit na kanálkové a kelímkové. V této práci jsou relevantní pouze kelímkové, jelikož předmětem je hlavně tavení a rafinace oceli. Kanálkové pece jsou skoro výhradně využívány jako pece udržovací pro neželezné kovy a litinu.

Kelímkové pece lze dále dělit na vysokofrekvenční, středofrekvenční a pece na síťovou frekvenci. Vysokofrekvenční pece jsou využívány v laboratořích a mají pouze malou tavicí kapacitu. Středofrekvenční pece mohou být udržovací i tavicí a díky svému tavicímu výkonu i operativnosti jsou nejvíce rozšířené. Pece na síťovou frekvenci mají některé výhody, jako lepší homogenizaci taveniny, operativně mohou ale být používány pouze pro udržování taveniny. S klesající frekvencí pece narůstá hloubka průniku magnetického pole, klesá ale intenzita pole, což je jev známý jako „skin efekt“. [1], [27]

Jak již bylo zmíněno, předmětem zájmu práce budou středofrekvenční pece, které obvykle pracují s frekvencí 200-250 Hz. Principem tavení kovu je vznik indukovaného proudu ve vsázce. Průchodem proudu induktorem (cívkou) vzniká silné elektromagnetické pole, které indukuje ve vsázce (vodiči) elektrický proud. Vsázce o konkrétním elektrickém odporu je tímto dodáváno teplo. Magnetickým polem indukované vířivé proudy pak zaručují teplotní a chemickou homogenizaci. [27]

Na obrázku 16 je uvedeno schéma indukční kelímkové pece. Plášť je tvořen z ocelového plechu a musí být důkladně odstíněn svazky trafo plechů od magnetického pole cívky, aby bylo zamezeno jeho ohřevu indukovanými proudy. Indukční cívka, vedená kolem celé výšky tavicí části kelímku, je zhotovena z měděné, vodou chlazené spirály. Víko pece plní funkci tepelné izolace a brání přístupu vzduchu k hladině taveniny. Je zhotoveno z ocelového plechu chráněného žáruvzdornou hmotou. Může také obsahovat odsávání pevných částic a kovových výparů. Cívka musí být kvůli hluku pevně upnuta radiálně transformátorovými plechy a axiálně

betonovými prstenci. Při vytváření střídavého magnetického pole by neupnutá cívka kmitala a vydávala hluk, který porušuje hygienické podmínky.

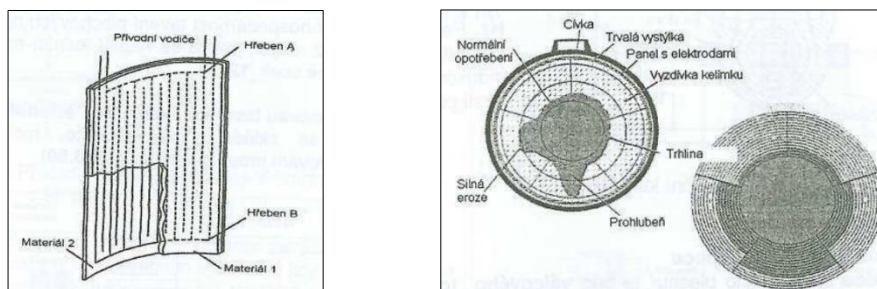


Obrázek 16 Schéma elektrické indukční kelímkové pece [27].

Kelímek na bázi kyselého SiO_2 nebo zásadité kombinace MgO a Al_2O_3 je zhotoven dusáním dle šablony a má tloušťku stěny 60 až 150 mm a tloušťku od dna 100 až 300 mm. Kyselé vyzdívkové materiály jsou levnější, zásadité jsou zase více inertní vůči tavenině a produkují ocel s vyšší houževnatostí. To je do jisté míry dáno možností využití strusek s vyšší bazicitou nebo dmýchání prachového vápna pro modifikaci vměstků, aniž by probíhala jejich reakce s kyselým kelímkem. Výhodná může být konstrukce širokého mělkého kelímku pro zvětšení rozhraní taveniny s atmosférou a usnadnění zavážení rozměrnějších kusů vsázky. [27], [1]

Kelímky se tradičně zhotovovali ze sypného ostříva upěchovaného podle šablony pneumatickým kladivem. V dnešní době se k pěchování využívá spíše robotické kladivové zařízení. Po přidání sintračního přídatku ve formě boraxu jsou kelímky žíhány na $750\text{ }^\circ\text{C}$ za atmosférického tlaku, což umožňuje vypařování vznikajících plynů. Vnější část kelímku zůstává nezesintrována a funguje jako bezpečnostní vrstva. Ta jednak umožňuje pohyb kelímku při teplotním a mechanickém působení, čímž snižuje napětí vznikající v kelímku, také ale zabraňuje šíření prasklin. [21]

Poškození výdusky kelímku a protečení kovu je závažná situace, která může vést k elektrickému spojení jednotlivých závitů a jejich protavení, způsobující explozivní vypaření proudící vody. Na obr. 17 a) je možné vidět síť elektrod využívanou k průběžnému mapování stavu výdusky a na obr. 17 b) je výstup ze senzorů pro snímání opotřebení kelímku. Díky tomuto řešení je možné výdusku odstavit preventivně a nespoléhat pouze na odhad.



Obrázek 17 a) elektrody měřící stav vyzdívky [27]; b) opotřebení kelímku [28].

2.2 Rozdělení vakuových elektrických indukčních pecí

Hlavní výhodou vakuových pecí je možnost natavení vsázky za inertní atmosféry nebo ve vakuu. Je tak zamezeno kontaminaci taveniny a zároveň je zvýšena intenzita redukční reakce

kyslíku s uhlíkem u hladiny. Díky působení indukčního pole dochází rovněž k promíchávání taveniny a absence atmosférického tlaku umožňuje reakci probíhat v mírně větší hloubce.

V podpovrchových vrstvách znemožňuje samovolný průběh reakce metalostatický tlak kovu, lze ale pro usnadnění odchodu oxidu uhelnatého po celé výšce kelímku využít rafinaci taveniny inertním plynem. Míchání taveniny během vakuování je tedy klíčové. Pro zintenzivnění míchání taveniny u větších indukčních pecí bývá využíváno míchání taveniny pomocí další indukční cívky. Winkler [21] uvádí jako preferovanou cívku s 1fázovým napětím a klade důraz na naklonění kelímku s taveninou, které má zaručit lepší míchání a nižší přehřívání taveniny.

Vakuové indukční pece se rozdělují do tří typů, a to na pece s tavením, metalurgickým zpracováním i odléváním ve vakuové indukční komoře – **VIM**; pece s tavením při atmosférickém tlaku nebo vakuu s metalurgickým zpracováním ve vakuu a odléváním v otevřené atmosféře **VCAP** a pece pro natavení připraveného ingotu ve vakuu a odlití používané při lití slitin s vysokými nároky na kvalitu do skořepin **VPIC**.

Speciálním typem pecí **VIM** jsou pece s technologií Skull melting – ISM obr. 18, ve kterých je možné tavit v měděném, vodou chlazeném kelímku při nízkých frekvencích titanové slitiny. Individuální podkapitoly každé z podskupin pecí jsou zařazeny po obecné teorii vakuových pecí [29].



Obrázek 18 Dvoukomorová indukční pec firmy Consarc na Skull melting [30].

Odlévání ve vakuu, přímo v komoře pece, zamezuje reoxidaci při přelévání taveniny atmosférou. Pokud by byl ingot, případně odlitek, odléván do kovové formy, mělo by ono přelévání největší vliv na výskyt oxidických vměstků. Lití v takovém případě probíhá přes hubičku [21]. Při odlévání ocelových odlitků a ingotů, ale většinou nejsou tak přísné nároky na kvalitu kovu, aby bylo toto opatření vyžadováno. S výhodou jsou proto využívány pece typu **VCAP**, které jsou operativnější a levnější, protože nemají vakuovou komoru.

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.6 Uhlíkový var, snížením parciálního tlaku nasycených par CO v tavenině lze zvýšit afinitu uhlíkové reakce a po metalurgickém zpracování ve vakuu zajistit výrazně nižší množství zbytkového kyslíku, případně uhlíku, v tavenině. Na obr. 19 je graf se závislostí afinity uhlíku ke kyslíku na parciálním tlaku nasycených par. Na ose Y je změna standardní Gibbsovi energie a na ose X je teplota taveniny, při níž reakce probíhá. Čím níže přímka s reakcí za dané teploty je, tím větší je pravděpodobnost k průběhu této reakce.

Změna standardní Gibbsovi energie reakce $2C + O_2 = 2CO$ jako jediná s rostoucí teplotou klesá a za teplot ocelářských pochodů bude při dostatečně nízkém tlaku redukovat i ty nejstabilnější oxidy. Charakter této reakce je s výhodou využíván k vyčištění taveniny od většiny oxidických vměstků a zároveň získání nízkého množství v tavenině rozpuštěných plynů.

Možnost snížení tlaku je pro zaručení oxidické čistoty taveniny korozivzdorných ocelí a ocelí s nízkým obsahem uhlíku o to důležitější, protože nízká koncentrace uhlíku uhlíkový var neumožňuje a bez snížení parciálního tlaku CO v tavenině je znatelné vyčištění taveniny redukcí vměstků nepravděpodobné.

a 5 - 30 t kovu pro pece s formou na elektrodu (ingot). Pece s odklopným víkem VCAP relevantní pro metalurgii oceli nabízí s kapacitou 50 kg až 20 t. Zato Polský výrobce SECO/Warwick má na stránkách uvedeny informace o pecích typu VPIC v rozsahu 25-200 kg, dále nabízí pece VIM a ISM s parametry na požádání. Čínské IKS nabízí pece v rozsahu 50-800 kg. [34], [29], [35], [36], [37]

Frekvence vakuových pecí se pohybují od 60 do 4000 Hz, větší frekvence jsou u menších pecí a naopak. Výkony se pohybují kolem 300-500 kW/t. Natavení je většinou dosaženo do dvou hodin, celková doba i s metalurgickými reakcemi může zabrat i 4-6 hodin [21]. Pec je vhodné provozovat v jednom ze tří režimů:

1. Zpracování kvalitní panenské vsázky s nízkým obsahem P, S, O a N pro nejnáročnější odlitky – fosfor a síru lze jen stěží odstranit a odstraňovat kyslík s dusíkem je neekonomické;
2. Zpracování vratu zbaveného rzi, oleje, mastnoty a formovacího materiálu;
3. Nalítí již v jiném zařízení natavené taveniny pro metalurgické zpracování ve vakuu kvůli hlubokému snížení obsahu kyslíku v tavenině a vyčištění taveniny od oxidických vměstků, případně snížení koncentrace uhlíku.

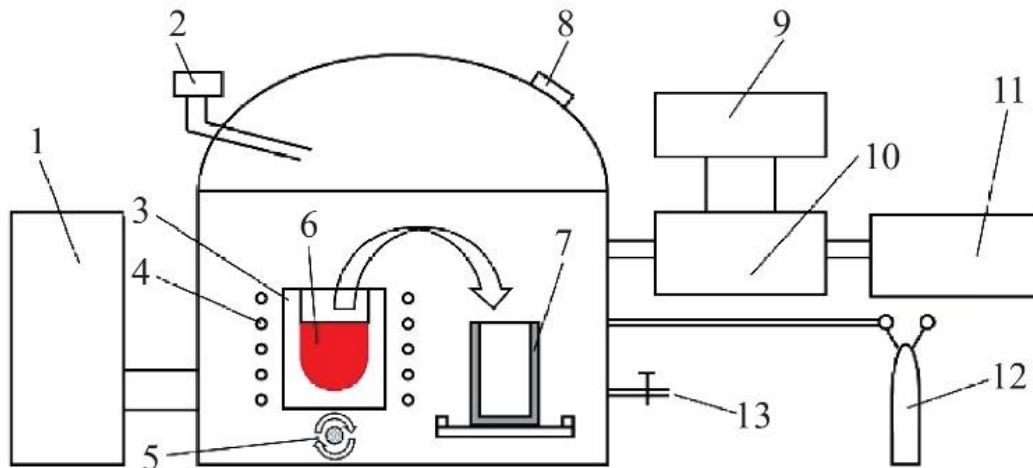
Mezi hlavní výhody třetího bodu patří zvýšení rychlosti vakuového zpracování. Méně kvalitní vsázka může být rafinována oxidačními pochody a reakcí se struskou v jiném zařízení. Nedochází tak ke kontaminaci vyzdívky kelímku vakuové indukční pece. [21]

Nejčastěji jsou využívány kelímky pro vakuové indukční pece na bázi Al_2O_3 , MgO, případně jejich kombinace (spinelu). Dále existují kelímky na bázi Y_2O_3 , ZrO_2 využívané pro reaktivní taveniny s vysokým obsahem Cr, nebo niklové sloučeniny, pro něž je kelímek velmi stabilní. Jako poslední jsou uvedeny grafitové kelímky vhodné pro tavení mědi a uranu. Kelímky na bázi CaO se i přes jeho výbornou tepelnou odolnost a stabilitu neosvědčily kvůli své hygroskopičnosti. Ty na bázi yttria a zirkonu jsou používány velice zřídka kvůli svým enormním cenám. [21], [38]

Mezi produkty vakuových indukčních pecí patří turbíny, elektrody pro elektrostruskové přetavování (ESR) a obloukové přetavování za vakua (VAR). Dále jsou vakuové indukční pece vhodné pro odlévání odlitků z niklových slitin, ingotů vysokopevnostních výkovků a korozivzdorných částí atomových reaktorů. [21]

2.2.1 Vakuová indukční pec s vakuovanou komorou – VIM

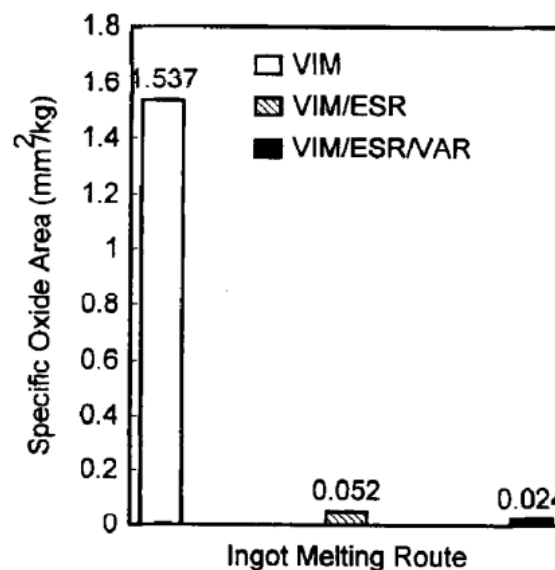
VIM je pec využívaná pro slitiny s nejvyššími nároky na tavení a metalurgické zpracování. Tlak v peci může běžně dosáhnout hodnoty 10 Pa a odlévání ingotu případně odlitku probíhá bez přerušování vakua. Consarc [34] uvádí dokonce hodnoty vakua v jejich třístupňovém systému až 0,1 Pa. Pec na obr. 20 je vhodná například pro výrobu odlitků a ingotů kobaltových a niklových slitin, umožňuje ale tavení a zpracování širokého spektra materiálů s prvotřídní oxidickou čistotou. Častým využitím pece může být výroba elektrod pro elektrostruskové přetavování (ESR) a vakuové elektrické obloukové přetavení (VAR). [1], [21]



Obrázek 20: Schéma vakuové indukční pece VIM [38].

Kde: 1) vysokofrekvenční zdroj energie; 2) otvor pro vsázení přísad; 3) kelímek; 4) indukční cívka; 5) rotační naklápěcí zařízení; 6) tavenina; 7) kokila (forma); 8) sklíčko; 9) tlakoměr; 10) difuzní pumpa; 11) mechanická pumpa; 12) zásobník argonu; 13) plynový ventil.

Vakuová indukční pec je hojně využívána v letectví. Lopatky z leteckých motorů jsou extrémně citlivé na oxidickou čistotu odlitku, a hlavně velikost vměstků, jelikož právě ty iniciují vznik únavových trhlin a poškození lopatky. S rostoucím zatížením lopatek klesá maximální povolená velikost vmětku. Pro motory nejpokročilejších letadel je nutné využít k výrobě ingotu nebo odlitku i dodatečné přetavení pomocí ESR, VAR, nebo obou zmíněných. [39]

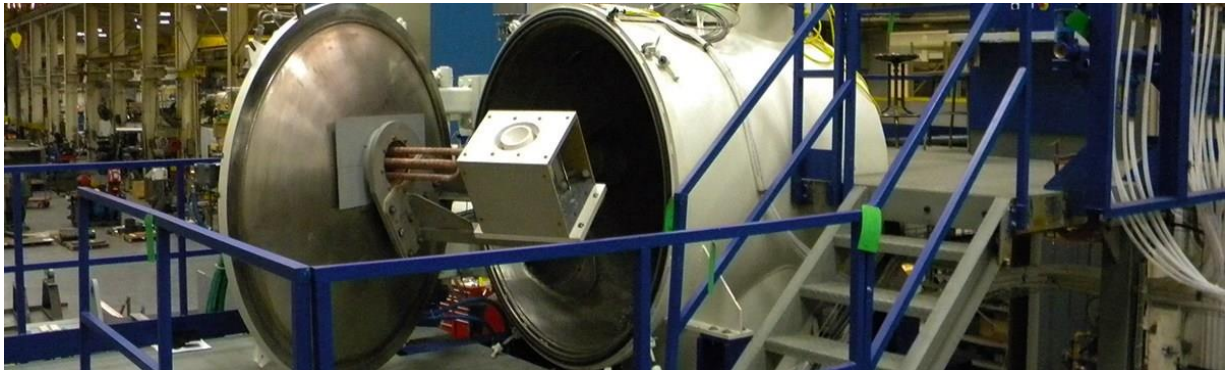


Obrázek 21 Porovnání oxidické čistoty IN718 podle provedeního zpracování [39].

Na knoflíkovém testu obr. 21, což je metoda vyhodnocení mikročistoty slitin pro nejnáročnější využití, lze vidět výrazně lepší výsledky při využití ESR, případně ESR a VAR společně oproti přípravě materiálu odlitku pouze pomocí vakuování metodou VIM. Vytvořený ingot je plasmovým dělem nataven a po opětovném ztuhnutí se vytvoří nekovové vměstky, které byly dříve přítomné v ingotu. Na povrchu vzorku v tepelné ose vytvoří vměstky shluk, tzv. knoflík, jehož plocha je následně měřena a vynesena do grafu. Zatímco pomocí ESR je zlepšena oxidická a sulfidická čistota a v ingotu je zamezen vznik segregací, VAR je vhodný zejména pro odstranění rozpuštěných plynů z ingotu. [39]

2.2.2 Vakuová pec pro odlévání do skořepin VPIC

Jedná se o pece obr. 22, ve kterých neprobíhá žádné metalurgické zpracování taveniny, pouze natavení a odlití jedné skořepiny za konstantního vakua. Lze tak dosáhnout vysoké kvality odlitků převážně niklových slitin se zaručenou oxidickou čistotou od externího výrobce ingotu.



Obrázek 22 Vertikální vakuová indukční pec pro odlévání do skořepin firmy Consarc [40].

Pec je vhodná pro odlévání odlitků s rovnoosou strukturou zrn a při rozšíření výbavy je vhodná i pro výrobu single crystal odlitků. Jelikož v peci neprobíhají žádné metalurgické procesy a odlévání probíhá ve vakuu, je pro problematiku této diplomové práce nevýznamná. [40], [1]

2.2.3 Pec s vakuovým víkem – VCAP

Pec s vakuovým víkem na obr. 23 umožňuje tavení vsázky v otevřené atmosféře i za vakua. Zprostředkovává metalurgické zpracování taveniny za vakua, za účelem odstranění oxidických vměstků, rozpuštěných plynů nebo uhlíku ve větší míře než obyčejná indukční pec. K odpichu a přelévání taveniny pak dochází v otevřené atmosféře, pro omezení míry reoxidace při přelévání taveniny je možné ofoukávat proud taveniny inertním plynem.

Pece tohoto typu jsou flexibilní a umožňují snadné přelití kovu do pánve, navíc se jedná o levnější variantu oproti pecím s vakuovou komorou VIM, a jsou na ocelové odlitky a ingoty více než dostatečné. Co se týče nabízených velikostí pecí, pohybují se mezi 50 kg až 20 t. Jedna z nezanedbatelných výhod tavení při otevřené atmosféře je, že při vypařování nečistot s nízkou teplotou varu nedochází k usazování povlaků Pb, Cd, Bi nebo Zn na vrchní části pece. [41]



Obrázek 23 Pec s vakuovým víkem [41].

Pec tohoto typu od firmy Consarc s kapacitou 80 kg je dlouhodobě provozována na VUT v Brně a je vhodná pro:

- uhlíkové oceli, včetně značek se zvýšeným křemíkem;
- nízko, středně i vysocelegované oceli a slitiny železa;
- korozivzdorné oceli;

- niklové slitiny;
- kobaltové slitiny.

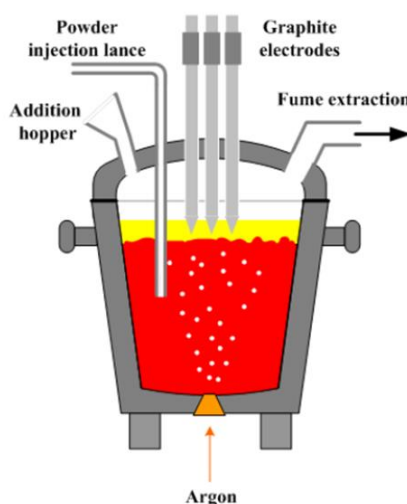
Výrobce uvedené dosahované parametry oproti obyčejnému indukčnímu tavení jsou: snížení vodíku i dusíku alespoň o 70 %, snížení kyslíku minimálně o 50 % a oduhličení o více než 50 % [42]. Záděra [19] uvádí, dle praktických zkušeností s využíváním vakuové pece na VUT v Brně, že „*snížením parciálního tlaku CO v atmosféře, nad hladinou nebo v bublinách uvnitř taveniny je možné zvýšit afinitu uhlíku ke kyslíku až na takovou míru, že se uhlík stává prvkem schopným redukovat oxidy chromu, křemíku nebo dokonce i hliníku.*“ [19] Jako významný fakt také uvádí, že produkt ve formě CO je v tavenině nerozpustný a odchází tedy ze soustavy ve formě plynu. Tavenina tak není kontaminována jako v případě výskytu oxidických vměstků.

Při odlévání menších objemů taveniny z pánve nebo z pece do formy se s výhodou využívá předeřáté mezipánve se sifonem, která zachytí strusku z povrchu taveniny, omezí interakci taveniny s atmosférou a sníží výšku, ze které dochází k volnému pádu proudu taveniny na nálevku formy. [21]

2.3 Pánvová pec

Využití pánvové pece spočívá v přesunutí redukční fáze a fáze dohotovení mimo tavící agregát, kterým je ve slévárnách oceli převážně EOP. Kelímek pánvové pece bývá vyzděn materiálem na bázi Al_2O_3 a MgO a umožňuje lepší dezoxidaci a odsíření než oblouková pec. Jelikož v pánvové peci neprobíhá oxidační fáze, není její vyzdívka nasycena kyslíkem, a i zbytky oxidační strusky jsou v ní minimální. Díky tomu je umožněna podstatně lepší dezoxidace, po které nepřečází kyslík jednoduše zpět do taveniny a je tak dosaženo i výrazně lepšího odsíření. [25]

Součástí pánvové pece bývá, kromě elektrod pro přehřev taveniny a šoupátkového ventilu umožňující lití taveniny spodem, i porézní tvárnice pro dmýchání argonu, zaručující homogenizaci a odplynění taveniny [1]. Na obr. 24 je schéma pánvové pece, která umožňuje kromě výše zmíněných procesů i dezoxidaci a modifikaci vměstků v tavenině plněným drátem a odstranění plynů vznikajících v komoře pánvové pece. [25]



Obrázek 24 Schéma pánvové pece [25].

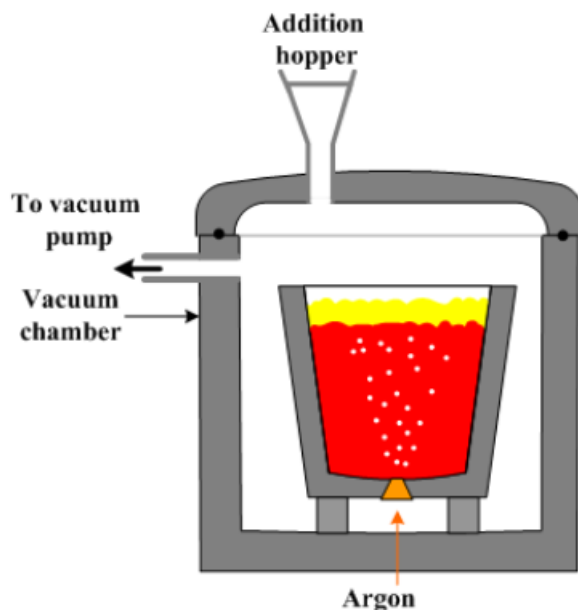
Čech [14] uvádí, že zavedením dmýchání argonu (AP) při zpracování došlo na statisticky významném množství taveb k úsporám při broušení a apretaci o 9 %, úspoře času při zpracování taveniny o 11 % a snížení množství vad o 7 %. Při současném vakuování taveniny byly pozorovány ještě znatelně vyšší benefity dmýchání argonu. Přestože bylo vakuování dosaženo na jednotce VD, podmínky ve vakuové indukční peci jsou podobné.

Dále uvádí, že přenesení redukční fáze z elektrické obloukové pece (EOP) do pánvové pece vedlo k výrazným snížením obsahu kyslíku a síry v tavenině a zhruba dvojnásobnému zvýšení nárazových prací finálního odlitku. Kromě využití zásadité rafinační strusky dochází v pánvové peci také k injektáži vápníkem plněného profilu k odsíření, snížení koncentrace kyslíku a modifikaci vměstků. Pozorování byla prováděna na statisticky významném množství taveb oceli G17CrMoV510. Úplně nejlepších hodnot tažnosti a nárazové práce bylo dosaženo při zpracování v pánvové peci za vakua (proces VD). [14]

U odsíření pomocí syntetických strusek se při dmýchání argonu výrazně zvyšuje velikost rozhraní strusky a kovu, a tím se i zlepšují podmínky pro odsíření. V českých slévárnách bylo možné dosáhnout obsahu síry pod 0,005 % při používání syntetických strusek na zásaditých pánvích. [1]

2.4 Proces VD (Vacuum degassing)

Využití vakua v pánvi umožňuje průběh metalurgických pochodů vyšší míry a zajišťuje snížení obsaženého kyslíku na nižší hodnoty, a zároveň i lepší odplynění a odsíření než pouze zpracování v pánvi nebo pánvové peci. Obvykle jsou do taveniny přidány strusky s vysokou sulfidickou kapacitou, které umožňují dosažení významného odsíření taveniny ve vhodných podmínkách nízkého obsahu kyslíku v tavenině a nízkého obsahu FeO ve strusce. Schéma procesu VD je na obr. 25. [25]



Obrázek 25 schéma procesu VD [25].

V tabulce 2 je patrné, že u několika parametrů dochází k výraznému zlepšení oproti původním hodnotám před vykonáním procesu VD. Data mají pouze demonstrativní účel možnosti vlivu VD procesu a byla Šenbergerem [1] posbírána z dat několika českých oceláren.

Tabulka 2: Parametry procesu VD dle [1]

	ΔS [ppm]	ΔH [ppm]	ΔN [ppm]	ΔO [ppm]	ΔT [°C]
VD	-70 až -90 %	-60 %	- 50 %	- 50 %	- 50 °C ¹

Dmýcháním inertního plynu přes keramickou porézní tvárnici ve dně je dosahováno výrazného zlepšení chemické a teplotní homogenity kovu v pánvi. Do bublin s nízkým parciální tlakem

¹ Změna teploty do velké míry závisí na velikosti pánve.

vodíku a dusíku difundují přes mezifázové rozhraní tyto v kovu rozpuštěné plyny a reagují tak na vychýlení z termodynamické rovnováhy. Jak bublina pomalu vyplouvá k hladině, tak s sebou unáší vyloučené plyny, které odchází z taveniny do atmosféry, případně jsou odsáty vakuovou pumpou.

Rychlost vyplouvání bubliny roste se zvyšováním její velikosti podle Stokesova zákona rov. (1.25). Pro co nejlepší odplynění je tedy nutné zajistit co nejvíce malých bublin, tím dosáhneme nejen pomalejšího vyplouvání, ale i významně většího měrného povrchu, kde může k reakci docházet viz. kapitola 1.5 Mechanismus odplynění.

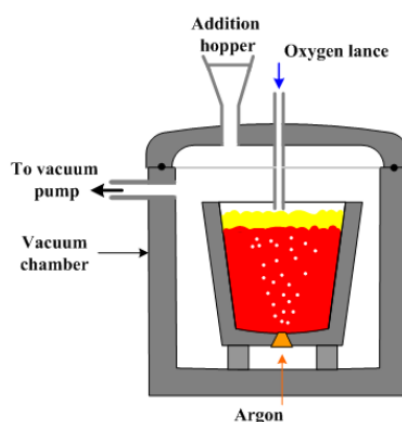
Balcar [14] uvádí, že využitím pánvové pece a odplynění ve vakuu VD s kapacitou 22 t byli schopni při měření 1800 taveb snížit průměrný obsah kyslíku v oceli z 88 ppm na EOP na 20 ppm. Podle předložených dat je patrné, že po ustálení procesu se zvyšující se dobou provozu konvergovala průměrná aktivita kyslíku spíše k 15 ppm. Zato aktivita síry klesla u 20 000 měření od každé z technologií EOP a EOP/LF/VD z průměrné hodnoty 106 ppm na 18 ppm.

Hodnoty rozptylů u předložených měření se pohybují mezi 25 a 50 % z průměrné naměřené hodnoty, jelikož ale byly do měření zahrnuty různé značky oceli o rozdílném uhlíkovém ekvivalentu a obsahu legujících prvků, nelze vnímat vyšší variabilitu procesu jako negativní znak. V práci [43] autorka dosahuje obsahu kyslíku v tavenině 20 ppm, a to pomocí procesu VD na oceli tavené v EOP a zpracované v pánvi při použití vakuování po zhruba 20 minut.

2.5 Proces VOD (Vacuum oxygen decarburization)

Proces VOD je zmíněn jako alternativa procesu VD pro vysokolegované korozivzdorné oceli. Oproti procesu VD je do taveniny dmýchán plynný kyslík, díky němuž je sníženo množství uhlíku v tavenině. Výhodný je zejména pro vysokolegované korozivzdorné oceli, jelikož umožňuje, kromě metalurgického zpracování, dosažení velice nízkého množství rozpuštěného uhlíku v tavenině. Původní obsah uhlíku je 0,2-0,4 %. Tavenina je při dmýchání argonu a kyslíku vakuována na 2-4 kPa, dokud průběh uhlíkové reakce nezačne zpomalovat, obvykle při 0,04-0,1 % C.

Poté je prováděn proces VCD (vacuum carbon deoxidation) kdy je dmýchán pouze argon a snížením tlaku na cca 100 Pa je umožněna dezoxidace taveniny uhlíkem. V redukčním období je pak možné provést dodatečnou srážecí dezoxidaci taveniny a odsíření případně i dolegování taveniny. Výsledná tavenina má o 70 % nižší obsah dusíku a vodíku a koncentraci uhlíku nižší než 0,03 %. Zároveň dochází k pouze minimálním propalům chromu (<5 %) [1], [44]. Na obr. 26 je schéma procesu VOD.



Obrázek 26 schéma procesu VOD [25].

Dmýcháním čistého argonu je možné z lázně odstranit rozpuštěný vodík, znatelně rychleji však odchází vodík z taveniny při dmýchání argonu společně s kyslíkem, kdy mimo jiné dochází

k reakci rozpuštěného vodíku s plynným kyslíkem za vzniku vodní páry dle rovnice (2.2). Vodní pára, vzniklá v bublinách argonu a kyslíku, je pak odvedena z lázně společně s argonem. [3]



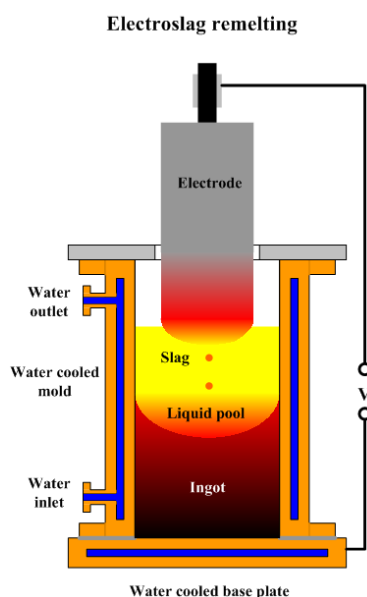
Průběh uvedené reakce je významně rychlejší než průběh následujících dvou reakcí (2.3) a (2.4) dopravujících vodík do bublin samotného argonu. [3]²



V průběhu času je snižováno množství přiváděného kyslíku, až dokud není dmýchán pouze argon. Kyslík, případně i uhlík, je pak z taveniny odstraněn pomocí uhlíkového varu. [1]

2.6 Elektrostruskové přetavování – ESR

Elektrostruskové přetavování na obr. 27 je energeticky náročný proces, při kterém je elektroda, obvykle ingot o určité velikosti a daném průměru, postupně natavována rozžhavenou struskou, skrz kterou stékají kapičky kovu a interagují s ní. Kapička kovu je po protečení struskou rychle ochlazená v měděné, vodou chlazené formě ve spodní části zařízení. Vodivá struska je proudem zahřívána na dostatečné teploty, aby mohla odtavovat patu ingotu, zatímco elektroda postupně klesá. Struska, obvykle na bázi CaF_2 - CaO - Al_2O_3 , má vysokou sulfidickou kapacitu, viz. rovnice (1.50), a kromě zachytávání nekovových vměstků také taveninu odsiřuje a může snižovat množství obsaženého kyslíku. [45], [46]



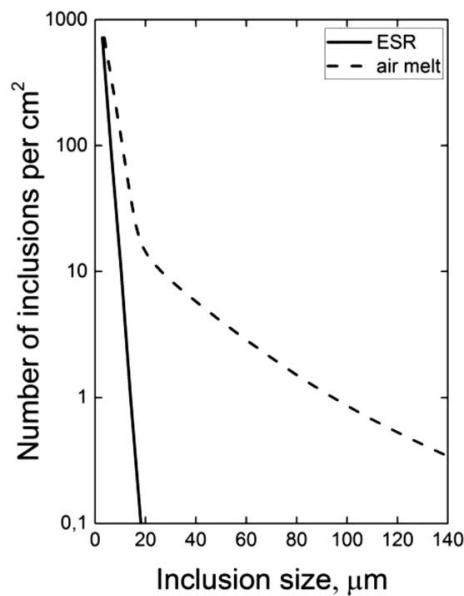
Obrázek 27 Schéma elektrostruskového přetavování [45].

Velice rychlé chlazení kapek ve spodní části formy poté vede k vysoké homogenitě odlitku s minimální segregací a usměrněnému tuhnutí jemnozrnné struktury bez staženin a bublin i u tlustostěnných odlitků a ingotů. Vměstky vzniklé v přetaveném ingotu jsou pak malé a homogenně rozprostřené v objemu ingotu. Ingoty přetavené procesem ESR je například možné využít jako polotovary pro tváření turbínových hřídelí v energetickém průmyslu, ingoty

² Tyto informace uvádí Turkdogan na straně 93.

nástrojových ocelí nejvyšší kvality nebo ocelí pro výrobu kovových forem. Prováděním elektrostruskového přetavování za vakua nebo v ochranné atmosféře inertního plynu je možná rafinace niklových a titanových ingotů. [45], [46]

Arh [46] uvádí spotřebu elektrické energie mezi 1000–1500 kWh/tunu. Kvalita povrchu výsledného ingotu závisí na viskozitě strusky, kdy tekutější strusky zaručují lepší povrch a viskóznější strusky obalují ingot širší povrchovou vrstvou a produkují horší povrchovou kvalitu ingotu. Vysoký obsah CaF_2 zapříčiňuje spíše viskóznější strusku a MgO a SiO_2 přispívají k tekutosti strusky. Při elektrostruskovém zpracování se většina vměstků roztaví a poté při tuhnutí vznikne více vměstků menší velikosti, které nejsou pro mechanické vlastnosti materiálu tak škodlivé. Graf popisující rozdíl velikosti vměstků v ingotu přetaveného pomocí ESR od velikosti vměstků obyčejného ingotu je na obr. 28.



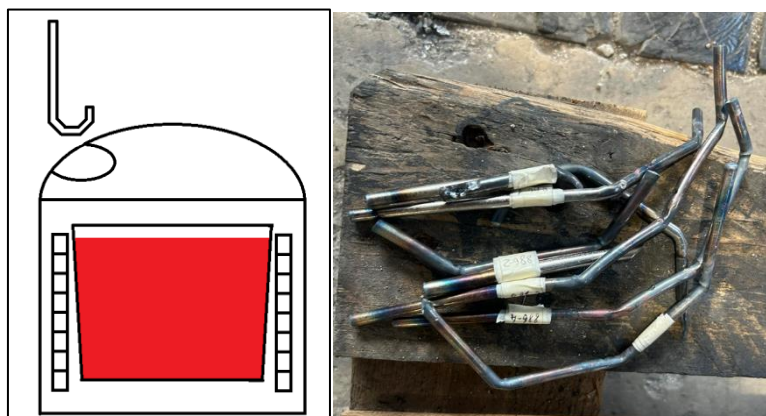
Obrázek 28 Vliv elektrostruskového přetavení na velikost vměstků [46].

Vměstky, u kterých k rozpuštění nedojde, jsou zachyceny ve strusce. Chemické složení strusky ovlivňuje chemické složení malých vměstků, které ve strusce následně vznikají, kdy u komplexnějších, několika-komponentních strusek vznikají převážně vměstky typu $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ a u strusek obsahujících pouze $\text{CaF-Al}_2\text{O}_3$ vznikají vměstky typu Al_2O_3 . [46]

3 METODIKA EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI PRÁCE

Cílem experimentu bylo ověřit dosažitelnou mikročistotu ingotu z taveniny, metalurgicky zpracované ve vakuové indukční peci typu VCAP. Odlévány byly tři tavby podobného chemického složení s rozdílným množstvím obsaženého kyslíku a jinou oxidickou čistotou jejich vsázek. Dílčím cílem bylo monitorovat kvalitu taveniny v průběhu metalurgického zpracování.

Odběrem taveniny do zahnutých skleněných trubiček dle obr. 29 a) bylo zamezeno interakci taveniny s atmosférou při odběru vzorků. Z vzorků obr. 29 b) byly následně stanoveny obsahy kyslíku, dusíku a uhlíku v průběhu zpracování taveniny a po dezoxidaci v pánvi. Průkazná a reprezentativní hodnota oxidické mikročistoty ve finálním ingotu byla zjištěna až po rozkování ingotů a po provedení analýzy externě firmou Žďas a.s. podle normy DIN 50 602.



Obrázek 29 a) schéma odběru vzorku b) vzhled odebraných vzorků.

Součástí experimentální části práce bylo navržení základního postupu výroby ingotů pomocí přetavby vratného materiálu ve vakuové indukční peci VCAP ve fakultní slévárně VUT.

3.1 Návrh a příprava formy

3.1.1 Návrh ingotu a nálitku

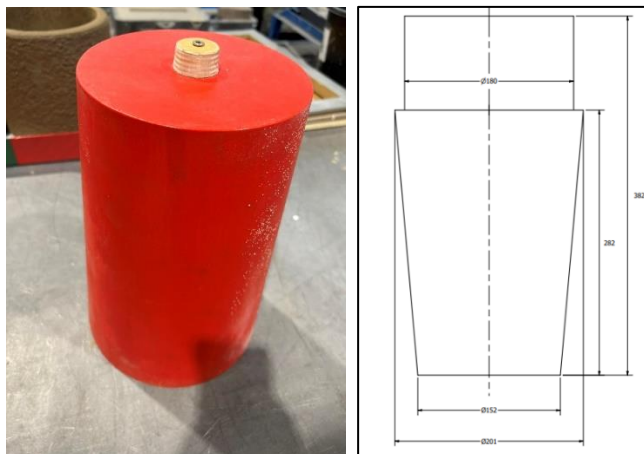
Dle poznatků z práce Jakubčíkové [47], pro dosažení usměrněného tuhnutí ingotu v kokile s minimálním množstvím vnitřních ředin, byl pro ingot vybrán poměr výšky k průměru H/D 1,4 a úkos 5° . Předpoklad byl takový, že jestli je geometrie ingotu vhodná pro zaručení usměrněného tuhnutí v kovové formě, tak by měla být schopná zaručit i usměrněné tuhnutí pomaleji tuhnoucího ingotu v pískové formě. Pomalejší tuhnutí ingotu v pískové formě je pro účely experimentu dostatečné, jelikož rychlost ochlazování kovu ani interakce formovací směsi s povrchovou vrstvou ingotu nebude mít velký vliv na výslednou oxidickou čistotu v objemu ingotu.

Z důvodu omezení pece při vakuování lze natavit pouze kolem 80 kg vsázky, z čehož zhruba 55 kg bylo v ingotu, 20 kg v nálitku a na cca 5 kg byla vypočtena vtoková soustava. U každé tavby bylo o zhruba 1,5-3 kg vsázky navíc, kvůli pokrytí ztrát při odebírání vzorků a přelévání taveniny. V tabulce 3 jsou parametry ingotu a nálitku. Nálitek byl zvolen exotermický o průměru 180 mm s výškou 100 mm. Celkové využití tekutého kovu μ pro tento zkušební ingot je 0,688, tedy 68,8 %.

Tabulka 3 Parametry modelu.

Součást	H/D	H [mm]	D [mm]	d [mm]	Úkos [°]	V [dm ³]	m [kg]
Ingot	1,4	282	201	152	5	6,96	54,65
nálitek	-	100	180	-	-	2,55	20,00

Na obr. 30 a) je ilustrativní fotka modelu ingotu a b) zakótovaný model ingotu i s uvažovaným exotermickým nálitkem.



Obrázek 30 a) model ingotu; b) výkres modelu ingotu s nálitkem.

3.1.2 Ověření objemové dostatečnosti a modulu nálitku

Dle práce Jakubce [48], který čerpal primárně z Čady [49] byl vypočítán minimální objem nálitku a ověřen jeho tepelný modul. Dosazením do rovnice (3.1) vychází nutný objem nálitku 696 cm³, zvolený nálítka je tedy co se týče objemu dostatečný, a to dokonce s 3,6násobnou bezpečností.

$$V_n = V_0 \cdot \frac{\beta \cdot x}{1 - \beta \cdot x} \quad [cm^3] \quad (3.1)$$

Kde:

- V_0 je objem odlitku [m³];
- β je součinitel stahování daného kovu [-], pro ocel s 0,35 % C roven 0,03;
- x je koeficient nehospodárnosti nálitku [-], (pro exotermický nálítka roven 3).

Modul odlitku byl spočítán dle rov. (3.2) jako 3,68 cm.

$$M_0 = \frac{V_0}{S_0} \quad (3.2)$$

Kde:

- V_0 je objem odlitku [m³];
- S_0 je povrch ochlazované části odlitku [m²].

Z katalogu faprosid.com byl vybrán exotermický nálítka MX8 s teplotním modulem 4,7 cm, tak aby byl modul nálitku vůči modulu odlitku dostatečný. Pro zaručení vytažení tepelného uzlu do nálitku by měl být modul odlitku podle podmínky rov. (3.3) alespoň o 20 % vyšší.

$$M_n = 1,2 \cdot M_0 \quad (3.3)$$

Poměr mezi $M_n:M_o = 1,28$, podmínku tedy splňuje. Po odlití byl náletek zasypán exotermickým zásypem, aby bylo zamezeno odvodu tepla z hladiny nálitku sáláním. Vybraný exotermický náletek měl na výšku 200 mm, což je dvojnásobek výšky kovu v nálitku, a tak byl rozpůlen.

3.1.3 Příprava formovací směsi

Jako formovací směs byl využit křemenný písek pojený anorganickou ST směsí geopol. Písková forma byla v místech styku s kovem opatřena dvěma vrstvami žáruvzdorného nátěru na bázi korundu a celá vtoková soustava včetně licího kúlu byla z šamotu, čímž byla omezena míra průběhu reakcí kovu s formovací směsí. Vhodnější způsob, jak zabránit reoxidaci, by bylo odlévání taveniny ve vakuu do kovové formy.

Forma měla dvě dělicí roviny pro usnadnění natření formy a navedení vtokové soustavy. Každá z dělicích rovin procházela jedním čelem ingotu. V okolí ingotu a vtokové soustavy byla dělicí rovina zalepena tmelem pro zabránění vniku kovu do dělicí roviny, což se později ukázalo jako správné rozhodnutí.

3.2 Příprava vsázky

Společností Žďas a.s. byl poskytnut k přetavení na vakuové indukční peci ocelový odpad, materiál zpracovaný pomocí zařízení VD a materiál kvality ESR. Materiály třídy VD a ESR měly konkrétní chemické složení středně legované oceli s obsahem uhlíku 0,40 %. Šarže byly naděleny a naváženy na hodnoty 64,7 kg ocelového odpadu a 14,2 kg vratného materiálu VD (celkem 78,9 kg) pro první tavbu, 81,2 kg vratného materiálu VD pro druhou tavbu a 81 kg materiálu kvality ESR pro třetí tavbu. Je vhodné poznamenat, že ocelový odpad byl v první tavbě do jisté míry doplněn přebývající vsázkou kvality VD, což mělo za cíl simulovat přidávání vratného materiálu do vsázky.



Obrázek 31 Vážení ocelového odpadu.

Je důležité upozornit na to, že vsázka v první tavbě obr. 31 obsahovala vysoké množství kyslíku uloženého v zoxidovaném materiálu. Pomocí uhlíkového varu byl kyslík z taveniny odstraněn, kvůli jeho množství a bouřlivosti uhlíkové reakce ale trvalo metalurgické zpracování první tavby déle. Velké množství kyslíku způsobovalo problémy s rozstříkem taveniny a v průběhu první tavby nebylo při vakuování dosaženo tak nízkých tlaků jako v následujících dvou tavbách. Také bylo po natavení první vsázky odebráno chemické složení taveniny a v průběhu vakuování pak bylo do taveniny dodáno dostatek legujících přísad, aby výsledné chemické složení odpovídalo následujícím tavbám.

3.3 Průběh tavení a zpracování kovu

Už při tavení bylo u tavby číslo 2 a 3 (tedy VD a ESR) udržováno vakuum, aby došlo při jejich zpracování k co možná nejmenšímu poklesu oxidické čistoty kovu a naplynění. Pro zpracování vsázkového materiálu první tavby bylo dostačující tavení za atmosférického tlaku. Po natavení byl do připravené skleněné trubičky odebrán první vzorek taveniny popsáný číslicí 0. Následovalo vakuování taveniny po dobu 60 až 90 minut s průběžným odběrem vzorků po patnácti až třiceti minutách. Také byl 30 minut před odpichem odebrán vzorek na chemickou analýzu. Při odběrech vzorků docházelo k přerušení vakua a zavzdušnění pece, vždy při příležitostech zavzdušnění pece byla zkontrolována teplota taveniny.

Nejpozději 15 minut před koncem vakuování byly do taveniny přidány poslední legující prvky a uhlík, o nějž byla tavenina v průběhu metalurgického zpracování ochuzena. Do druhé a třetí tavby byl v průběhu metalurgického zpracování přidán pouze uhlík. Změna koncentrace některých prvků těchto taveb oproti výchozímu stavu bude zmíněna při vyhodnocování výsledků. V průběhu vakuování byla tavenina promývána 1 – 1,8 litry argonu za minutu podle intenzity probíhajícího varu a tlaku ve vakuové komoře.

Do trubiček odebírané vzorky jsou značeny podle čísla tavby, tedy 886, 887 a 888 pro tavby 1, 2 a 3. Dále jsou značeny podle pořadí jejich odběru a to 0 pro vzorek přímo po natavení a pak 1, 2, 3, 4, případně 5 pro následující odběry. Příklad označení vzorku je 886-5. Poslední číslo v řadě vzorků vždy patří vzorku odebranému z pánve, kde při přelévání proběhla i dezoxidace hliníkem. Z toho důvodu u něj dochází k navýšení obsahu dusíku. Zároveň s tímto posledním vzorkem bylo také odebráno chemické složení taveniny.

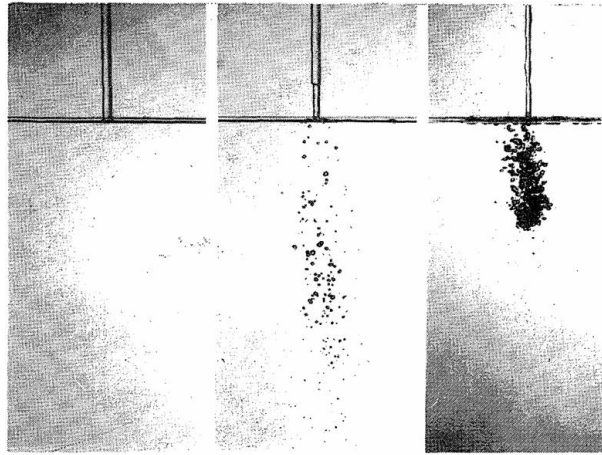
3.4 Podmínky lití

Campbell [2] uvádí jako jeden z nejdůležitějších důvodů vzniků defektů v odlitku špatnou manipulaci s kovem a strhávání oxidických filmů z hladiny do taveniny. Dále došel k závěru, že většina bublin v odlitku je iniciována právě na oxidických bifilmech strhnutých při lití do odlitku. Vylučování plynu kvůli změně rozpustnosti při tuhnutí pak údajně pouze přispívá k růstu už přítomných defektů a v oxidických bifilmech uvězněného vzduchu. Z toho důvodu mohou být některé metody měření aktivity kyslíku z povrchu taveniny zavádějící.

Záděra [15], [19] doporučuje pro snížení míry reoxidace při odlévání vakuované taveniny potlačit turbulenci kovu ve vtokové soustavě, zajistit klidné a rychlé plnění dutiny formy, případně využít krycích a syntetických strusek při delších prostojích a odlévání spodem. Pro přelévání kovu z pece uvádí možnost ofoukávání proudu kovu inertním plynem pro omezení interakcí s taveninou.

Lití spodem je tedy pro kvalitu odlitků podstatně výhodnější a kritickým bodem je zabránit vniknutí povrchového filmu do taveniny. Tomu bohužel není možné zabránit při lití přes hubičku, a proto dochází k většímu zhoršení kvality odlitku a oxidické mikročistoty než při lití kovu spodní výpustí z pánvové pece. Lze tedy předpokládat, že dosažené výsledky čistoty ingotů mohou být jednak kvůli způsobu lití, také ale kvůli interakcím s formovacím materiálem horší než při výrobě ingotu v ocelárně. Pro určení míry reoxidace budou porovnány měření obsahů kyslíku z pece před odpichem, z pánve po prvním přelití, a pak z finálního ingotu laboratoří společnosti Žďas a.s.

Při odlévání byl dbán důraz na průběžné a dostatečné plnění licí jamky, aby skrz ni nedocházelo k nasávání vzduchu dovnitř formy. Na míru naplynění taveniny má významný vliv také výška, ze které je tavenina nalévána. V knihách [2] a [3] je uvedeno, že po překročení 90 mm výšky volného pádu taveniny, je v místě dopadu strháván z okolí vzduch viz obr. 32.



Obrázek 32 Ilustrační fotografie vniku vzduchu při přelévání kapaliny a) nízká výška b) střední výška c) vysoká výška [3].

Korelaci mezi rychlostí dopadu kapaliny v a výškou h lze přibližně odhadnout podle Torricelliho vztahu rovnice (3.4). Rychlost padající kapaliny při přelévání významně ovlivňuje její turbulenci a víření ve formě, případně v pánvi, a zvyšuje míru naplynění taveniny viz. obr. 32.

$$v = \sqrt{2 \cdot g \cdot h} \quad (3.4)$$

Kde:

- v je rychlost dopadu ideální kapaliny [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$];
- g je tíhové zrychlení [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$];
- h je výška dopadu [m].

Po dosazení do rov. (3.4) vyjde, že kritická rychlost dopadu taveniny na hladinu, při které začíná docházet při přelévání k strhávání vzduchu pod hladinu, je přibližně 1,33 m/s.

4 PRAKTICKÁ ČÁST PRÁCE

4.1 Průběh tavení a vakuování

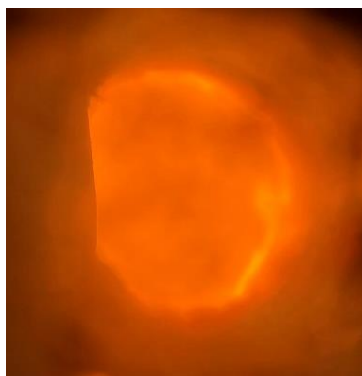
Experimenty byly provedeny u středně legované oceli s chemickým složením taveb v rozmezí viz. tabulka 4. Z toho důvodu probíhal uhlíkový var ve vakuu ochotně a vytvořil předpoklad pro významné snížení aktivity kyslíku v průběhu metalurgického zpracování. Jak již bylo zmíněno první tavba obsahovala větší množství kyslíku a z toho důvodu bylo zvoleno vakuování delší dobu (90 minut) než následující dvě tavby z čisté vsázky (60 minut).

Tabulka 4 Přibližné chemické složení taveb

prvek	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
obsah [%]	0,35-0,45	0,15-0,50	0,15-0,40	max 0,015	max 0,015	0,7-1,8	3,0-4,0

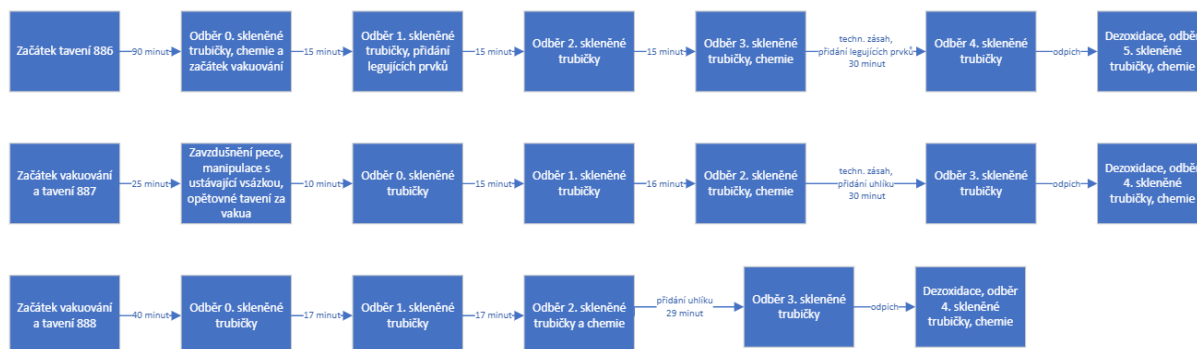
Druhá a třetí tavba byla již tavena ve vakuu, aby bylo zabráněno kontaminaci taveniny atmosférou. Pouze u druhé tavby se vsázka vzpříčila ve vyzdívce a ztratila kontakt s taveninou což bránilo dalšímu tavení. Z toho důvodu došlo po otevření pece při manipulaci se vsázkou k mírné kontaminaci taveniny po dobu cca 40 sekund. Samotný uhlíkový var probíhal u vsázky třídy VD méně intenzivně než u první tavby a umožnil tak rychlejší pokles tlaku plynů v peci nad taveninou.

Při třetí tavbě probíhalo tavení i metalurgické zpracování bez problémů, z velké části kvůli vysoké oxidické čistotě vsázkového materiálu ESR. Již během prvních patnácti minut pak bylo dosaženo tlaku, na který se dostávaly předešlé tavby až ke konci vakuování, a to navíc za méně intenzivního varu. Na obr. 33 lze přes znečištěné skličko vakuové pece vidět zrcadlově čistou hladinu, která v peci po natavení vsázky byla.



Obrázek 33 Zrcadlově čistá hladina po natavení vsázky ESR za vakuu.

Podrobnější průběhy taveb i se záznamem tlaků a teplot jsou v přílohách 2, 3 a 4. Na obr. 34 jsou znázorněny průběhy taveb 886, 887 a 888.



Obrázek 34 Průběhy jednotlivých taveb.

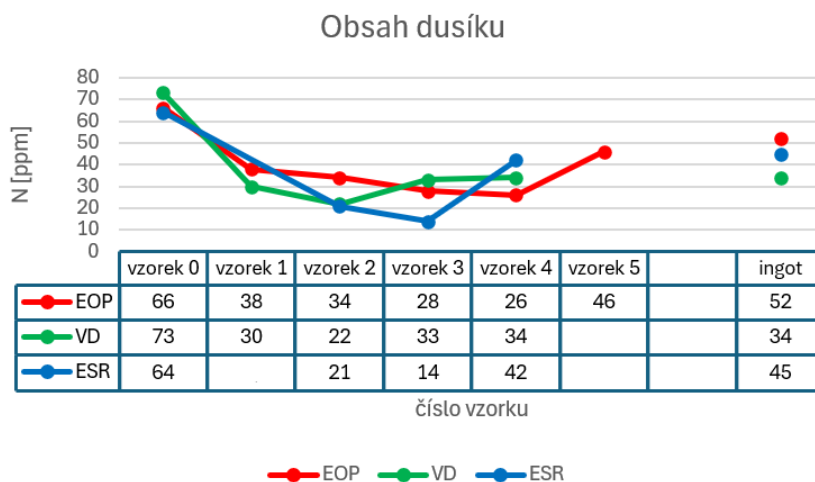
5 VYHODNOCENÍ OBSAHU PLYNŮ A MIKROČISTOTY

V rámci sledování kvality taveniny v průběhu vakuování byly odebírány v předem stanovených časových intervalech její vzorky. Odběr byl proveden pomocí skleněných trubiček ze SiO₂ o průměru 6 mm, které umožňovaly odběr taveniny z pece i z pánve bez interakce kovu s atmosférou. Na vzorcích pak byl v laboratoři společnosti Žďas a.s. analyzován obsah kyslíku a dusíku pomocí spalovacího analyzátoru LECO ON 836 dle norem ČSN 420540 a ČSN EN ISO 15351.

Kromě toho byl na VUT pomocí spalovacího analyzátoru BAS G4 ICARUS z odebraných vzorků analyzován i obsah uhlíku a síry. Součástí tavby byl také odběr několika vzorků pro analýzu chemického složení na jiskrovém spektrometru Q4 TASMÁN. Analýzu mikročistoty ingotů dle normy DIN 50 602 pak dodala společnost Žďas a.s.

5.1 Naměřené obsahy dusíku a jejich vyhodnocení

Naměřené hodnoty dusíku získané analýzou vzorků průběžně odebíraných z pece v průběhu jednotlivých taveb jsou vyneseny do grafu na obr. 35. Z měření je patrné, že u většiny vzorků dochází v průběhu vakuování k poklesu obsahu rozpuštěného dusíku, a to s výjimkou posledních vzorků každé tavby (vzorek 5 u tavby 886 a vzorky 4 u 887 a 888), kde dochází většinou k jeho nárůstu. Jedná se o vzorky z pánve a obsah dusíku se zvýšil z důvodu interakce taveniny s atmosférou při přelévání taveniny. Tabulka je dále doplněna o průměrnou hodnotu obsahu dusíku z patní, středové a hlavové části ingotu.



Obrázek 35 Graf průběžného obsahu dusíku.

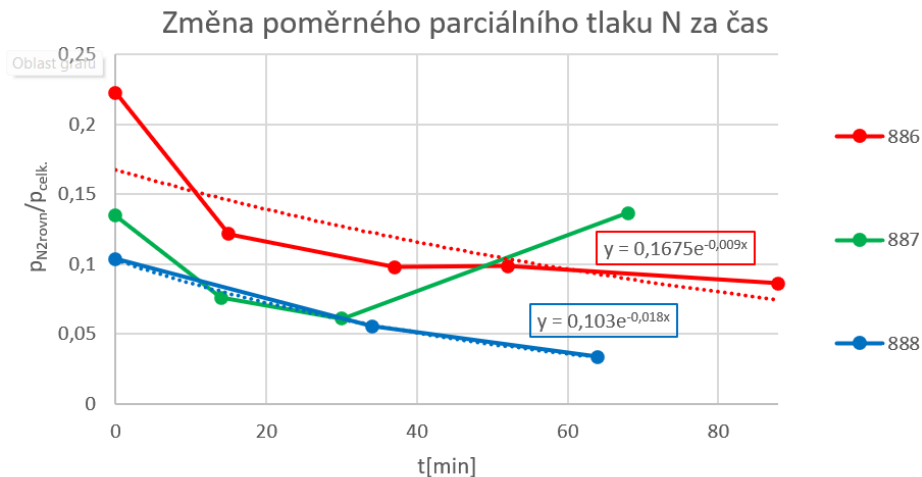
Při vakuování taveniny došlo k odplynění na velmi dobré hodnoty obsahů dusíku. U tavby ze vsázky pro EOP bylo dosaženo 26 ppm dusíku v peci i přesto, že v průběhu vakuování do ní byly přidávány feroslitiny. Nejnižší obsah dusíku u tavby VD je možné sledovat u vzorku 2, kdy obsah dusíku v tavenině dosahoval 22 ppm. Tavba třídy ESR se dostala dokonce na obsah dusíku v tavenině 14 ppm, což lze považovat za výborný výsledek.

Zatímco dosažené hodnoty obsahů dusíku v peci jsou prvotřídní, finální obsahy dusíku v pánvi a v ingotu jsou znatelně vyšší, a to vyšší i o 60 až 200 %. Bylo by vhodné se v dalších pracích zabývat způsoby, jak omezit přestup dusíku do taveniny při jejím odpichu a odlévání, například změnou charakteru lití nebo ochranou licího proudu. Při odlévání tavby z pánve a tuhnutí ingotu došlo k nárůstu dusíku pouze o jednotky ppm.

U vzorku 3 tavby VD došlo v peci během vakuování k nárůstu obsahu dusíku, který není technicky zdůvodnitelný. Lze předpokládat, že výsledky měření byly ovlivněny použitou metodou a způsobem odběru vzorku. Pochybnosti vyvstávají i při porovnání jeho hodnoty k hodnotě vzorku VD 4 z pánve, kde došlo údajně pouze k nárůstu obsahu dusíku o 1 ppm,

podmínky ale byly stejné jako u dalších dvou taveb, kde při odpichu a dezoxidaci narostl obsah dusíku o cca 20 ppm.

Jasně patrná je pochybnost o přesnosti stanovené obsahu dusíku vzorku 3 VD na obrázku 36, kde po odebrání vzorku číslo 2 tavby 887 v čase cca 30 minut se poměr rovnovážného parciálního tlaku dusíku vůči tlaku v peci u následujícího vzorku dramaticky zvýší. To přestože v průběhu vakuování má docházet k jeho poklesu jako u všech ostatních vymodelovaných úseků taveb.

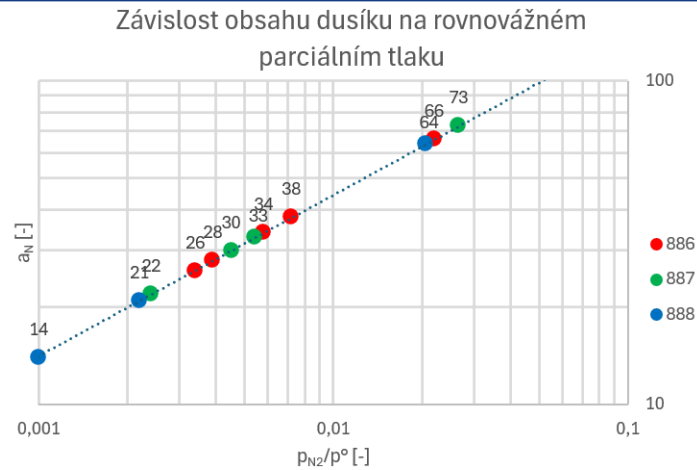


Obrázek 36 Graf změn poměrných parciálních tlaků dusíku v průběhu času.

Kromě toho obrázek 36 vypovídá o tom, o kolik více může být tavenina za podmínek v peci při odběru vzorku odplyněna. Čím nižší hodnotu poměr má, tím horší jsou podmínky pro odplynění taveniny. Na grafu je pak také patrné, že rychlost odplynění klesá, čím nižšího poměru je dosaženo. Nejlépe je to patrné na křivce tavby 888. Jak již bylo zmíněno, křivka tavby 887 velice citlivě podezřelou hodnotu z měření 3 zachytila. Lze tedy předpokládat (extrapolací z křivky poklesu obsahu dusíku v čase), že hodnoty obsahu dusíku na konci vakuování se mohly pohybovat okolo cca 18 ppm. Následný nárůst obsahu dusíku při odpichu a odlévání tavby o cca 16 ppm by již byl srovnatelný s průběhy získanými z taveb 886 a 888.

Na obr. 37 je graf závislosti aktivity dusíku v tavenině v peci během vakuování na poměru rovnovážného parciálního tlaku dusíku a standardního atmosférického tlaku (101325 Pa). Jedná se tak o závislost naměřené aktivity dusíku, resp. koncentrace dusíku na poměru rovnovážné aktivity plynného dusíku nad taveninou během vakuování. Aktivita dusíku na přímce demonstruje, jak nízkých parciálních tlaků dusíku muselo být v soustavě dosaženo, aby byla v rovnováze. Jelikož ale soustava rovnováhy nedosáhne, musel být reálný parciální tlak plynu v peci ještě nižší než uvedené hodnoty tohoto poměru.

Tavbě 888, kde byl naměřen obsah dusíku 14 ppm, odpovídá rovnovážný tlak dusíku v peci cca 100 Pa. Tavby 886 a 887 se dostaly pod rovnovážný tlak 300 Pa při celkovém tlaku v peci cca 3500 až 4000 Pa. Parciální tlak dusíku se tak v peci mohl pohybovat v rozmezí 5-10 % z celkového tlaku směsi plynů. Výsledek je o to zajímavější, vezmeme-li v úvahu, že odplyňování probíhalo nezanedbatelným tempem i v posledních fázích vakuování, tj. že křivka (obr. 36) vykazovala stále mírný pokles, a tedy i potenciál k dalšímu snižování obsahu dusíku. Při uvážení, že vodík má přibližně stokrát vyšší difuzivitu a zároveň nižší počáteční obsah v peci, jeho obsah v tavenině bude pravděpodobně nižší než 1 ppm.



Obrázek 37 Graf závislosti rovnovážného obsahu dusíku na jeho parciálním tlaku.

Tavba 888 a část tavby 887 probíhaly klidně a docházelo tedy k průběžnému odplynění, které lze popsat rovnicí (1.24) z kapitoly 1.5 Mechanismus odplynění:

$$[\%X]_t = [\%X]_r + \frac{[\%X]_0 - [\%X]_r}{e^{\frac{A D_x}{V \cdot \delta} \cdot t}} \quad (1.24)$$

Některé položky v rovnici jsou neznámé, konkrétně poměr $\frac{A}{V \cdot \delta}$ je neznámá konstanta K, která vypovídá o podmínkách v peci při odplynění. Druhou neznámou je pak $[\%X]_r$. Přestože známe celkový tlak v peci, konkrétní rovnovážná hodnota koncentrace dusíku je neznámá a v průběhu vakuování se s klesajícím parciálním tlakem snižuje. K poklesu parciálního tlaku dusíku může docházet buď snižováním celkového tlaku při vakuování nebo snižováním poměru parciálního tlaku vůči tlaku celkovému tím, že umožníme průběh reakce odplyňování. Upravením rovnice (1.24) lze dojít k rovnici (5.1):

$$K = \frac{\ln\left(\frac{[\%X] - [\%X]_r}{[\%X]_0 - [\%X]_r}\right)}{t \cdot D_x} \quad (5.1)$$

Kde K je rovno:

$$K = \frac{A}{V \cdot \delta} \quad (5.2)$$

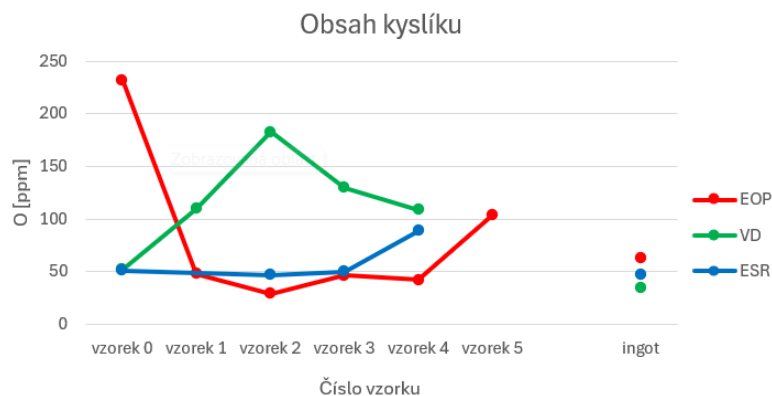
Doplněním hodnot původní a aktuální koncentrace rozpuštěného plynu k vybraným intervalům vakuování, času, jaký vakuování mezi měřeními zabralo, a dosažením nuly za rovnovážnou koncentrací prvku, lze dojít k různým konstantám K. Každá z těchto konstant odpovídá popsanému intervalu vakuování. V průběhu vakuování bylo manipulováno s tlakem v peci tak, aby var taveniny byl co nejrovnoměrnější a lze tedy předpokládat, že konstanta K zůstala v průběhu vakuování stejná a měla by ve všech intervalech vakuování konkrétní tavby vyjít stejně.

Iteračním procesem pak byly za rovnovážnou koncentraci doplňovány hodnoty, dokud sobě nebyly konstanty K rovny a tím došlo k určení rovnovážné koncentrace $[\%X]_r$, ke které se soustava přibližovala a zároveň i konstanty K, která je konkrétní k průběhu tavby. Průměrná konstanta K vyhodnocených úseků tavby 887 byla $54,62 \text{ cm}^{-2}$ se směrodatnou odchylkou 0,04 a pro tavbu 888 byla konstanta K cca $22,95 \text{ cm}^{-2}$ se směrodatnou odchylkou 0,01. Tímto postupem bylo zjištěno, že tavba 888 se přibližovala k rovnovážné koncentraci dusíku 12,13 ppm a tavba 887 se při odplyňování posouvala k 20,7 ppm.

Bohužel mezi měřením vzorku číslo 2 a vzorku číslo tři u tavby 887 došlo k nárůstu naměřeného obsahu dusíku, a tak byl pro tuto tavbu prověřen pouze průběh první poloviny vakuování. U tavby 886 se nepodařilo najít rovnovážnou koncentraci $[\%X]_r$, která by proces odplynění vystihnula, protože průběh odplynění neprobíhal rovnoměrně. Do taveniny byly v průběhu vakuování přidávány feroslitiny, což ovlivnilo množství rozpuštěného dusíku v tavenině.

5.2 Naměřené obsahy kyslíku a jejich vyhodnocení

Na Obr. 38 je graf s naměřenými obsahy kyslíku u jednotlivých taveb v průběhu vakuování doplněný o výsledné obsahy kyslíku v ingotu. Obsahy kyslíku byly naměřeny v certifikované laboratoři společnosti Žďas a.s.



Obrázek 38 Graf průběžného obsahu kyslíku.

U většiny vzorků došlo ke kontaminaci a jedno nebo dvě měření ze tří poskytovalo zavádějící hodnoty (hrubé chyby), které byly z hodnocení vyřazeny viz tab. 5. Některé z uvedených hodnot, označené hvězdičkou (*), nejsou získány průměrem tří měření, ale pouze dvou, případně je přímo uvedena hodnota jediného měření. Vzorek 888-1 byl dutý, a proto byl celý vyhodnocen jako nevhodný pro měření.

Tabulka 5 Naměřené obsahy kyslíku

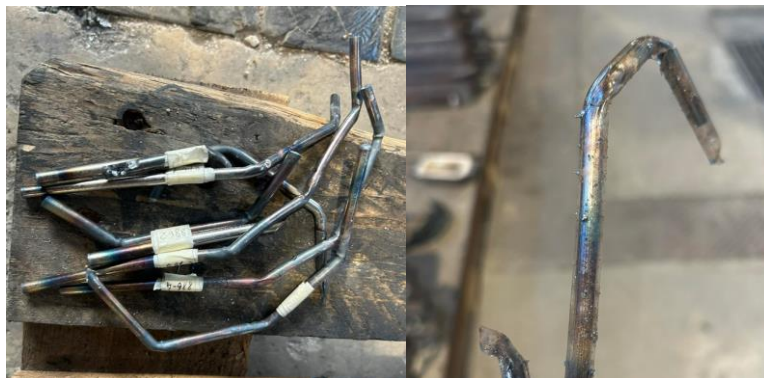
O [ppm]	Vzorek 0	Vzorek 1	Vzorek 2	Vzorek 3	Vzorek 4	Vzorek 5	ingot
EOP	232	48*	29*	46	42*	104*	63
VD	52	110	183*	130*	109		34
ESR	51	-	47*	50	89*		47

Obsahy kyslíku mnoha vzorků odebraných křemennými trubičkami jsou v rozporu s očekáváním, například vzorek 5 EOP a vzorky 4 VD a ESR jsou již dezoxidovány hliníkem a naměřený obsah kyslíku by měl být výrazně nižší. Navíc pro ostatní hodnoty je rovnovážný obsah kyslíku při aktivitě uhlíku kolem 0,4 % a parciálním tlaku CO 4000 Pa dle rovnice (1.30) cca 2 ppm. Kvůli kinetickým odporům reakce a omezené době metalurgického zpracování není dosažení takové hodnoty v peci reálné. Dle očekávání by se ale měl obsah kyslíku ke konci vakuování pohybovat spíše ve vyšších jednotkách, případně velmi nízkých desítkách ppm a rozhodně by v průběhu vakuování neměl stagnovat nebo dokonce narůstat.

Kromě toho reálné hodnoty obsahu kyslíku naměřené ve finálním ingotu jasně vyvrací důvěryhodnost naměřených hodnot ze skleněných trubiček. Při zvolené technologii došlo při odpichu i odlévání taveniny přes hubičku k nezanedbatelné reoxidaci, a tak se musel před odpichem obsah kyslíku v peci pohybovat ve výrazně nižších hodnotách. Po přelití kovu s nízkým obsahem kyslíku do pánve s dezoxidačním hliníkem navíc tavenina do jisté míry začne reagovat s kelímkem pánve a přítomnými drobnými zbytky strusky z předešlých taveb, což může způsobit další zvýšení obsahu kyslíku.

Nakonec samotná forma při plnění kovem vytváří oxidační prostředí, což může v některých částech odlitku zvýšit obsah kyslíku o jednotky ppm, případně způsobit vznik oxidů. Je tedy pravděpodobné, že opravdový obsah kyslíku v peci byl znatelně nižší než ten, který byl naměřen skleněnými trubičkami.

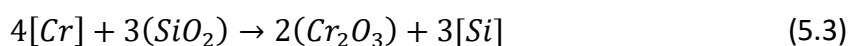
Na obr. 39 a) je patrné, že povrch odebraných vzorků je do jisté míry zbarven a na obr. 39 b) je skleněná trubička s vzorkem zbarvená do hnědé barvy a posetá výčnělky materiálu kovu.



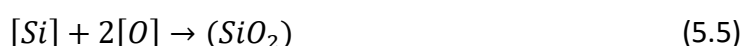
Obrázek 39 a) vzorky pro analýzu plynu b) vzorek ve skleněné trubičce.

Naměřená data i předložené obrázky indikují možný průběh reakce mezi vzorkem a křemennou trubičkou, do které byl vzorek odebrán. Termodynamickými výpočty byla dále ověřena pravděpodobnost možných reakcí a byly také určeny koncentrace prvků, které reakci buď umožňují nebo znemožňují.

Původním předpokladem bylo, že došlo k reakci křemenné trubičky s taveninou, obsah křemíku v tavenině byl totiž nízký (cca 0,05 % až 0,3 %) a za určitých podmínek je tato reakce možná. Co více, u ocelí s vyšším obsahem chromu už byla v předešlých pracích [50], [51] potvrzena kontaminace vzorku kyslíkem. Uvažovaná reakce má tvar rov. (5.3):



Rovnici (5.3) je možné sestavit ze dvou rovnic (5.4) a (5.5):



Standardní Gibbsovy energie rovnic (5.4) a (5.5) jsou rov. (5.6) a (5.7) [52]:

$$\Delta G_1^0 = -821899 + 356,92 \cdot T \quad (5.6)$$

$$\Delta G_2^0 = -595586 + 227,13 \cdot T \quad (5.7)$$

Celkovou standardní Gibbsovu energii reakce (5.3) lze poté získat dosazením do schématické rovnice (5.8):

$$\Delta G_3^0 = 2 \cdot \Delta G_1^0 - 3 \cdot \Delta G_2^0 = +142960 + 32,45 \cdot T \quad (5.8)$$

Změna Gibbsovy energie reakce (5.3) je pak rovna rov. (5.9):

$$\Delta G = \Delta G_3^0 + RT \ln \left(\frac{a_{Cr_2O_3}^2 \cdot a_{Si}^3}{a_{SiO_2}^3 \cdot a_{Cr}^4} \right) \quad (5.9)$$

Při uvažování, že oxidy chromu a křemíku jsou čisté látky, lze Raoultovy aktivity Cr_2O_3 a SiO_2 počítat jako rovny jedné a vypustit je z rovnice. Příslušné Henryho aktivity chromu a křemíku

v tavných při posledním měření chemického složení jsou uvedeny i s hodnotami změny Gibbsovy energie při teplotě 1600 °C do tabulky 6.

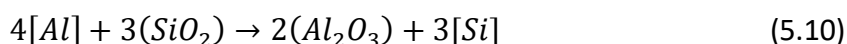
S klesající teplotou dosahuje změna Gibbsovy energie reakce nižších hodnot, ve všech případech ale byla $\Delta G > 0$, tedy samovolný průběh reakce byl nepravděpodobný. Z dosažených výsledků je patrné, že reakce chromu s křemennou trubičkou kontaminací vzorku kyslíkem způsobit nemohla. V tabulce 6 jsou uvedeny příslušné aktivity chromu, křemíku a výsledná změna Gibbsovy energie uvažované reakce (5.3)

Tabulka 6 Aktivity a termodynamické hodnoty reakce (5.3).

Číslo tavby	${}^H a_{Cr}$	${}^H a_{Si}$	ΔG [J/mol]
886 - EOP	1,18	0,305	+137955
887 - VD	1,37	0,083	+67850
888 - ESR	1,33	0,330	+134182

Aby průběh reakce byl termodynamicky možný, musela by pro dané hodnoty aktivity křemíku dosahovat aktivita chromu u tavby 886 hodnoty 10,8, u tavby 887 cca 4,1 a u tavby 888 dokonce 11,5. Podobně při aktivitách chromu, které byly v tavných přítomny by musela být aktivita křemíku pro tavbu 886 pouze 0,016, pro tavbu 887 jen 0,0195 a pro tavbu 888 zhruba 0,0187, aby byla reakce vůbec možná. Uvedených hodnot nebylo v tavenině dosaženo, takže je uvažovaná reakce (5.3) termodynamicky nepravděpodobná.

Alternativní reakcí, kterou mohla kontaminace proběhnout je reakce (5.10):



Rovnici (5.8) je možné sestavit ze dvou rovnic (5.11) a (5.12):



Standardní Gibbsovy energie rovnic (5.11) a (5.12) jsou rovnice (5.13) a (5.14) [52]:

$$\Delta G_1^0 = -1207036 + 391,25 \cdot T \quad (5.13)$$

$$\Delta G_2^0 = -595586 + 227,13 \cdot T \quad (5.14)$$

Celkovou standardní Gibbsovu energii reakce lze poté získat dosazením do schématické rovnice (5.15):

$$\Delta G_3^0 = 2 \cdot \Delta G_1^0 - 3 \cdot \Delta G_2^0 = -627314 + 101,11 \cdot T \quad (5.15)$$

Změnu Gibbsovy energie reakce lze určit dle rov. (5.16):

$$\Delta G = \Delta G_3^0 + RT \ln \left(\frac{a_{Al_2O_3}^2 \cdot a_{Si}^3}{a_{SiO_2}^3 \cdot a_{Al}^4} \right) \quad (5.16)$$

Při uvažování, že oxidy Al_2O_3 i SiO_2 jsou čisté látky, je výhodné je popsat Raoultovou aktivitou a počítat je jako rovny jedné, což umožňuje jejich vypuštění z rovnice. Pro teplotu 1600 °C vychází hodnoty změny Gibbsovy energie viz. tab. 7 všech reakcí záporné, samovolný průběh reakce je tedy termodynamicky pravděpodobný.

Hodnoty ${}^H a_{Al}$ a ${}^H a_{Si}$ byly určeny výpočtem z koncentrací stanovených z chemické analýzy na jiskrovém spektrometru TASMAN Q4. Jediný vzorek použitelný pro chemickou analýzu hliníku byl vzorek po dezoxidaci z pánve. U ostatních odebraných vzorků byl před chemickou

analýzou přidán hliníkový drát kvůli zastavení uhlíkového varu. Obsah hliníku ve vzorcích odebraných z pece tedy neodpovídá koncentracím v tavenině během vakuování.

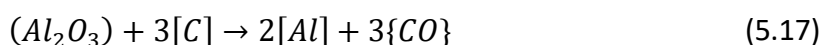
Tabulka 7 Aktivity v pánvi a termodynamické hodnoty reakce (5.10).

Číslo tavby	${}^H a_{Al}$	${}^H a_{Si}$	ΔG [J/mol]
886	0,024	0,305	-261040
887	0,015	0,083	-292601
888	0,018	0,330	-239460

Změna Gibbsovy energie ΔG je větší než nula při obsahu hliníku v tavenině nižším než 0,0004 % pro tavby 886 a 888 a cca 0,0002 % pro tavbu 887. Samovolný průběh reakce (5.10) je při těchto obsazích hliníku nepravděpodobný. To vysvětluje i fakt, že nejnižší naměřený obsah kyslíku ze vzorků odebraných skleněnými trubičkami byl po 30 minutách vakuování tavby 886 (ocelového odpadu). Vsázka totiž obsahovala pouze minimální množství hliníku a s uhlíkem mohl reagovat přítomný kyslík v tavenině. Když pak došlo k dostatečnému poklesu obsahu kyslíku, uhlíkový var mohl začít redukovat hlinitanový pecní kelímek, což mohlo zajistit růst koncentrace hliníku v tavenině a kontaminaci následných vzorků.

V kapitole 2.2 Rozdělení vakuových elektrických indukčních pecí bylo zmíněno, jakými mechanismy je možné redukce oxidu hlinitého dosáhnout a čím méně ho v tavenině je, tím větší je hnací síla k rozkladu vyzdívky. Jelikož reakce s křemennou trubičkou začíná již při obsahu 4 ppm [Al] v tavenině, je možné, že se v tavenině vyskytovalo vyšší množství hliníku a k reakci opravdu z tohoto důvodu mohlo docházet.

Jestli byla redukce výdusky kelímku termodynamicky pravděpodobná a jaká byla rovnovážná koncentrace hliníku v tavenině při vakuování lze určit prověřením chemické reakce viz. rovnice (5.17):



Rovnice (5.17) je složena ze dvou rovnic (5.18) a (5.19):



Standardní Gibbsovy energie rovnic (5.18) a (5.19) jsou v rov. (5.20) a (5.20):

$$\Delta G_1^0 = -19927 - 40,98.T \quad (5.20)$$

$$\Delta G_2^0 = -1207036 + 391,25.T \quad (5.21)$$

Celkovou změnu standardní Gibbsovi energie reakce lze poté získat dosazením do schématické rovnice (5.22):

$$\Delta G_3^0 = 3. \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = 1147255 - 514,19.T \quad (5.22)$$

Změnu Gibbsovy energie reakce lze určit dle rov. (5.23):

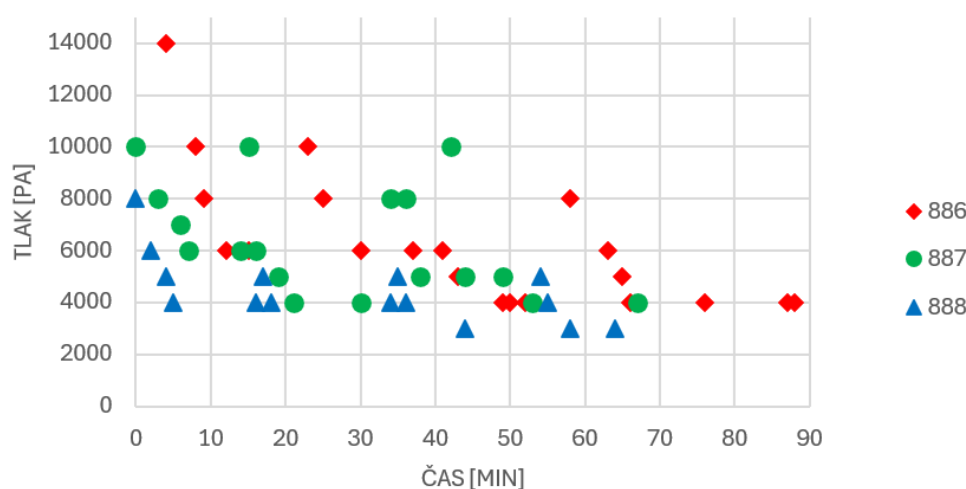
$$\Delta G = \Delta G_3^0 + RT \ln \left(\frac{{}^H a_{Al}^2 \cdot a_{\{CO\}}^3}{{}^R a_{Al_2O_3} \cdot {}^H a_C^3} \right) \quad (5.23)$$

Při uvažování, že oxid hlinitý je čistá látka, lze jeho Raoultovu aktivitu počítat jako rovnu jedné a z rovnice ji vypustit. Henryho aktivita uhlíku byla u taveb 886 a 888 zhruba 0,420 (koncentrace 0,33 %). U tavby 887 byla Henryho aktivita uhlíku pouze 0,367 a to primárně kvůli nižšímu obsahu křemíku a uhlíku.

Aktivita plynného oxidu uhelnatého byla nahrazena aktivitou pro standardní stav plynu, tedy podílem parciálního tlaku CO a atmosférického tlaku. Pro výpočet byla využita konzervativní hodnota parciálního tlaku CO 4000 Pa, jelikož část z tohoto celkového tlaku přítomného v peci byl argon, část oxid uhelnatý a část dusík, samotný parciální tlak oxidu uhelnatého musel tedy být nižší. Průběh tlaků v peci jednotlivých taveb je na obr. 40.

Na obr. 40 je patrné, že vakuování tavby 888 probíhalo za nejnižších tlaků. Původní obsah kyslíku v tavenině byl nejnižší a samotný var probíhal nejméně intenzivně, což umožnilo dosažení nízkých tlaků již při rané fázi vakuování. Kromě toho po každém zavzdušnění pece nebo po přidání uhlíku nedocházelo k velkému nárůstu intenzity varu, takže bylo možné po každém zavzdušnění brzy vakuovat na předešlé úrovni tlaku.

PRŮBĚHY TLAKŮ V PECI



Obrázek 40 Graf průběhů tlaků v peci.

Na druhou stranu uhlíkový var probíhal intenzivně v tavnách 886 i 887, což způsobilo výkyvy při vakuování, kdykoliv došlo k zavzdušnění pece. V tavně 886 bylo velké počáteční množství kyslíku, navíc tavení probíhalo za vzduchu, a tak ji bylo nutné vakuovat déle než ostatní tavně. Finální dosažený tlak u taveb 886 a 887 byl 4000 Pa. U tavně 888 byl tlak 4000 Pa dosažen již po 5 minutách vakuování a po většinu metalurgického zpracování byl udržován. Finální tlak u této tavně byl 3000 Pa.

Dále byla stanovena Henryho aktivita hliníku jako 0,0004 % tedy hodnota, která je v těsné rovnováze se skleněnou trubičkou. Změna Gibbsovy energie dle rovnice (5.23) vyšla $\Delta G = -169618 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. U takto nízkého obsahu hliníku je tedy samovolný průběh reakce (5.17) velmi pravděpodobný.

Kromě toho byla dosazením do rovnice (5.24) určena rovnovážná hodnota hliníku v tavenině, při které bude redukce křemenné vyzdívky za stanovených podmínek již termodynamicky nepravděpodobná. K rovnici je možné dojít zvolením $\Delta G = 0$ a úpravou rovnice (5.23).

$$[\%Al] = \sqrt{\frac{K \cdot H a_C^3}{\left(\frac{p_{\{CO\}}}{p^o}\right)^3}} \quad (5.24)$$

Kde K je rovno viz rov. (5.25):

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G_3^o}{R \cdot T}\right)} \quad (5.25)$$

Dosazením do rovnice (5.24) vychází rovnovážný obsah hliníku zhruba 0,093 %, této hodnoty ale rozpuštěný hliník v tavenině nikdy nedosáhne. Je tomu tak kvůli kinetice reakce a metalostatickému tlaku v tavenině, kvůli kterému budou ve větší hloubce vznikat pouze bubliny s vyšším tlakem. Rychlost reakce je navíc brzděna difuzí hliníku od rozhraní s vyzdívkou do objemu taveniny.

I přesto je rovnovážný obsah hliníku v tavenině řádově vyšší než hodnota 0,0004 %, která je v rovnováze se skleněnou trubičkou. Lze očekávat, že obsah hliníku v tavenině v průběhu metalurgického zpracování opravdu dosahoval dostatečné koncentrace pro způsobení reakce taveniny s křemennou trubičkou a kontaminace vzorků reakce (5.10).

Vzorky ze skleněných trubiček sice nebyly pro určení kyslíku vhodné, zaručily ale odběr kovu bez interakce s atmosférou a byly tak nejlepším technickým řešením pro monitorování obsahu dusíku v průběhu tavby i v pánvi. Jako nápravné opatření by bylo možné zvolit jiný materiál trubičky místo SiO_2 např. Al_2O_3 .

Reálný obsah plynů v ingotech byl zjištěn analýzou ingotů v laboratoři společnosti Žďas a.s. viz. tab. 8. Pro porovnání jsou v tabulce 8 uvedeny hodnoty obsahu kyslíku a dusíku odebraných vzorků z pánve.

Tabulka 8 Obsahy rozpuštěných plynů

		EOP	VD	ESR
obsah kyslíku [%]	trubička	0,0104	0,0109	0,0089
	spektrometr	-	-	-
	ingot (Žďas)	0,0063	0,0034	0,0047
obsah dusíku [%]	trubička	0,0046	0,0034	0,0042
	spektrometr	0,0046	0,0036	0,0035
	ingot (Žďas)	0,0052	0,0034	0,0045

Z tabulky 8 je patrné, že obsahy kyslíku naměřené u vzorků ze skleněných trubiček byly opravdu nezanedbatelně ovlivněné interakcí keramické trubičky s taveninou. Co se týče naměřených hodnot dusíku, vzorky z trubiček měly velmi dobrou shodu s obsahem dusíku naměřeným v ingotu jiskrovým spektrometrem TASMÁN. Kromě toho byl ze vzorků skleněných trubiček určen průběžný obsah síry a uhlíku v průběhu vakuování (příloha 5, 6 a 7). Odběr vzorků pomocí trubiček byl technicky i provozně jednodušší a současně výsledné koncentrace síry a uhlíku byly zcela srovnatelné s výsledky z jiskrového spektrometru.

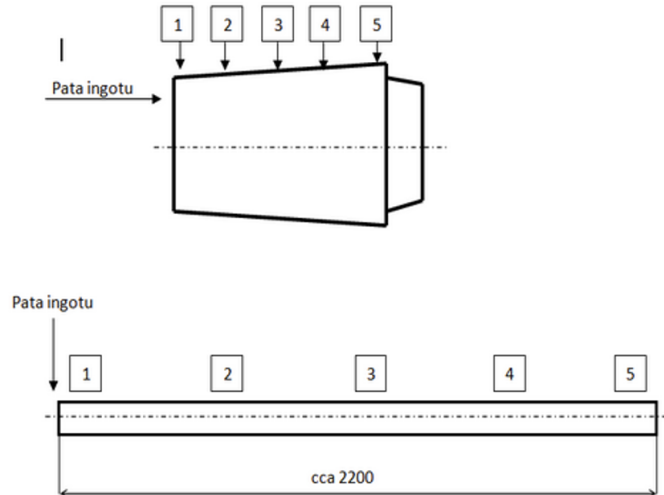
Co se týče obsahu kyslíku, je z tabulky 8 patrné, že nejnížší obsah byl naměřen v ingotu VD, tavba EOP měla nejhorší finální obsah kyslíku. Výsledný obsah kyslíku u tavby ESR pak překvapivě vyšel vyšší než u tavby VD, přestože u ní byl lepší předpoklad pro průběh uhlíkového varu než u zmíněné tavby VD. Co se týče uhlíkového ekvivalentu, měla tavba ESR vyšší aktivitu uhlíku dokonce o 0,5.

Kvůli absenci spolehlivých dat obsahu kyslíku v peci lze jen těžko formulovat nějaký závěr o chování a koncentraci kyslíku během vakuování. U každé tavby mohlo dojít k reoxidaci v odlišné míře. Domněnkou autora je, že kyslík obsažený v menších a termodynamicky stabilnějších oxidech vápníku a hořčíku v materiálu ESR nebylo možné odstranit z taveniny redukcí ani vyplouváním k hladině v takové míře jako rozměrnější hlinitanové oxidy tavby VD. Odhad obsahu kyslíku v průběhu vakuování nelze určit ani z množství uhlíku spotřebovaného při uhlíkovém varu, jelikož to bylo o řád vyšší než původní obsah kyslíku v lázni. To indikuje přechod kyslíku ze soustavy pece do taveniny.

Přestože hlavním cílem byla analýza mikročistoty ingotů, hodnota aktivity kyslíku v peci před odpichem by byla užitečná pro lepší porozumění původu kyslíku v ingotech.

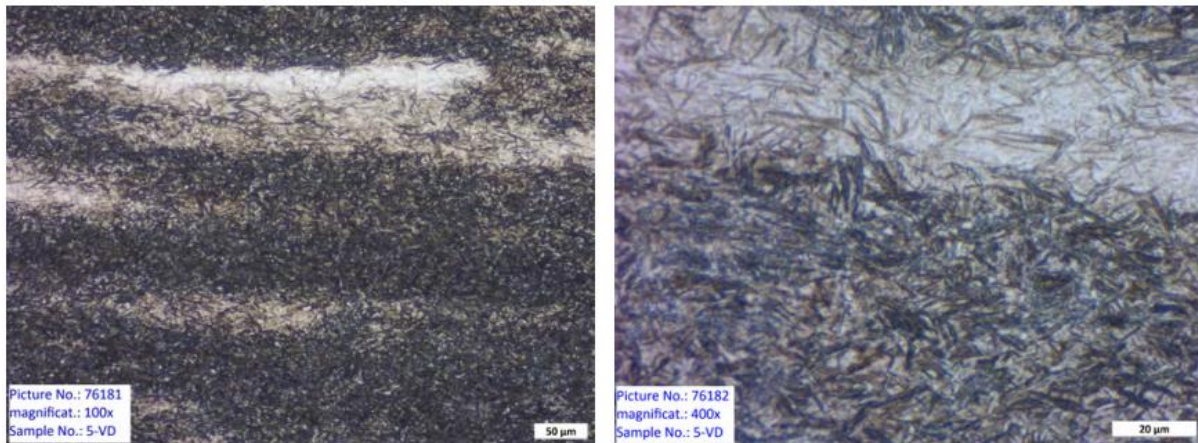
5.3 Měření a vyhodnocení mikročistoty ingotů

Stěžejní částí práce byla analýza mikročistoty přetavených ingotů firmou Žďas a.s. Na obr. 41 je schematicky naznačeno číslování vzorků z rozkovaného ingotu o délce cca 2200 mm. Původ vzorku je důležitý, jelikož například u nálitku lze očekávat větší obsah nečistot, segregací, vyplavených vměstků a bublin.



Obrázek 41 Schéma číslování vzorku.

Dle protokolu měla mikrostruktura ingotů zvýšený výskyt zbytkového austenitu a popuštěného jehlicovitého martenzitu. Ve zbývajících oblastech se vyskytoval bainit a velmi malé množství jemného zrnitého perlitu. Jelikož je mikrostruktura závislá na chemickém složení a rychlosti ochlazování, byla u všech vzorků velmi podobná. Na obr. 42 je leptaná mikrostruktura vzorku 5-VD. Jako leptadlo byl použit Nital 3



Obrázek 42 Leptaná mikrostruktura 5. vzorku VD a) 100x zvětšeno b) 400x zvětšeno.

Dále byla firmou Žďas a.s. vyhodnocena mikročistota přetavených ingotů dle normy DIN 50 602 za použití metody K. Metoda K pracuje se součtem ploch vměstků vyskytujících se na vzorku s velikostí minimálně 100 mm². Samotná hodnota je součet ploch vměstků, přesahující na výbrusu třídou určený rozměr. Původně byla jako dostatečná určena mikročistota úrovně K4 a byly provedeny analýzy výskytu vměstků odpovídajících této třídě, případně větších. Z tabulky 9 je patrné, že u převážné většiny vzorků nebyl nalezen jediný vměstek, který by spadl do třídy 4 s výjimkou vzorku 3 VD.

Tabulka 9 Mikročistota podle K4.

Vzorek	1	2	3	4	5
EOP	0	0	0	0	-
VD	0	0	2,1	0	0
ESR	0	0	0	0	0

Jelikož mikročistota taveb předčila očekávání a většina hodnot pro test K4 byla rovna nule, byl proveden ještě test K0 pro podnálitkové vzorky 5. Vzorek 5, odebraný z podnálitkové zóny by měl obsahovat nejvyšší množství oxidických i sulfidických vměstků, jelikož ty oxidické vyplouvají do vrchních částí odlitku a ty sulfidické segregují do posledního místa tuhnutí. V tabulce 9 je vyhodnocení mikročistoty tavby EOP. Dle normy DIN 50 602 je nutné provést analýzu alespoň šesti taveb, v tomto experimentu jde ale pouze o zjištění přibližných hodnot mikročistoty, a tak je jedna tavba pro každý typ vsázky dostatečná.

V tabulkách 10, 11 a 12 jsou vyhodnocení mikročistot vzorků z místa 5 viz. obr. 41 pro ingoty kvality EOP, VD, respektive ESR. Vyhodnoceny byly vždy tři vzorky (snímky) o ploše cca 150 mm² z podnálitkové části každého z ingotů. Vměstky jsou rozřazeny do skupin dle jejich morfologie, kde SS reprezentuje protažený sulfid, OA je fragmentovaný vměstek na bázi oxidu hlinitého, OS je protažený vměstek oxidu křemičitého a OG signalizuje, že se jedná o zakulacený oxid.

Dále jsou vměstky rozřazeny podle velikosti do tříd K0 – K4, kde K0 reprezentuje nejmenší velikost vměstku a s rostoucím číslem se zvyšují i velikosti vměstků. Počet vměstků v každé třídě je pak roznásoben příslušným faktorem v závislosti na třídě, kde faktor reprezentuje velikost plochy vměstků každé třídy. Ve sloupci „Vážený mezisoučet“ dochází k váženému součtu všech vměstků stejného typu, a faktor určuje váhu každého z vměstků.

Každý vzorek má vážený mezisoučet sulfidických a oxidických vměstků (S a O) všech tříd (K0 až K4). Jednotlivé indexy S a O každého ze vzorků jsou následně sečteny, vztaženy na 1000 mm² a jsou reprezentativní hodnotou zkoušky. Oxidickou a sulfidickou část výsledného indexu K0 lze sečíst do celkového indexu K0. [53]

Tabulka 10 Vyhodnocení dat mikročistoty K0 vzorku 5 z tavby EOP

Číslo vzorku	Vyhodnocovaná plocha [mm ²]	Typ vměstku	Množství vměstků dle tříd					Vážený mezisoučet	
			K0	K1	K2	K3	K4	S	O
		Faktor->	0,05	0,1	0,2	0,5	1		
1	152	SS	16	8	0	0	0	1,5	x
		OA	8	9	2	1	0	x	6,6
		OS	8	6	2	0	0	x	
		OG	32	7	1	1	0	x	
2	163	SS	21	3	0	0	0	1,3	x
		OA	14	7	2	1	0	x	4,9
		OS	7	2	0	1	0	x	
		OG	19	2	2	0	0	x	
3	163	SS	12	3	0	0	0	0,9	x
		OA	10	8	4	0	0	x	8,6
		OS	9	3	2	0	0	x	
		OG	27	14	3	4	0	x	
Součet	478			Součet				S: 3,8	O: 20,1
	1000			Výsledný index K0				S: 8,1	O: 42,1
				Celkový index K0				50,2	

Tabulka 11 Vyhodnocení dat mikročistoty K0 vzorku 5 z tavby VD

Číslo vzorku	Vyhodnocovaná plocha [mm ²]	Typ vměstku	Množství vměstků dle tříd					Vážený mezisoučet		
			K0	K1	K2	K3	K4	S	O	
		Faktor->	0,05	0,1	0,2	0,5	1			
1	152	SS	4	2	1	2	0	1,6	x	
		OA	1	1	0	0	0	x	2,1	
		OS	0	0	0	0	0	x		
		OG	9	4	3	1	0	x		
2	152	SS	0	1	0	0	0	0,1	x	
		OA	0	0	0	0	0	x	0	
		OS	0	0	0	0	0	x		
		OG	0	0	0	0	0	x		
3	163	SS	12	9	0	0	0	1,5	x	
		OA	4	0	2	0	0	x	1,9	
		OS	1	0	0	0	0	x		
		OG	11	5	1	0	0	x		
Součet	467			Součet					S: 3,2	O: 4,0
	1000			Výsledný index K0					S: 6,9	O: 8,6
				Celkový index K0					15,5	

Tabulka 12 Vyhodnocení dat mikročistoty K0 vzorku 5 z tavby ESR

Číslo vzorku	vyhodnocovaná plocha [mm ²]	typ vměstku	Množství vměstků dle tříd					Vážený mezisoučet		
			K0	K1	K2	K3	K4	S	O	
		Faktor->	0,05	0,1	0,2	0,5	1			
1	152	SS	0	0	0	0	0	0	x	
		OA	7	4	0	0	0	x	1,4	
		OS	1	0	0	0	0	x		
		OG	11	0	0	0	0	x		
2	163	SS	0	0	0	0	0	0	x	
		OA	5	2	0	0	0	x	2,1	
		OS	0	0	0	0	0	x		
		OG	13	4	3	0	0	x		
3	163	SS	0	0	0	0	0	0	x	
		OA	10	4	0	0	0	x	3,8	
		OS	0	0	0	0	0	x		
		OG	16	11	5	0	0	x		
Součet	478			Součet					S: 0,0	O: 7,3
	1000			Výsledný index K0					S: 0,0	O: 15,2
				Celkový index K0					15,2	

Z tabulek 10, 11 a 12 je patrné, že většina přítomných vměstků jsou vměstky oxidické. Přetavený ingot kvality ESR (tab. 12) dokonce nemá jediný sulfidický vměstek ani ve třídě K0. Přetavený ingot EOP dopadl dle očekávání nejhůře, ingoty ESR i VD mají na první pohled velice podobnou hodnotu celkového indexu K0, přetavený ingot kvality VD ale obsahuje vměstky větší velikosti, konkrétně několik vměstků ve třídě K3. Přetavený ingot kvality ESR

má místo nich vyšší množství menších vměstků, na jejichž výskyt nejsou deformační vlastnosti materiálu tak náchylné.

V tabulce 13 je porovnání mikročistoty ingotů přetavených ve vakuové indukční peci s hodnotami, které uvedl Žďas pro technologii VD a technologii ESR téměř stejné značky oceli [54].

Tabulka 13 Porovnání mikročistot vsázky a přetavených ingotů

		DIN 50602				
		K0	K1	K2	K3	K4
VD technologie (Žďas)	min.	-	-	-	-	0
	avrg.	-	-	-	-	6,1
	max.	-	-	-	-	12,5
ESR technologie (Žďas)	min.	0	0	0	0	0
	avrg.	4,5	1,6	0,5	0	0
	max.	14,1	6,8	4,9	0	0
EOP přetavené	hodnota	50,2	31,0	15,9	8,4	0
VD přetavené	hodnota	15,5	10,7	6,1	3,1	0
ESR přetavené	hodnota	15,2	8,6	3,3	0	0

Žádný z vakuově přetavených ingotů neobsahoval vměstky třídy K4 případně větší, lze tedy usoudit, že všechny vakuově zpracované ingoty mají lepší mikročistotu než ingoty kvality EOP/LF/VD. Dle očekávání nejhorší hodnotu mikročistoty z přetavených vzorků má vzorek z ocelového odpadu, který obsahuje poměrně vysoké množství vměstků. Obzvláště vysoký nárůst hodnoty K lze pozorovat u indexů K1 a K0.

Podstatně lepší mikročistotu má vakuově přetavený ingot kvality VD, kde celkový index mikročistoty je přibližně třetinový. Poměrné zastoupení vměstků ve třídách je podobné jako u přetaveného ingotu EOP, kde kolem 20 % indexu K0 tvoří třída K3, zhruba do 40 % K0 je index K2 (součet tříd K3 a K2) a mírně přes 60 % vměstků je klasifikováno do indexu K1 (třídy K3, K2 a K1). Zbýlých 40 % z indexu K0 náleží pouze třídě K0. Velký podíl plochy vměstků tedy patřil drobnějším vměstkům, kterých bylo v matici hojně.

Co se týče přetaveného ingotu ESR, je patrné že mikročistota z původního ingotu do jisté míry přežila i v tom přetaveném. Přestože je index K0 přetaveného ingotu ESR velmi podobný jako přetaveného ingotu VD, první zmíněný má většinu indexu koncentrovanou v třídách K0 a K1 a pouze asi 20 % je z třídy K2. Oproti předešlým nemá žádný vměstek ve třídě K3. Dokonce se mikročistota přetaveného ingotu ESR přibližuje k nejhoršímu ingotu původního ESR z 20 taveb.

Oproti průměrnému indexu původních materiálu mají ty přetavené poměrně vyšší hodnoty. To je dáno vyšším obsahem kyslíku ve finálním ingotu, způsobeným reoxidací kovu při výrobě poměrně malých ingotů s dvojitým přeléváním a litím přes hubičku.

Na obrázku 43 jsou ilustrativní fotky vměstků na vzorcích z mikroskopu a) nejhorší měřený vzorek VD3, b) jeden z nejlepších vzorků VD2.



Obrázek 43 Vyhodnocení mikročistoty při 100x zvětšení a) nejhorší vzorek VD3 b) jeden z nejlepších vzorků VD2.

Co se týče změny chemického složení, tak kromě uhlíku a hliníku, které byly do taveniny při vakuování, respektive při dezoxidaci přidány, nedošlo k žádným významným změnám chemického složení u ingotů VD i ESR. Změny složení, které byly větší než chyba měření, byly vyneseny do tabulky 14.

Tabulka 14 Měřitelné změny chemických složení přetavených materiálů

	VD	ESR
$\Delta\text{Mn} [\%]$	-0,11	-0,06
$\Delta\text{Si} [\%]$	-0,08	-
$\Delta\text{Ni} [\%]$	+0,07	-
$\Delta\text{Mo} [\%]$	-	-0,03

Z tabulky 14 je patrné, že změny chemického složení při vakuovém přetavení ingotů byly zanedbatelné. Jediná výraznější změna byla u manganu tavby 887 – VD, výsledné chemické složení ale zůstalo v normě.

ZÁVĚR

Diplomová práce předkládá postup pro výrobu ingotů ve vakuové indukční peci s dosažitelnými hodnotami rozpuštěných plynů a mikročistoty. Poznatky z práce budou využity jako základ pro výrobu ingotů vakuové kvality ve fakultní slévárně VUT v Brně i ve společnosti Žďas a.s., původního zadavatele zadání. Shrnutí dílčích závěrů v bodech:

- Byl poskytnut teoretický přehled problematiky ovlivňující oxidickou čistotu ingotů a obsah plynů v tavenině. Dále byla v práci řešena problematika vakuové metalurgie včetně přehledu některých druhů vakuových pecí.
- Dle poznatků předešlých prací byl navrhnout a vytvořen model ingotu pro 80 kg vakuované tavby školní pece.
- Bylo dosaženo velmi dobrého odplynění dusíku v peci v rozmezí 15-33 ppm. Bylo stanoveno, že při odpichu a následném lití došlo ke zvýšení obsahu dusíku o 60-200 % z původní hodnoty po odplynění. Finální hodnoty koncentrace dusíku v ingotu se pohybovaly v rozmezí 34-52 ppm. V rámci další optimalizace procesu v následujících pracích bude vhodné lépe chránit proud kovu před atmosférou a zlepšit podmínky lití.
- Výsledný obsah kyslíku v ingotech byl 34-63 ppm, což je vyšší než 20 ppm procesu EOP/LF/VD firmy Žďas a.s. [14]. Kvůli velikosti tavby a charakteru odlévání to není překvapivý výsledek. Bohužel nebylo možné určit aktivitu kyslíku v peci, a tak ani vyhodnotit obsah kyslíku vnesený reoxidací během odpichu a v průběhu odlévání. Při dalším výzkumu lze doporučit použití jiného postupu pro odběr vzorků pro analýzu obsahu kyslíku, než byl současný způsob odběru taveniny do trubiček na bázi SiO₂.
- Bylo termodynamicky popsáno a dle výsledků dokázáno, že skleněná trubička interagovala se vzorkem taveniny a kontaminovala ho kyslíkem. Kromě toho byly stanoveny kritické obsahy některých prvků v tavenině, při jejichž překročení se stává trubička nestabilní.
- Mikročistota s přehledem splnila daný předpoklad K4, vakuované oceli měly lepší mikročistotu než oceli tavené na EOP a zpracované pomocí VD (EOP/VD/LF Žďas) [54]. Vhodné by bylo statistické vyhodnocení výsledků většího počtu měření.
- Dalším vhodným předmětem zkoumání je analýza vlivu jednotlivých opatření na výsledné parametry ingotu a zkoumání nejlepší dosažitelné kvality ingotů.
- Ingoty typu ESR si do jisté míry zachovali svoji mikročistotu i po vakuovém přetavení. Výsledná mikročistota ingotu po vakuovém přetavení vratného materiálu z ESR na VCAP provedeném v rámci vlastního experimentu na FSI odpovídala nejhorší mikročistotě ingotu přetaveného ESR v podmínkách ocelárny Žďas publikované v literatuře [54].
- Lepšího odplynění v peci by bylo možné dosáhnout zvýšením průtočnosti argonu.
- Pro zlepšení finální kvality ingotu je možné zavést filtraci taveniny, ofoukávání taveniny inertním plynem při jejím přelévání, případně zvolit vhodnější způsob odlévání pro ocelové ingoty než přes hubičku. Dalším možným opatřením je kombinovaná dezoxidace a odsíření v pánvi pomocí plněného drátu a následné použití filtru při odlévání.
- Kvůli ekonomické stránce experimentu bylo odlévání ingotů provedeno do pískových forem. Jelikož míra segregace ani velikost zrna nebyly předmětem zkoumání této práce, neměl materiál formy významný vliv na naměřené výsledky. Při odlévání ingotů do kovové formy by bylo možné očekávat snížení obsahu kyslíku v některých částech ingotu v míře jednotek ppm, případně dosažení většího množství vměstků menší velikosti kvůli zvýšené rychlosti tuhnutí taveniny.
- Při provedení předloženého postupu u rozměrnější pece a pánve se spodní výpustí lze očekávat menší míru reoxidace a lepší finální hodnoty obsahů plynů i mikročistoty.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ŠENBERGER, Jaroslav. *Metalurgie oceli na odlitky*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, 2008. ISBN 978-80-214-3632-9.
- [2] CAMPBELL, John. *Castings: the new metallurgy of cast metals*. Second edition. Metallurgy and materials science series. Amsterdam: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2003. ISBN isbn0750647906.
- [3] TURKDOGAN, E. T. *Fundamentals of steelmaking*. Cambridge: The Institute of Materials, 1996. ISBN 1-86125-004-5.
- [4] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [5] MORRIS JR., J.W. The Influence of Grain Size on the Mechanical Properties of Steel. online. *Lawrence Berkeley National Laboratory*. 2002. Dostupné z: https://escholarship.org/uc/item/88g8n6f8#article_main. [cit. 2024-04-14].
- [6] OTOONI, Monde A. *Grain Size and Mechanical Properties: Fundamentals and Applications : Symposium Held November 27-December 2, 1994, Boston, Massachusetts, U.S.A.* 1. Michiganská univerzita, USA: Materials Research Society, 1995. ISBN 9781558992634.
- [7] FOREJT, Milan. *Teorie tváření*. Vyd. 2., v Akademickém nakladatelství CERM 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 8021427647.
- [8] ZEMČÍK, Ladislav. *Fyzikální metalurgie*. 1. vyd. Praha: Mezinárodní organizace novinářů, 1991. ISBN 80-214-0248-2.
- [9] WOOD, W.A. *The Study of Metal Structures and Their Mechanical Properties*. online. Velká Británie: Elsevier Science, 2014. ISBN 9781483184265. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780080067506/the-study-of-metal-structures-and-their-mechanical-properties>. [cit. 2024-04-14].
- [10] THORNTON, P. A. The influence of nonmetallic inclusions on the mechanical properties of steel: A review. online. *Journal of Materials Science*. 1971, roč. 6, č. 4, s. 347-356. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02403103>. [cit. 2024-04-14].
- [11] CARBOL, Z. 49. *Slévárenské dny; Sborník přednášek sekce metalurgie oceli na odlitky a ingoty: Sekundární metalurgie při výrobě masivních odlitků ve VHM a.s.* Brno: Dům techniky ČSVTS, 2012. ISBN 978-80-02-02405-7.
- [12] JEONG, Tae; CHO, Jin; HEO, Jung a PARK, Joo. Desulfurization behavior of Si-killed 316L stainless steel melt by CaO-SiO₂-CaF₂-Al₂O₃-MgO slag. online. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022, roč. 18, s. 2250-2260. ISSN 22387854. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.048>. [cit. 2024-04-10].
- [13] AYYANDURAI, Ammasi. Development of synthetic slag for desulphurisation of the steel during steelmaking in induction furnace. online. *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2022, roč. 8, č. 2, s. 2022-2038. ISSN 2374-068X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/2374068X.2021.1878729>. [cit. 2024-04-05].
- [14] *Slévárenství: Foundry industry journal : časopis pro slévárenský průmysl*. Brno: Svaz sléváren České republiky, 2015. ISSN 0037-6825.
- [15] ZÁDĚRA, Antonín; ŠENBERGER, Jaroslav a ELBEL, Tomáš. *Reoxidační pochody při odlévání slitin železa: Reoxidation processes at casting ferrous alloys*. 1. vyd. Brno: Česká slévárenská společnost, 2009. ISBN 978-80-02-02192-6.

- [16] ZEMČÍK, Ladislav. *Teorie metalurgických procesů (HPC 22/23Z): Lekce 7*. Online, PDF, Přednáška. Brno, 2022. Dostupné také z: https://moodle.vut.cz/pluginfile.php/503332/mod_resource/content/1/LEKCE7.pdf.
- [17] KLEIMT, B. et al. Dynamic process model for denitrogenation and dehydrogenation by vacuum degassing. In: *1st International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking*. 1. Lulea, Sweden, 1999.
- [18] REBAZA, Anna; POSNER, Esther; THIELMANN, Marcel; RUBIE, David a STEINLE-NEUMANN, Gerd. Experimental determination of carbon diffusion in liquid iron at high pressure. online. *American Mineralogist*. 2021, roč. 106, č. 12, s. 1950-1956. ISSN 0003-004X. Dostupné z: <https://doi.org/10.2138/am-2021-7644>. [cit. 2024-04-05].
- [19] ZÁDĚRA, Antonín. *Výroba slitin na bázi železa, niklu a mědi na vakuové indukční peci: slévárenské dny sborník = ... Foundry Days : proceedings : Brno, Czech Republic ...* 55. Brno: Dům techniky ČSVTS, 2018. ISBN 978-80-02-02832-1.
- [20] BŮŽEK, Zdeněk. *Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou teorii a praxi*. Hutnické aktuality (Výzkumný ústav hutnictví železa). Praha: Informetal, oborové středisko VTEI Výzkum. ústavu hutnictví železa v Dobré u Frýdku-Místku, 1979.
- [21] WINKLER, Otto a BAKISH, Robert. *Vacuum metallurgy*. New York: Elsevier Pub. Co., 1971. ISBN 0-444-40857-6.
- [22] ZEMČÍK, Ladislav. *Teorie metalurgických procesů (HPC 22/23Z): Lekce 6*. Online, PDF, Přednáška. Brno, 2022. Dostupné z: https://moodle.vut.cz/pluginfile.php/503332/mod_resource/content/1/LEKCE6.pdf. [cit. 2024-02-11].
- [23] ELBEL, Tomáš. *Vady odlitků ze slitin železa: klasifikace, příčiny a prevence*. 1. vyd. Brno: Matecs, 1992. ISBN (Váz.).
- [24] ZEMČÍK, Ladislav. Termodynamika: reoxid1600. online. In: *Odbor slévárenství*. Technická 2896/2, 616 69 BRNO, Budova A1, 17. patro. Dostupné z: <https://ust.fme.vutbr.cz/slevarenstvi/studium/studijni-opory>. [cit. 2024-02-11].
- [25] Ladle refining. online. In: KOPELIOVICH, Dmitri. *Substech*. 2012, 12. 12. 2023. Dostupné z: https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=ladle_refining. [cit. 2024-03-10].
- [26] SUNULAPHAŠIĆ, Raza; IMAMOVIĆ, Aida a AVDUŠINOVIĆ, Hasan. INTENSIFICATION OF LOW-CARBON STEEL DESULPHURISATION IN THE INDUCTION FURNACE. online. *Journal of Sustainable Technologies and Materials*. 2022, roč. 2, č. 3, s. 17-23. ISSN 2744-2659. Dostupné z: <https://doi.org/10.57131/jstm.2022.3.3>. [cit. 2024-04-05].
- [27] CHRÁST, Jaroslav. *Slévárenská zařízení*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2006. ISBN 80-7204-455-9.
- [28] *Giesserei-Praxis*. Berlin: Schiele und Schon, 1952. ISSN 0016-9781. Sommer, G.
- [29] CONSARC ENGINEERING LTD. Master Alloy VIM Furnaces. online. In: CONSARC ENGINEERING LTD. *Consarc*. 2020. Dostupné z: <https://consarc.com/products/master-alloy-vim-furnaces/>. [cit. 2024-03-09].
- [30] CONSARC ENGINEERING LTD. Two Chamber Horizontal Induction Skull Melting Furnace. online. In: CONSARC ENGINEERING LTD. *Consarc*. 2020. Dostupné z: https://consarc.com/product_categories/induction-skull-melting-furnaces-ism/. [cit. 2024-04-17].

- [31] ZÁDĚRA, Antonín. *I. Vakuová metalurgie: Výroba speciálních odlitků (PLI)*. Online, PDF, Přednáška. Brno: VUT v Brně, 2024. [cit. 2024-03-24].
- [32] HALMANN, M.; FREI, A. a STEINFELD, A. Vacuum Carbothermic Reduction of Al₂O₃, BeO, MgO-CaO, TiO₂, ZrO₂, HfO₂ + ZrO₂, SiO₂, SiO₂ + Fe₂O₃, and GeO₂ to the Metals. A Thermodynamic Study. online. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2011, roč. 32, č. 4, s. 247-266. ISSN 0882-7508. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/08827508.2010.530723>. [cit. 2024-04-07].
- [33] HALMANN, Martin; STEINFELD, Aldo; EPSTEIN, Michael a VISHNEVETSKY, Irina. Vacuum Carbothermic Reduction of Alumina. online. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2013, roč. 35, č. 2, s. 126-135. ISSN 0882-7508. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/08827508.2012.706762>. [cit. 2024-04-07].
- [34] CONSARC ENGINEERING LTD. Electrode VIM Furnaces. online. In: CONSARC ENGINEERING LTD. *Consarc*. 2020. Dostupné z: <https://consarc.com/products/electrode-vim-furnaces/>. [cit. 2024-03-09].
- [35] AMG ENGINEERING. VIM 100 – 4000. online. In: AMG ENGINEERING. *ALD VACUUM TECHNOLOGIES*. Dostupné z: <https://www.ald-vt.com/portfolio/engineering/vacuum-metallurgy/vim-100-4000/>. [cit. 2024-03-21].
- [36] Vakuová indukční tavicí pec. online. In: *IKS*. Dostupné z: <https://cz.iksvacuum.com/vacuum-ovens-furnaces/vacuum-induction-melting-furnace.html>. [cit. 2024-03-21].
- [37] VACUUM MELTING SYSTEMS: Vacuum Melting Technologies and Equipment. online. In: *Seco/Warwick*. 2013. Dostupné z: <https://www.secowarwick.com/en/products/vacuum-metallurgy/>. [cit. 2024-03-21].
- [38] GAO, Xiao-yong; ZHANG, Lin; QU, Xuan-hui; CHEN, Xiao-wei a LUAN, Yi-feng. Effect of interaction of refractories with Ni-based superalloy on inclusions during vacuum induction melting. online. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2020, roč. 27, č. 11, s. 1551-1559. ISSN 1674-4799. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2098-9>. [cit. 2024-03-21].
- [39] KENNEDY, RL; JONES, RM; DAVIS, RM; BENZ, MG a CARTER, WT. Superalloys made by conventional vacuum melting and a novel spray forming process. online. *Vacuum*. 1996, roč. 47, č. 6-8, s. 819-824. ISSN 0042207X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(96\)00074-7](https://doi.org/10.1016/0042-207X(96)00074-7). [cit. 2024-04-18].
- [40] CONSARC ENGINEERING LTD. Vertical Vacuum Precision Investment Casting Furnaces. online. In: CONSARC ENGINEERING LTD. *Consarc*. 2020. Dostupné z: <https://consarc.com/products/vacuum-precision-induction-casting-furnaces/>. [cit. 2024-04-17].
- [41] CONSARC ENGINEERING LTD. Vacuum Cap Furnaces. online. In: CONSARC ENGINEERING LTD. *Consarc*. 2020. Dostupné z: <https://consarc.com/products/vacuum-cap-furnaces/>. [cit. 2024-03-09].
- [42] CONSARC ENGINEERING LTD. Successful Vacuum Cap (VCAP) Trials. online. In: CONSARC ENGINEERING LTD. *Consarc*. 2020. Dostupné z: <https://consarceng.com/article/successful-vacuum-cap-vcap-trials/>. [cit. 2024-03-09].
- [43] ARDELEAN, E; SOCALICI, A; ARDELEAN, M; ȘERBAN, S a VăTășESCU, M. The analysis of the steel deoxidation process in a vacuum installation. online. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, roč. 163. ISSN 1757-8981. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/163/1/012025>. [cit. 2024-04-17].
- [44] ADOLF, Zdeněk a SOCHA, Ladislav. *Secondary Metallurgy: Lecture notes*. VŠB - Technical University of Ostrava, 2016. Dostupné z:

- http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory_FMMI_ENG/2_rocnik/MMT/Secondary%20Metallurgy.pdf. [cit. 5. 5. 2024].
- [45] Electroslag Remelting. online. In: KOPELIOVICH, Dimitri. *Subtech*. 2012, 13.12.2023. Dostupné z: https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=electroslag_remelting. [cit. 2024-04-18].
- [46] ARH, Boštjan; PODGORNIK, Bojan a BURJA, Jaka. Electroslag remelting: A process overview. online. *Materiali in tehnologije*. 2016, roč. 50, č. 6, s. 971-979. ISSN 15802949. Dostupné z: <https://doi.org/10.17222/mit.2016.108>. [cit. 2024-04-18].
- [47] JAKUBČÍKOVÁ, Lucie. *Návrh technologie a ověření výroby malých ocelových ingotů*. Diplomová práce. Brno: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, odbor slévárenství, 2019.
- [48] JAKUBEC, Petr. *Použití exotermických nálitků u odlitků ze slitin hliníku*. Diplomová práce. Brno: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, odbor slévárenství, 2019.
- [49] ČADA, Radek. *Technologie I: část tváření a slévání : (návodů do cvičení)*. 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1998. ISBN isbn80-7078-540-3.
- [50] HOŘÍNEK, Jakub. *MIKROČISTOTA OCELÍ VYRÁBĚNÝCH VE VAKUOVÝCH INDUKČNÍCH PECÍCH*. Bakalářská práce, vedoucí doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2021. Dostupné také z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=225502.
- [51] TUČKOVÁ, Eva. *VÝROBA DVOUFÁZOVÝCH AUSTENITICKOFERITICKÝCH KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ S VYUŽITÍM VAKUOVÉ METALURGIE*. Diplomová práce, vedoucí doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. Dostupné také z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=174951.
- [52] ZEMČÍK, Ladislav. *Návodů do cvičení z fyzikální metalurgie - pro obor slévárenská technologie*. Vyd. 1. Učební texty vysokých škol (Vysoké učení technické v Brně). Brno: VUT, 1989. ISBN 80-214-1058-2.
- [53] E. V. BERLINDIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. *Microscopic examination of speelal steels using standard diagrams to assess the content of non-metallic inclusions*. Berlin.
- [54] FILA, Pavel; BALCAR, Martin a ODEHNALOVÁ, Adél. *59. Slévárenské dny; Sborník přednášek sekce metalurgie oceli na odlitky a ingoty: Hodnocení vlastností konstrukční oceli vyrobené technologií ESR*. Brno: Dům techniky ČSVTS, 2023. ISBN 978-80-02-02405-7.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbols

Označení	Legenda	Jednotka
p_B^*	parciální tlak nasycených par prvku B	[Pa]
p_B	disociační napětí prvku B	[Pa]
$^R a_A$	raoultova aktivita prvku A	[-]
K	rovnovážná konstanta reakce	[-]
p°	standardní atmosférický tlak	[Pa]
K_X	reakční konstanta	[Pa] nebo [Pa ⁻¹]
ΔG^0	změna standardní Gibbsovy energie	[J.mol ⁻¹]
R	molární plynová konstanta	[J.mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	teplota	[K]
[%X]	rozpustnost prvku v tavenině	[-]
f_X	aktivitní koeficient prvku X	[-]
p_{X_2}	parciální tlak molekulární složky X ₂ v atmosféře	[Pa]
$[\%X]_{oc}$	rozpustnost prvku v oceli	[-]
$[\%X]_t$	zbytková koncentrace rozpuštěného plynu v tavenině	[-]
$[\%X]_r$	rovnovážná koncentrace rozpuštěného plynu v tavenině	[-]
$[\%X]_0$	původní koncentrace rozpuštěného plynu v tavenině	[-]
A	aktivní povrch fázového rozhraní tavenina – plynná fáze	[m ²]
V	objem	[m ³]
D_x	difuzivita prvku X	[m ² s ⁻¹]
δ	tloušťka vrstvy mezifázového rozhraní	[m]
t	doba odplyňování	[s]
v	rychlost	[m.s ⁻¹]
r	poloměr	[m]
ρ	hustota	[kg.m ⁻³]
η	dynamická viskozita kapaliny	[kg.m ⁻¹ .s ⁻¹]
G	tíhové zrychlení	[m.s ⁻²]
E	konstanta aktivační energie vyžadovaná pro difuzní proces	[J.mol ⁻¹]
$^H a_X$	Henryho aktivita prvku X	[-]
A_i	je konstanta termodynamických veličin	[-]
B_i	konstanta určená podílem stechiometrických koeficientů	[-]
Q	tavící výkon	[kW.h-1]
H	výška	[mm]
D	vnější průměr	[mm]
d	vnitřní průměr	[mm]
β	součinitel stahování kovu	[-]
x	koeficient nehospodárnosti nálitku	[-]
D	vnitřní průměr	[mm]
β	součinitel stahování kovu	[-]
S_0	povrch ochlazované části odlitku	[m ²]
δ	tloušťka vrstvy mezifázového rozhraní	[m]
M	modul	[cm]

Zkratky

Označení	Legenda
EOP	elektrická oblouková pec
ESR	(Electroslag remelting) = elektrostruskové přetavování
VAR	(Vacuum arc remelting) = obloukové přetavení za vakua
VD	(Vacuum degassing) = proces odplynění ve vakuu
VAD	(Vacuum arc degassing) = vakuové odplynění s obloukovým přihřevem
LF	(Ladle furnace) = pánvová pec
FDU	(Foundry degassing unit) = odplyňující jednotka
FCC	plošně středěná kubická mřížka
BCC	bodově středěná kubická mřížka
VHM	Vítkovice Heavy Machinery
LKG	litina s kuličkovým grafitem
VIM	(Vacuum induction melting) = vakuové indukční pece s vakuovanou komorou
VCAP	(Vacuum cap furnaces) = vakuové indukční pece s odklopným víkem
VPIC	(Vacuum precision investment casting) = vakuová pec pro lití na vytavitelný model
ISM	(Induction skull melting) = technologie pro tavení titanových slitin ve vakuové indukční peci
VOD	(Vacuum oxygen decarburisation) = vakuové oduhličení
VCD	(Vacuum carbon deoxidation) = dezoxidace uhlíkovým varem za vakua
VUT	Vysoké učení technické
ST	samotuhnoucí směsi

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1	katalog exotermických nálitků firmy faprosid
Příloha 2	protokol z 1. tavby
Příloha 3	protokol z 2. tavby
Příloha 4	protokol z 3. tavby
Příloha 5	tabulka s obsahy C a S z pece tavby 886 EOP
Příloha 6	tabulka s obsahy C a S z pece tavby 887 VD
Příloha 7	tabulka s obsahy C a S z pece tavby 888 ESR