# 1. Interakce cementových směsí s tekutými kovy

Ing. Ladislav Tomek, Ing. Ivo Stachovec, prof.Ing. Karel Rusín, CSc.

## 1.1 Litina s lupínkovým grafitem

Cílem laboratorní části bylo navržení zkušebního odlitku, na kterém se bude vyhodnocovat vliv tekuté litiny s lupínkovým grafitem na penetraci do cementových forem. Provedena byla experimentální tavba.

## 1.1.1 Tvar zkušebního tělesa a jader

1. Zkušebním tělesem byl válec o průměru 120 mm a výšce 150 mm.

2. K prodloužení doby tuhnutí tvořila vnější obálku válce sibralová (tepelná) izolace, v níž byly vytvořeny prostory pro uložení jader (*Obr.1.1*).

3. Do sibralové izolace byla v polovině výšky založena klínová jádra s rozdílnými poloměry zaoblení z důvodu dosažení rozdílných teplotních podmínek (*Obr.1.2*). Jádra byla rozložena po obvodu rovnoměrně vždy po 90°. Dvojice jader se stejným poloměrem zaoblení byly založeny vždy proti sobě.

4. Zvýšení metalostatického tlaku bylo docíleno použitím nálitku stejného průměru jako má zkušební odlitek. Vnější obálku nálitku opět tvořila sibralová (tepelná) izolace.

5. Při návrhu jader byl zachován základní tvar, který použil při své zkoušce Jelínek [1]. To znamená, že byla navržena klínová jádra s vrcholovým úhlem 30° a dvěma rozdílnými poloměry zaoblení špičky (R10, R20). Nicméně po zmenšení zkušebního odlitku byla i jádra proporcionálně zmenšena (*Obr.1.2*).



Obrázek 1.1: Tepelná izolace zkušebního tělesa



Obrázek 1.2: Navržené rozměry jader

## 7.1.2 Laboratorní tavba

#### a) Složení směsi a vlastnosti:

Ostřivo - 82,5%, Portlandský cement 42,5N - 10%,  $H_2O$  - 4%, Dextrin - 1,5%, Ca $Cl_2$  – 2%, po vytvrzení směsi měla jádra pevnost v tlaku 1,63 MPa, prodyšnost po 24 hodinách 200 n.j.p. V jaderníku byla vyrobena celkem 4 jádra.

### b) Výroba formy

Do bentonitové formovací směsi byl ručně zaformován jeden zkušební odlitek, tzn. jedna sibralová izolace se založenými jádry a další izolace tvořila nálitek. Ten byl koncipován jako atmosférický. Vtoková soustava byla vytvořena tak, aby lití probíhalo spodem (klidné plnění bez dynamického tlaku). Zářez, který plnil zkušební odlitek, byl přiveden pod úhlem 45° k hlavním osám jader.

### <u>c) Tavení a lití</u>

Tavení kovu probíhalo v elektrické indukční peci s kyselou vyzdívkou. Kapacita kovu v peci je 40kg. Odlévána byla EN – GJL- 350. Před vlastním odlitím byl odlit do kovové formy vzorek na rozbor. Ten byl proveden na opticko emisním spektrometru s doutnavým výbojem SPECTRUMAT GDS-750. Výsledky jsou průměrné ze tří měření (*Tab.1.1*-[hmot.%]). Forma byla odlévána 46 hod od vyrobení jader. Teplota lití byla 1302°C (měřena ponorným termočlánkem).

С	Si	Mn	Р	S	Cr	Cu	Mg
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
2,97	1,76	0,21	0,068	0,043	0,05	0,107	0,000

Tabulka 1.1:	Výsledky spe	ktrální analýzy
--------------	--------------	-----------------

### d) Příprava vzorků

Z odlitku byly odebrány 3 vzorky. Vždy ve směru kolmém k povrchu odlitku (*Obr.1.3*), aby bylo možno sledovat interakce forma-kov. Vzorky byly zalisovány a na jejich povrchu připraveny metalografické výbrusy konvenčním postupem, tj. broušením za mokra na brusných papírech, leštěním diamantovými pastami.



Obrázek 1.3: Místo odběru vzorků

### e) Analýza rozhraní forma-kov

Studium a fotodokumentace struktury byly provedeny na rastrovacím elektronovém mikroskopu PHILIPS XL 30 v zobrazovacím módu BSE (zpětně odražených elektronů). Lokální chemické analýzy byly provedeny metodou EDS (energiově dispersním spektrometrem).



Obrázek 1.4: Snímek 51097

Popis ana	lýzy	Prvek [at.%]								
č.snímku	místo	Cu [%]	S [%]	O [%]	AI [%]	Si [%]	CI [%]	K [%]	Ca [%]	Fe [%]
51097	1	1,15	49,90							48,95
51097	2		46,05							53 <i>,</i> 95
51097	3			56,28						43,72
51097	4			60,39	1,69	20,05	0,76	2,20	1,67	13,23

Tabulka 1.2 Analýza snímku 51097

Na snímku 51097 v místech 1 a 2 byl analyzován FeS, v místě 3 oxid na bázi železa, a v místě 4 se jedná o komplexní oxid na bázi křemíku a železa s malým zastoupením prvků Al, Cl, K a Ca.



Obrázek 1.5: Snímek 51101

Prvek	[at.%]
S	47,81
Fe	52,19

Tabulka 1.3 Analýza snímku 51101

V místě 1 na snímku 51101 můžeme pozorovat větší množství vzniklého FeS.



Obrázek 1.6: Snímek 51107

Popis an	alýzy		Prvek [at.%]					
č.snímku	místo	O [%]	AI [%]	Si [%]	S [%]	Ca [%]	Ti [%]	Fe [%]
51107	1			7,90	39,88		1,02	51,20
51107	2	55,65	1,95	11,86	4,51	0,85	0,39	24,80

TUDUIKU 1.4. AHUIYZU SHIIHKU SILO7	Tabulka	1.4:	Analýz	a sním	ku 51	107
------------------------------------	---------	------	--------	--------	-------	-----

Snímek 51107 zachycuje pohled na zrno křemenného ostřiva, které je nataveno k základnímu materiálu. V místě 1 byl analyzován FeS s malým podílem Si a Ti. V místě 2 komplexní oxid na bázi železa a křemíku s podílem S, a menším množstvím Al, Ca a Ti.

#### Shrnutí analýzy rozhraní:

Lze říci, že při odlévání do cementové formovací směsi s portlandským cementem, probíhají na rozhraní formy a kovu chemické reakce za vzniku komplexních oxidů na bázi křemíku, železa a hliníku. Zarážející je velký výskyt FeS. Ten je pravděpodobně způsoben obsahem Ca(SO)<sub>4</sub> v cementu. Síran vápenatý je přidáván buď ve formě sádrovce nebo jako anhydrit. Má funkci zpomalovače tuhnutí cementu tím, že váže rychle tuhnoucí alit. Prvky jako Si, Al, Ca a Fe mohou být uvolňovány tepelným rozkladem z produktů hydratace cementu.



Obrázek 1.7 Závislost obsahu síry [hm.%] na vzdálenosti od rozhraní v [mm]

	Obsah S [hmot.%]							
	Obsah S [%] v Obsah S [%]-vzorek Doporučen							
Vzdálenost od rozhraní [mm]	odlitku	tavba	max. obsah S					
0,5	0,011	0,009	0,03					
1	0,012	0,009	0,03					
1,5	0,011	0,009	0,03					
2	0,010	0,009	0,03					

Tabulka 1.5: Chemická analýza síry ve zkušebním odlitku

#### f) Matematický model

Byl vytvořen zjednodušený model mechanické penetrace v programu Mathcad. Tento model uvažoval vliv teploty a chemického složení dané litiny. Byla použita rovnice pro výpočet úhlu smáčení z [2] a [3]. Autoři [3] uvádějí, že tato rovnice byla sestavena pro následující rozsah podmínek (chemického složení a licí teploty):

3,04 – 3,67% C; 1,74 – 2,41% Si; 0,07 – 0,71% Mn; 0,03 – 0,13% P; 0,01 – 0,14% S a licí teplotu v rozsahu 1300 - 1400°C.



Obrázek 1.8 Výpočtový model v programu Mathcad



Obrázek 1.9 Výpočtový model v programu Mathcad

Na *obr. 1.9* je grafické znázornění  $h=f(p_2)$  pro formovací směs s velikostí zrna  $d_{50}=0,248$  mm (Szczakowa -pozn. horní přímka) a  $d_{50}=0,376$  mm (Šajdíkovy Humence- pozn. spodní přímka). Autoři [2] uvádějí, že při měření tlaku plynů ve formách různých směsí bylo dosahováno rozmezí 1-1,25 atm. Tlak plynů ve formě byl uvažován i v tomto modelu, a jelikož jsme neprováděli žádná měření tlakového režimu u cementových formovacích směsí, tak jsme použili mezní tlaky od autorů [2]. Pro dolní mez to byla 1atm (101300 Pa) a pro horní mez 1,25 atm (130000 Pa). S rostoucím tlakem plynů pochopitelně roste i kritická výška kovu.

#### Shrnutí výsledků matematického modelu:

Po vyčíslení kritických výšek pro mezní tlaky jsme dostali nejnižší hodnotu 36,3 cm sloupce kovu. Tato hodnota je pro atmosférický tlak a pro velikost zrna d50=0,376 mm (Šajdíkovy Humence). Pokud si uvědomíme, že uspořádání experimentu bylo: výška nálitku 15cm, plus polovina výšky válce k ose jádra (7,5 cm), tak se dostáváme na hodnotu 22,5 cm sloupce kovu. I kdybychom uvažovali výšku obou izolačních válců (výška jednoho válce byla 15cm), tak se dostáváme na hodnotu 30cm. I tato hodnota je menší než kritická výška 36,3 cm. Je patrné, že k mechanické penetraci by nemělo vůbec dojít.

#### 1.2 Litina s kuličkovým grafitem

Zvýšený obsah síry je v pojivu nebezpečný pro litinu s kuličkovým grafitem. V následující tavbě byla zkoušena pojiva na bázi Portlandu a Secaru (hlinitanového cementu), v němž je velice nízký obsah síry.

#### 1.2.1 Složení jádrových směsí

Vyrobena byla celkem 4 jádra ze dvou různých cementových směsí. Celkové množství namíchané dávky jedné směsi bylo 1000 g.

Složka	Množství
Ostřivo	82,5%
Portl. cement I. 42,5N	10,0%
CaCl <sub>2</sub>	2,0%
Dextrin	1,5%
H <sub>2</sub> O	4,0%

Tab.1.6 S	ložení	směsi	č.1
-----------	--------	-------	-----

Složka	Množství
Ostřivo	80,8%
Cement Secar 71	10,0%
CaCl <sub>2</sub>	0,2%
Dextrin	2,0%
H <sub>2</sub> O	7,0%

Tab. 1.7 Složení směsi č. 2

#### 1.2.2 Formování

Forma byla formována ručně z bentonitové směsi. Model se skládal ze tří rozebíratelných částí, pro snadné zaformování. Tělo odlitku tvořily dvě části a dělící rovina procházela horní plochou známek. Na model odlitku se nasadil nálitek, který byl koncipován jako atmosférický. Do formy byla zaformovaná vtoková soustava, která byla složená ze šamotových trubek. Vtok byl řešen pomocí vyhražené vtokové jamky. Po zaformování modelu a jeho vyjmutí se do formy založila jádra, která se zajistila pískováčky jak je vidět z *obr.1.10.* 



Obr. 1.10 Pohled do formy se založenými zkušebními jádry

1.2.3 Příprava taveniny a odlévání

Tavení kovu probíhalo v nízkofrekvenční indukční kelímkové peci s kyselou vyzdívkou. Metoda modifikace byla pomocí plněného profilu. Odlévaný materiál byla litina s kuličkovým grafitem EN-GJS-400-18(15) (DIN 1693 – GGG 40). Před odlitím byl odebrán vzorek pro stanovení chemického složení na optickém emisním spektrometru SPECTROMAXx DIA2000SE. Výsledek spektrální analýzy ukazuje *tab.1.8.* 

Prvek	С	C leco	Si	Mn	S	S leco	Р	Cr	Ni	Cu	Мо	Mg
Množství v [%]	3,28	3,75	2,75	0,16	0,012	0,014	0,047	0,014	0,013	0,03	0,007	0,065
Prvek	AI	Ti	v	W	Pb	Sb	Sn	Zn	Ν	C eq	S eut	
Množství v [%]	0,01	0,011	0,002	<0,007	0,008	0,002	0,005	0,004	0,004	4,68	1,1	

Tab. 1.8 Výsledky spektrální analýzy

Ze změřeného složení je struktura vyráběné litiny vzhledem k obsahu Cu a Sn feritickoperlitická. Teplota taveniny měřena z pánve ponorným termočlánkem:

t<sub>L</sub> = 1435 °C Doba lití τ<sub>L</sub> ≈ 20 s

#### 1.2.4 Analýza vzorků

Snímek 55712 P2 je charakteristickým pohledem na strukturu povrchu odlitku, jehož povrch byl ve styku se směsí portlandského cementu. Jak je vidět ze snímku v povrchu odlitku se nachází vrstva přechlazeného lupínkového grafitu, která směrem do hloubky odlitku přechází ve vrstvu červíkovitého grafitu. Následuje vrstva nestandardně tvarovaného grafitu, která se více či méně odlišuje od tvaru kulovitého. Tato vrstva různě degenerovaného grafitu zasahuje do hloubky kolem 0,3 mm. Za touto vrstvou se nachází kuličkový grafit.



Obrázek 1.11: Snímek 55712 P2

Na snímku 55706 P2 je vidět síra, která se vyloučila v různých sloučeninách. V místě 1 a 4 jsou nalezeny FeS, v místě 2 a 5 jsou kulovité vměstky sulfidů na bázi hořčíku s malým množstvím křemíku a manganu, v místě 3 vidíme komplexní oxid na bázi síry, železa a s minimálním obsahem křemíku.



Obrázek 1.11: Snímek 55706 P2

U snímku 55715 P2- jsou hluboce zapečená zrna ostřiva SiO<sub>2</sub>. Z důvodu toho, že zapečený kov mezi zrny ostřiva není spojen se základní kovovou hmotou je možné se domnívat, že tato penetrace mohla být způsobena metalostatickým tlakem roztaveného kovu. Dále lze identifikovat nerozpuštěné očkovadlo, které je vyloučeno na hranicích zrn.



Obrázek 1.12: Snímek 55715 P2-

Na snímku 55732 P1- je vidět rozpad kuliček grafitu, který přechází až na chunky grafit. V místě 1 je sulfid MgS s min. obsahem Si a Mn. V místě 2 se nachází sloučenina FeS a v místě 3 vidíme komplexní oxid obsahující prvky Fe, S, Si, Mg a Mn.



Obrázek 1.13: Snímek 55732 P1-

Síra patří mezi antiglobulitizační prvky, neboť snižuje napětí na rozhraní mezi taveninou a grafitem na prismových rovinách a tím usnadňuje vznik lupínkového grafitu. To způsobilo že, i když byl v tavenině po modifikaci dostatečný obsah hořčíku pro nukleaci kuličkového grafitu a nízký obsah síry, jak ukazuje chemická analýza, tak síra difundující ze směsi do povrchové vrstvy spotřebovala veškerý zbytkový hořčík a způsobila degeneraci grafitu.

Snímek 55996 S2- je charakteristickým pohledem na strukturu povrchu odlitku, jehož povrch byl ve styku se směsí hlinitanového cementu Secar 71. Na snímcích je patrné oduhličení povrchu a to do té míry, že podél povrchu zcela chybí kuličky grafitu. Na snímku v místě 1 vidíme zřejmě prstence nečistot oxidů apod., které se nahromadily kolem vznikající kuličky grafitu, při jejím růstu.



Obrázek 1.14: Snímek 55996 S2-

Na snímku 55987 S1- můžeme vidět v místě 1 a 2 oxid Fe-Si. Dále je zde možné pozorovat tzv. ocásky kolem kuličky grafitu. Množství síry v tomto případě nebylo dostatečné pro rozpad kuličky a vznik lupínkového grafitu.



Obrázek 1.15: Snímek 55987 S1-

## 1.3 Litá ocel

V této části je popsán vliv cementových forem na povrchovou strukturu odlitků z oceli. Dále je popsán vliv cementových forem ke vzniku zapečenin, kvalitě povrchu a také vzniku komplexních sloučenin na rozhraní cementové formy a lité oceli.

#### 1.3.1 Zkušební těleso

Byl vybrán zkušební odlitek obr. 7.3.9, na kterém bylo možné porovnat vliv tloušťky odlitku na vznik komplexních sloučenin a kvalitě povrchu.



Obr. 1.16 Zkušební model

Jednotlivé tloušťky schodů byly odstupňovány po 25 mm. Tedy v nejtenčím místě odlitku byla stěna tlustá 25 mm a v nejtlustším 100 mm. (celkem 4 schody) Hmotnost odlitku bez vtokové soustavy byla stanovena na cca 40 kg. Odlitek byl odlit přes vtokovou soustavu ze šamotových tvarovek se zaústěním do boku. Na odlitek byl přidán nálitek o hmotnosti cca 15 kg

### 1.3.2 Složení cementových směsí

Ze zkušeností s praktickým a technologickým chováním cementových směsí byly vybrány stejné směsi jako v *kap.1.2.* 

### 1.3.3 Formování

Pro výrobu každé formy bylo zapotřebí cca 80 kg cementové směsi. To nebylo možné provést v laboratorních podmínkách. Míchací buben pro přípravu malt a betonových směsí byl opatřen krytem a otvorem pro dávkování tekutých složek směsi *obr.1.17.* 



Obr.1.17 Upravený mísič

Kvalitu forem ukazuje *obr.1.18.* Pro porovnání kvality dosaženého povrchu odlitku a výskytu nečistot byla polovina každé formy natřena zirkonovým nátěrem.



Obr.1.18 Formy po vyjmutí modelu vlevo, směs č.1, vpravo směs č.2

## 1.3.4 Tavení a odlévání

Odlévána byla ocel GS20Mn6. Jedná se o nízkolegovanou feriticko-perlitickou manganovou ocel na odlitky.

Teplota kovu na žlábku byla 1630 °C. Složení lité oceli ukazuje tab. 1.9

	Ocel : GS20Mn6											
prvek [hmot.%]												
С	C Mn Si P S Cr Ni Cu V											
0,202	0,202 1,397 0,435 0,019 0,008 0,067 0,244 0,093 0,0											
Мо	Со	Al	Ti	Pb	Nb	W	В	Са				
0,016	0,032	0,043	0,011	0	0,014	0,014	0	0,002				

Tab. 1.9 Složení odlévané oceli

## 1.3.5 Příprava vzorků

Vzorky byly odebrány z otryskaných odlitků z natřené i nenatřené části z nejtlustšího a nejtenčího schodu jak je vidět na *obr.1.19*. Vzorky byly odebrány ve směru kolmém k povrchu odlitku a následně byly zalisovány, tak aby bylo možné sledovat strukturu materiálu od povrchu směrem do odlitku.



Obr. 1.19 Otryskaný odlitek

#### 1.3.6 Analýza vzorků

Studium struktury bylo provedeno na elektronovém rastrovacím mikroskopu PHILIPS XL 30 pomocí plošné analýzy zpětně rozptýleného záření BSE. Lokální chemická analýza byla provedena metodou EDS (energiově dispersním spektrometrem). Vzorky byly rozděleny a vyhodnocovány ve dvou skupinách, protože byly použity dvě různé cementové směsi s rozdílným chemickým složením.



*Obr.1.20 Leptaná struktura zkušebního odlitku litého do portlandského cementu (vlevo struktura 10 mm od povrchu, vpravo struktura pod povrchem vzorku)* 

Na *obr.1.20* vlevo je vidět, že struktura oceli je feriticko-perlitická. Perlit je zde velmi jemně vyloučen (globulitický perlit). Jemný perlit vzniká při nízké teplotě a krátkému času tuhnutí kovu. Na obr. vpravo je vidět oduhličení povrchu a to do té míry, že téměř zmizel perlit a ve struktuře se vyskytují feritická zrna. Dále je možné pozorovat poměrně velká zrna, která jsou vidět na leptaných vzorcích pouhým okem. Velké oduhličení povrchu způsobuje oxidační potenciál formy. Voda obsažená v cementové směsi a to buď ve vázané nebo volné formě se rozkládá a reaguje s uhlíkem podle rovnic (1) a (2). Následně vzniklý kyslík oxiduje uhlík a oduhličuje povrch.

Reakce vodní páry s uhlíkem rozpuštěným v oceli nebo litině:

 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2 (1)$ 

Reakce vytvořeného oxidu uhelnatého s vodní párou:

 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 (2)$ 

Tyto oxidy potom mohou dále reagovat s prvky v oceli a vytvářet tak nečistoty tzv. druhotnou oxidací.



*Obr.1.21 Leptaná struktura zkušebního odlitku litého do hlinitanového cementu (vlevo struktura 10 mm od povrchu, vpravo struktura pod povrchem vzorku)* 

Na *obr.1.21* vlevo je opět vidět feriticko-perlitická struktura. Perlit je vyloučen velmi jemný (globulitický perlit). Na obrázku vpravo je vidět pohled na oduhličenou strukturu. I v tomto případě můžem pozorovat oxidační účinek cementové formy a došlo k oduhličení povrchu, což popisují výsledky v tab.1.10 a zobrazení je patrné na obr.1.21. Můžeme vidět, že ani aplikace nátěru, který je běžně používán pro odlévání ocelových odlitků není schopen zabránit působení oxidačního potenciálu cementové formy.



Obr.1.21 Závislost obsahu C [hmot.%] na vzdálenosti od rozhraní [mm]

	Obsah C [%]							
Vzdálenost od rozhraní [mm]	Portland. cemnatřeno	Hlinitan. cem natřeno	Vzorek tavba	Hlinitan.cem nenatřeno				
0,5	0,09	0,11	0,202	0,15				
1	0,12	0,18	0,202	0,18				
1,5	0,17	0,19	0,202	0,18				
2	0,17	0,17	0,202	0,18				

Tab.1.10	Chemická	analýza	uhlíku ve	zkušebním	odlitku
----------	----------	---------	-----------	-----------	---------

#### 1.4 Shrnutí

#### Litina s lupínkovým grafitem

V rámci experimentální tavby byly provedeny analýzy rozhraní forma-kov, které potvrdily vznik chemických sloučenin na tomto rozhraní. Konkrétně se jednalo o komplexní oxidy na bázi křemíku, železa a hliníku. Výrazný a častý byl výskyt FeS. Jeho vznik bude souviset s CaSO<sub>4</sub> (síran vápenatý), který je přidáván do portlandského cementu jako zpomalovač tuhnutí.

Vytvořený matematický model v programu Mathcad prokázal vliv teploty lití a chemického složení tekuté litiny. S rostoucí teplotou a rostoucím obsahem uhlíku v tekuté litině se zvětšuje riziko mechanické penetrace. Výrazný je i vliv velikosti zrna formovací směsi d<sub>50</sub>. Pokud je úhel smáčení větší než 90° je z hlediska mechanické penetrace výhodnější použití menší velikosti d<sub>50</sub>. Pokud je úhel smáčení menší než 90° je z hlediska mechanické penetrace naopak výhodnější použití větší velikosti d<sub>50</sub>.

#### Litina s kuličkovým grafitem

Mezi kovem (litinou litina s kuličkovým grafitem) a směsí s portlandským cementem probíhají chemické reakce za vzniku oxidů, sulfidů a dalších sloučenin.

Při pozorování struktury povrchu odlitku můžeme pozorovat vrstvu přechlazeného lupínkového grafitu, která směrem do hloubky odlitku přechází ve vrstvu červíkovitého grafitu. Následuje vrstva nestandardně tvarovaného grafitu, která se více či méně odlišuje od tvaru kulovitého. Tato vrstva různě degenerovaného grafitu je do hloubky minimálně 0,5 mm. Za touto vrstvou se nachází kuličkový grafit. Vysvětlení tohoto jevu je, že síra obsažená v portlandském cementu v podobě sádrovce - CaSO<sub>4</sub> - difundovala do roztaveného kovu (síra se uvolňuje z produktů hydratace cementu). Síra patří mezi antiglobulitizační prvky, neboť snižuje napětí na rozhraní mezi taveninou a grafitem na prismových rovinách a tím usnadňuje vznik lupínkového grafitu.

To způsobilo že, i když byl v tavenině po modifikaci dostatečný obsah hořčíku pro nukleaci kuličkového grafitu a nízký obsah síry, jak ukazuje chemická analýza, tak síra difundující ze směsi do povrchové vrstvy spotřebovala veškerý zbytkový hořčík viz reakce (3) a způsobila degeneraci grafitu. Další ztráta hořčíku v povrchové vrstvě mohla být způsobena oxidací hořčíku kyslíkem z atmosféry formy viz. reakce (4). Oxidační atmosféru je možno nalézt ve formě bez použití kamenouhelné moučky minimálně několik minut po odlití.

 $[Mg] + [S] \rightarrow \{MgS\} (3)$ 

## $Mg] + [O] \rightarrow \{MgO\} (4)$

Častý byl také výskyt sekundární strusky ve struktuře. Reoxidací této sekundární strusky, která se dostane na hladinu a reaguje se vzdušným kyslíkem podle reakce (5) může docházet k dalším ztrátám Mg.

## $2 (MgS) + {O_2} \rightarrow 2 {MgO} + [S] (5)$

MgO uniká z lázně a síra se vrací zpět do lázně, kde váže další hořčík. Síra spotřebuje větší množství hořčíku, než odpovídá stechiometrické vazbě na Mg, a tak podporuje odeznívání modifikačního účinku.

V degradovaných vrstvách byl pozorován i rozpad kuliček grafitu, který přechází až na Chunky grafit. V okolí vzniku útvarů Chunky grafitu byly nalezeny sulfidické a oxidosulfidické vměstky: sulfid MgS s min obsahem Si a Mn, FeS a komplexní oxidy obsahující prvky Fe, S, Si, Mg a Mn.

Mezi kovem (litinou s kuličkovým grafitem) a směsí s hlinitanovým cementem probíhají rovněž chemické reakce za vzniku oxidů, sulfidů a dalších sloučenin. Ze snímků je také patrné oduhličení povrchu do hloubky kolem 0,25 mm. Ve struktuře je dokonce možné sledovat zbytky nečistot po oduhličených kuličkách grafitu, které se ukazují po celé délce odlitku v místě jader jako prstence. Toto tvrzení dokládá nález zbytku grafitu ve středu prstence nečistot, který zřejmě nestačil oddifundovat při tuhnutí. Vysvětlení tohoto jevu je zřejmě v působení oxidační atmosféry prvních několik minut po odlití.

Stejně jako u směsi s portlandským cementem i u směsi s hlinitanovým cementem se vyskytovala sekundární struskovitost, která byla nalezena ve všech vzorcích. Oxidické vměstky mohou vznikat nejen skrze oxidující plyny, ale také skrze redukci křemičitanové směsi dle násl. reakce. (6)

### $SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO$ (6)

Na jednom ze snímků bylo možné pozorovat vliv síry, který způsobuje vznik tzv. ocásků kolem kuličky grafit. Na dalším ze snímků byl zobrazen prstenec nečistot, který se pravděpodobně vytvořil při nukleaci kuličky grafitu a po následném oduhličení zůstal ve struktuře. Po bodové analýze na EDX ve všech místech tohoto prstence byl indikován oxidický vměstek na bázi S, Mg, Si, Mn, Fe, Ca a Al.

Ukazuje se, že cementové formy mají silný oxidační charakter. Tento se projevuje výrazným snížením obsahu uhlíku (z 3,65 hm. %C na 0,6-0,9hm.% v závislosti na tloušťce stěny odlitku). Snížení obsahu uhlíku v odlévaném materiálu může mít významný vliv na mechanické vlastnosti povrchové vrstvy.

### Litá ocel

U zkoumaných vzorků z lité oceli, které byly ve styku s formou s Portlandským cementem bez nátěru byly na rozhraní kovu s formou nalezeny vměstky nejčastěji na bázi oxidů, křemičitanů a sulfidů. Tyto vměstky v mnoha případech pronikaly do kovu (až do hloubky 0,2 mm) a tvořily zde komplexní sloučeniny. Oxidy prvků Al, Si, Mn, Ni a Cu lze možné hledat ve složení lité oceli. Častý výskyt Mn v připečených vměstcích lze vysvětlit jeho vysokou rychlostí vypařování až 700 krát rychlejší než vypařování Fe. Vměstky typu Ca a S pochází z cementového pojiva, neboť ty jsou zde obsaženy ve formě sádrovce CaSO<sub>4</sub>. Ca dále může pocházet z urychlovače tuhnutí CaCl<sub>2</sub>, který se přidává do směsi pro rychlý nástup pevnosti. Difuzí se potom S a Ca dostaly do matrice kovu. Díky absenci nátěru jsou vměstky rozptýlené podél celého povrchu.

U zkoumaných vzorků s formou s nátěrem byly na rozhraní kovu s formou nalezeny vměstky nejčastěji na bázi oxidů, křemičitanů a sulfidů, podobně jako v předchozím případě. Nátěr zachytil nečistoty (sekundární strusku) a síra se více objevovala jako součást těchto připečených nečistot. I v případě nátěru se zde objevují dlouhé do kovu pronikající nečistoty (až do hloubky 0,2 mm) obsahující oxidy, sulfidy a křemičitany na bázi Fe, Ni, Mn.

U zkoumaných vzorků oceli, které byly odlévány do formy s hlinitanovým cementem bez nátěru na rozhraní kovu s formou nalezeny vměstky nejčastěji na bázi oxidů a křemičitanů, bez sulfidických vměstků. Díky absenci nátěru byly nečistoty rozptýleny podél celého povrchu. Oxidy prvků Al, Ti, Mn lze možné hledat ve složení lité oceli. Vměstky s Ca pocházejí z cementové směsi a z urychlovače tuhnutí CaCl<sub>2</sub>.

#### Literatura

[1] Jelínek, P., Pawlas, P. *Vliv par kovů a cristobalitické expanze na vznik hlubokých zapečenin u ocelových odlitků*. Slévárenství, 1988, roč. 36, č. 10, s. 412-421.

[2] Stefanescu, D.M., Giese, S.R., Piwonka, T.S., Lane, A.M. *Cast Iron Penetration in Sand Molds, Part I: Physics of Penetration Defects and Penetration Model*. AFS Transactions, vol. 104, 1996, 96-206, s. 1233-1248.

[3] Giese, S.R., Stefanescu, D.M., Barlow, J., Piwonka, T.S. *Cast Iron Penetration in Sand Molds, Part II: Experimental Evaluation of Some Main Parameters Responsible for Penetration*. AFS Transactions, vol. 104, 1996, 96-207, s. 1249-1257.