Česká zemědělská univerzita v Praze Technická fakulta

Katedra materiálů a strojírenské technologie



Vysokobórové slitiny železa

Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Rostislav Chotěborský, Ph.D. Autor práce: Bc. Jan Červený

PRAHA 2017

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Technická fakulta



Bc. Jan Červený

Silniční a městská automobilová doprava

Název práce

Vysokobórové slitiny železa

Název anglicky

High boron cast iron

Cíle práce

Cílem práce je určit vliv přísadových prvků na mikrostrukturu slitin Fe-B-C. Práce je zaměřena na literární rešerši v oblasti slitin železa s obsahem bóru nad 0,1 hmotn. %. Budou experimentálně posouzena vybraná chemická složení slitin Fe-B-C s analýzou struktury a chemického složení fází.

Metodika

- 1) Úvod
- 2) Slitiny železa, bóru a uhlíku
- 3) Vliv přísadových prvků na mikrostrukturu slitin Fe-B-C
- 4) Materiál a metody
- 5) Výsledky a diskuse

6) Závěr

Oficiální dokument * Česká zemědělská univerzita v Praze * Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 - Suchdol

Doporučený rozsah práce

60 stran

Klíčová slova

železo, bór, mikrostruktura, EDS, SEM

Doporučené zdroje informací

ANGUS, Harold T. Cast iron: physical and engineering properties. Elsevier, 2013.

CALLISTER, William D., et al. Materials science and engineering: an introduction. New York: Wiley, 2007. CAMPBELL, John. Complete casting handbook: metal casting processes, techniques and design.

Butterworth-Heinemann, 2011.

GALE, William F.; TOTEMEIER, Terry C. (ed.). Smithells metals reference book. Butterworth-Heinemann, 2003.

GHOSH, Ahindra; CHATTERJEE, Amit. Iron Making and Steelmaking: Theory and Practice. PHI Learning Pvt. Ltd., 2008.

HUME-ROTHERY, William. The structures of alloys of iron: an elementary introduction. Elsevier, 2013. KUBASCHEWSKI, Ortrud. Iron—Binary phase diagrams. Springer Science & Business Media, 2013.

PORTER, David A.; EASTERLING, Kenneth E.; SHERIF, Mohamed. Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint). CRC press, 2009.

Předběžný termín obhajoby 2016/17 LS – TF

Vedoucí práce doc. Ing. Rostislav Chotěborský, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra materiálu a strojírenské technologie

Elektronicky schváleno dne 15. 2. 2016

doc. Ing. Miroslav Müller, Ph.D. Vedoucí katedry Elektronicky schváleno dne 2. 3. 2016

prof. Ing. Vladimír Jurča, CSc. Děkan

V Praze dne 05. 04. 2016

Oficiální dokument * Česká zemědělská univerzita v Praze * Karnýcká 129, 165 21 Praha 6 - Suchdol

Čestné prohlášení

Čestně prohlašuji, že diplomovou práci "*Vysokobórové slitiny železa*" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce. Dále jsem používal odbornou literaturu a další informační zdroje, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 31. 3. 2017

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval za pomoc při zpracování své diplomové práce vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Rostislavu Chotěborskému, Ph.D. Děkuji mu i za velkou pomoc při realizaci praktického experimentu.

Vysokobórové slitiny železa

High-boron iron alloys

Abstrakt:

Diplomová práce pojednává o vlivu přísadových prvků na mikrostrukturu slitin Fe – B – C. Nejprve v teoretické části v rámci rešerše, kdy je práce řešena v oblasti slitin železa s obsahem bóru nad 0,1 % hmot. A dále i ostatních přísadových prvků, které ovlivňují mikrostrukturu. V praktické části byla pomocí experimentálního plánu posouzena vybraná chemická složení slitin Fe – B – C. Tyto slitiny byly s vybraným chemickým složením odlity. Byly na nich zkoumány změny mikrostruktury s analýzou chemického složení fází. Na závěr proběhlo statistické vyhodnocení.

Klíčová slova:

Vysokobórové slitiny železa, mikrostruktura, boridy, EDS, SEM

Summary:

Thesis discusses the influence of alloying elements on the microstructure of Fe - B - C alloys. Theoretical part of the diploma thesis include literature review, where we describe iron alloys with a boron content above 0.1 wt. %. A further and other alloying elements which affect the microstructure. The practical part of diploma thesis include description of the experimental procedure, selected chemical composition of the Fe – B – C alloys. These alloys were used for casting. Microstructure and chemical composition of phases were determined. The last step were statistical evaluations of measured data and determining of conclusions.

Keywords:

High boron cast steel, microstructure, borides, EDS, SEM

Obsah

| 1. | Úv | od | | 1 |
|----|------|-------|---|----|
| 2. | Slit | iny à | železa, bóru a uhlíku | 2 |
| 2 | .1 | Slit | iny Fe – C | 2 |
| 2 | .2 | Slit | iny Fe – B – C | 5 |
| 3. | Vli | v pří | sadových prvků na mikrostrukturu slitin Fe – B – C | 9 |
| 3 | .1 | Vliv | v škodlivých a prospěšných prvků na mikrostrukturu Fe – C | 9 |
| | 3.1 | .1 | Prvky škodlivé v mikrostruktuře Fe – C | 9 |
| | 3.1 | .2 | Prvky prospěšné v mikrostruktuře Fe – C | 10 |
| 3 | .2 | Vliv | v škodlivých a prospěšných prvků na mikrostrukturu Fe – B – C | 12 |
| | 3.2 | .1 | Prvky škodlivé v mikrostruktuře Fe – B - C | 12 |
| | 3.2 | .2 | Prvky prospěšné v mikrostruktuře Fe – B - C | 13 |
| 4. | Me | tody | a materiály | 15 |
| 4 | .1 | Výŗ | oočet a návrh vsázky | 15 |
| | 4.1 | .1 | DoE a procentuální výpočet vsázky | 16 |
| | 4.1 | .2 | Výpočet vsázky | 17 |
| 4 | .2 | Mat | teriály použité na výrobu slitin | 20 |
| 4 | .3 | Tav | ba a odlití vzorků | 22 |
| 4 | .4 | Příp | prava vzorku na metalografii | 24 |
| 4 | .5 | Lep | tání dle metody Klem 1 a Nital | 26 |
| | 4.5 | .1 | Klem 1 | 26 |
| | 4.5 | .2 | Nital | 27 |
| 4 | .6 | Star | novení velikosti a podílů nekovových vměstků | 27 |
| 4 | .7 | Měì | ření velikosti sekundárních zrn | 29 |
| 4 | .8 | Měì | ření velikosti a tloušťky boridů, a velikosti primárního zrna | 30 |
| 4 | .9 | Měi | ření podílu perlitu | 32 |
| 4 | .10 | Р | odíl boridů | 33 |
| 5. | Vý | sledk | xy a diskuze | 35 |

| 5 | 5.1 | Výs | ledky tavby | 35 |
|-----|-----|-------|---|-----|
| 5 | 5.2 | Výs | ledky určení velikosti a podílů nekovových vměstků | 36 |
| | 5. | 2.1 | Výsledky určení velikosti nekovových vměstků | 36 |
| | 5. | 2.2 | Výsledky určování podílu nekovových vměstků | 37 |
| 5 | 5.3 | Výs | ledky měření velikosti sekundárních zrn | 40 |
| 5 | 5.4 | Výs | ledky měření velikosti austenitických zrn a tloušťky boridů | 42 |
| | 5. | 4.1 | Výsledky měření velikosti austenitických zrn | 42 |
| | 5. | 4.2 | Výsledky měření tloušťky boridů | 44 |
| 5 | 5.5 | Výs | ledky měření podílu perlitu | 46 |
| 5 | 5.6 | Výs | ledky měření podílu boridů | 48 |
| | 5. | 6.1 | Srovnání jednotlivých experimentů s fázemi odlitků | 52 |
| 5 | 5.7 | AN | OVA | 54 |
| | 5. | 7.1 | Anova – Výsledky primárního měření | 54 |
| | 5. | 7.2 | Anova – stanovení efektů s interakcemi | 58 |
| | 5. | 7.3 | Složení vzorků experimentu | 61 |
| 6. | Zá | ávěr | | 62 |
| 7. | Se | eznam | použité literatury | 64 |
| 8. | Se | eznam | obrázků | I |
| 9. | Se | eznam | tabulek | III |
| 10. | | Sezna | am grafů a rovnic | IV |
| 11. | | Sezna | am použitých chemických prvků a sloučenin | V |
| 12. | | Sezna | m použitích zkratek a jednotek | VI |
| 13. | | Sezna | m příloh | VII |
| 14. | | Obraz | zová příloha | IX |

1. Úvod

V současné době se v oblasti metalurgie stále více zaměřuje pozornost na nové materiály a nové možnosti legování klasických ocelí, kdy legující prvky mohou zlepšit vlastnosti a užitné možnosti ocelí.

Jedním z těchto prvků je bór. Legování oceli bórem zvýšíme její pevnost, odolnost proti opotřebení a houževnatost. Toto legování není příliš nákladné. Dokonce v některých případech legování bórem může velmi snížit množství ostatních legujících prvků (chróm, vanad, nikl, mangan) nebo je úplně nahradit pro některé aplikace. Což by významně snížilo materiálovou závislost na těchto kovech.

Diplomová práce se zaměřuje na vliv přísadových prvků, především uhlíku, bóru, chrómu a neodymu na mikrostrukturu slitiny Fe - B - C.

Práci lze rozdělit na základní dvě části.

Na část teoretickou, kde v literární rešerši řešíme podíl vlivu bóru a dalších prvků ve vysokobórových slitinách.

A na část praktickou, kde se provedlo osm různých experimentálních vsázek, při různém chemickém složení slitiny dle Design of Experiments tak, aby se mohly tyto výsledky praktického pokusu statisticky vyhodnotit. Pomocí elektronového disperzního spektrometru (EDS) se stanovilo chemické složení. Povrch vzorků se leptal, aby se dala pod mikroskopem zjistit mikrostruktura a dal se posoudit celkový vliv příměsí na mikrostrukturu Fe – B – C, včetně chemického složení fází. V neposlední řadě se prováděla statická analýza pro stanovení vlivu chemického složení na mikrostrukturu vysokobórových ocelí.

2. Slitiny železa, bóru a uhlíku

Slitiny železa – uhlíku jsou již po tisíciletí známé materiály. Ale přidáním prvku bóru do slitin železa – uhlíku nám vznikají poměrně nové možnosti využití těchto slitin. Slitiny Fe - B - C nejsou úplně novou a neznámou slitinou, ale v poslední době se začíná pohled upínat na nové materiály se specifickými nároky, vysokou tvrdost a zároveň vysokou houževnatost, dobré tvářecí schopnosti atd. Dalším faktorem je snížit závislost na legujících prvcích. Kdy vlastnosti jiného legujícího prvku (chróm, vanad, nikl, wolfram, molybden) lze nahradit mnohem menším množstvím bóru, a to až o řády. Tím se může změnit i ekonomická náročnost při nahrazení těchto ocelí jinými [17].

2.1 Slitiny Fe – C

K prvnímu zpracování železných slitin dochází v oblasti blízkého východu přibližně mezi 3. až 2. tis. př. n. l. u pravěkých národů. V oblasti Evropy dochází ke zpracování slitin železa po 12. st. př. n. l. V současné době jsou slitiny Fe – C jednou z nejdůležitějších slitin a konstrukčních materiálů ve světě. Počet známých slitin železa je v desítkách tisíců. Je známo více než 2 000 různých druhů ocelí s různými vlastnostmi. Na obrázku 1 je znázorněné rozdělení slitin železa [4].

Obr. 1 – Rozdělení slitin železa



Zdroj: [1]

Pro rozdělení slitin železa je nejvýhodnější využití rovnovážného diagramu železo – karbid železa, metastabilní soustavy, viz obr. 2. Jelikož obsah uhlíku výrazně ovlivňuje vlastnosti slitiny železa [21].

Přidáním uhlíku do čistého železa se velmi mění jeho vlastnosti od původních vlastností v čisté formě. Atomy uhlíků jsou vůči atomům železa poměrně malé. Poloměr atomů uhlíku je $r_{aC} = 0,08$. 10⁻⁹ m. Poměr mezi atomy železa a uhlíku je 0,645 (-). Tento poměr není úplně ideální pro tvorbu intersticiálních tuhých roztoků, ty však přesto vznikají [21].

Obr. 2 – Rovnovážný diagram metastabilní soustavy železo – karbid železa (stabilní čárkovaně)



Zdroj: [16]

Vzhledem ke své polymorfii tvoří železo s uhlíkem tři typy intersticiálního tuhého roztoku:

- Tuhý roztok C + α Fe = α ferit
- Tuhý roztok C + γ Fe = austenit,
- Tuhý roztok C + δ Fe = δ ferit [21]

V grafu se ještě vyskytuje L – tavenina.

Dále jsou známy binární soustavy železa a uhlíku:

- metastabilní, v níž je uhlík přítomen ve formě karbidu železa Fe₃C neboli ortokubického cementitu.
- stabilní, ve které je uhlík ve stabilní konfiguraci šesterečné mřížky grafitu [21].

Hlavní rozdíly rovnovážného diagramu metastabilní soustavy železo – karbid železa je, že metastabilní diagram je ukončen intermediální fází – cementitem, vznikající při obsahu 6,68 % obsahu uhlíku, rovnovážný diagram stabilní soustavy uvažujeme do 100 % obsahu grafitu [3].

V diagramu Fe – Fe₃C jsou nejdůležitější 4 křivky diagramu. První křivkou je likvidus, který je veden body A, B, C a D. Nad křivkou, která protíná tyto body, je již pouze tavenina. Druhou křivkou je solidus, který je veden přes body A, H, J, E, C a F. Mezi křivkami likvidu a solidu se nachází směs taveniny a tuhé fáze. A pod křivkou solidu se nachází již pouze tuhá fáze. Třetí důležitou křivkou je eutektikála, jenž se nachází mezi body E, C a F. Poslední křivkou je eutektoidála, ta se vyskytuje na bodech P, S, K. Eutektoidála a eutektikála ohraničují prostor, kterém se vyskytuje ledeburit. A pod křivkou eutektoidy se vyskytuje tuhé fáze ve směsi s perlitem.

Hlavní fáze v rovnovážném železo – uhlík:

- Ferit Intersticiální tuhý roztok uhlíku v železe α. Je hlavní strukturní součást nízkouhlíkových ocelí. Je měkký, málo pevný, dobře tvárný, feromagnetický. Krystalická mřížka je krychlová, prostorově středěná s 9 atomy. Tvrdost, houževnatost a pevnost je možné zvyšovat legováním. Především Cr zvyšuje houževnatost [3].
- Austenit Intersticiální tuhý roztok v železe γ. Je dobře tvárný, plastický a nemagnetický. Austenitické oceli jsou dobře tvárné za studena, jsou však velmi houževnaté. Krystalická mřížka je krychlová plošně středěná se 14 atomy [3].
- Cementit Intermediální fáze (určitý poměr koncentrace dvou a více čistých složek, karbid je typický představitel této fáze) karbid železa Fe₃C. V ocelích se vyskytuje jako sekundární, případně u měkkých ocelí jako terciární. Určitých případech způsobuje křehkost oceli. Patří k nejtvrdším fázím v diagram Fe Fe₃C [3].
- Perlit Eutektoid metastabilní soustavy směs feritu a cementitu. Mívá lamelární charakter a s rostoucí rychlostí ochlazování se lamely zjemňují. Žíháním je možné vytvořit globulární formu. V globulární formě je měkčí, lépe tvárný. Pod teplotou 727 °C se vytváří z austenitu [3].

- Ledeburit Eutektikum metastabilní soustavy směs austenitu a cementitu (pod teplotou A1 směs perlitu a cementitu). Je tvrdý a křehký. V eutektiku je při zvětšení zřetelná lamelární strukturu cementitu [3].
- Grafit jedná se o uhlík, který se primárně vylučuje z taveniny. A to především u slitin železa s vyšším obsahem uhlíku (v případě stabilní soustavy železo grafit). Grafit se dále dělí na primární a sekundární. Primární grafit se vylučuje z taveniny, naopak sekundární grafit se vylučuje z austenitu [3].
- Grafitové eutektikum je složeno především ze směsí krystalu austenitu a primárního grafitu. Složka stabilní soustavy železo – grafit [3].
- Grafické eutektoid je složen směsí krystalů feritů a grafitu. Složka stabilní soustavy železo grafit [3].

2.2 Sliting Fe - B - C

Mezi tři nejznámější základní materiály odolné proti opotřebení jsou vysoce manganová ocel, ocel vysoce legovaná niklem anebo ocel legovaná chrómem. Ovšem obsah legujících prvků je vysoký a tím i cena legování je vysoká. Zde je novou možností využití bóru, kdy se mohou výrazně zlepšit vlastnosti. Navíc lze pomocí bóru získat velmi dobré vlastnosti při nižším množství bóru ve slitině, než u jiných legujících prvků (Cr, Ni, V, Ti, W a jiné). Význam bóru je ve tvorbě boridů v mikrostruktuře. Boridy se vyznačují svou vysokou tvrdostí, dobrou odolností proti opotřebení a houževnatostí. Dále se využívají boridy jako tvrdé fáze pro slitiny železa, kdy boridy tvoří ve struktuře kostru, která je odolná vůči opotřebení, a to především pro slitiny Fe – Cr – B a Fe – B – C. Zde jsou nové možnosti a je předpoklad, že by boridy mohly do budoucna nahradit karbidy. Vliv obsahu B na teplotu je zobrazen na obrázku 3. Bór se v dnešní době vyskytuje v nepatrném množství v každé oceli, jeho zastoupení je v řádu setin. Zastoupení bóru od 0,001 hmotn. % již vede ke zvýšení prokalitelnosti oceli [23].

Obr. 3 – Diagram soustavy Fe – B



Zdroj: [23]

Jak lze vidět z binárního diagramu Fe – B (obr. 3) je rozpustnost bóru v γ – železe poměrně nízká. Rozpustnost bóru v γ – železe je 0,02 hmotn. % při 1 149 °C a 0,002 1 % při 910 °C. To se odráží především při chladnutí, kde se sráží v γ – železe z roztavené slitiny a uvolňuje bór a další prvky z lehké slitiny do zbytkové taveniny, což vede k vyšší koncentraci bóru v kapalné fázi taveniny. V našem případě při obsahu bóru 0,6 hmotn. % je rozpustnost bóru v γ – železe také 1 149°C. Dle P. Sanga at al. by měl uhlík rozšiřovat velikost austenitového (primárního) zrna. Boridy v rámci slitin Fe – B – C krystalizují v 3D struktuře. Boridy krystalizují především na hranicích primárních (původních) zrna austenitu. V primárním zrnu se dále při chladnutí vytvoří z austenitu sekundární zrna feritu a perlitu, ale boridy již zůstanou při hranicích primárních zrn [23].

Při ztuhnutí soustavy Fe – B – C je předpoklad konečné struktury především z feritu, perlitu, eutektické boridu (Fe₂B) a druhotných karbidoboridů (Fe₂B₂). Všeobecně je Fe₂B lepší vlastnosti než sloučenina FeB. Dle diagramu Fe – B je rozpustnost bóru v železe poměrně velmi nízká [23].

P. Sang at al. uvádí, že jednak přidáním bóru do korozivzdorné oceli můžeme zvyšovat její tvrdost, odolnost proti opotřebení a korozivzdornost. Nevýhodou je nízká houževnatost a křehnutí na hranicích zrn [23].

Vysokobórové oceli (0,4 - 2,0 hmot. % B) se používají v současné době jako materiálů odolných proti opotřebení. Boridy (například Fe₂B) jsou široce používány v materiálu odolného proti opotřebení jako tvrdé fáze s vysokou tvrdostí HV až k 1 450 – 1 800 (-) a dobrou tepelnou stabilitou. Je předpoklad, že malé množství bóru zlepšuje kalitelnost. Dále je možnost využívání těchto velmi tvrdých ocelí jako nástrojových a rychlořezných ocelí, mimo jiné i kvůli odolnosti proti vysokým teplotám. Na obrázku 4 je vidět možný průběh mikro-tvrdosti boridu v slitině Fe – B – C s příměsí bóru mezi 1 až 3 hmotn. % (obsah uhlíku = 0,3 hmotn. %, chróm 1 hmotn. %) [23].





Autor: [23]

Mikrostruktura po odlití se skládá hlavně z matrice a eutektické směsi, která se rozděluje jako kontinuální síť podél hranice zrn. Matrice se skládá hlavně z feritu a perlitu. Eutektická struktura boridů vypadá jako rybí kosti podobného či tvarem připomínají včelí plástve, viz obrázek 5 včetně zobrazení místa zkoušky tvrdosti [23].

Obr. 5 – Zobrazení struktury boridů včetně otisku místa měření tvrdosti



Autor: [23]

To má ovšem za následek velmi špatnou houževnatost materiálu, kdy velmi snadno dochází k šíření trhlin podél sítě boridů, a tedy také k praskání materiálu [23].

3. Vliv přísadových prvků na mikrostrukturu slitin Fe – B – C

Nároky na vlastnosti slitin Fe – C (respektive Fe – B – C) neustále stoupají. Vlastnosti slitin Fe – C (Fe – B – C) můžeme ovlivnit dvěma základními způsoby:

- 1) ovlivňovaní slitin Fe C (Fe B C) tepelným zpracováním,
- 2) legování přísadovými prvky.

Oba tyto základní způsoby vedou ke změně mikrostruktury.

Dále můžeme rozdělit přísadové prvky z hlediska termodynamické stability na prvky austenitotvorné a feritotvorné. Mezi austenitotvorné patří nikl, mangan a kobalt. K feritotvorným můžeme přiřadit chróm, křemík, molybden, wolfram a vanad [3].

3.1 Vliv škodlivých a prospěšných prvků na mikrostrukturu Fe – C

Všechny prvky, které využíváme jako přísady do slitin Fe – C, lze rozdělit do dvou skupin. Na prvky, jež jsou ve slitinách škodlivé a kterých se snažíme zbavit. Dále pak na prvky prospěšné, pomocí kterých slitiny legujeme pro získání lepších vlastností. Podle velikosti legování rozlišujeme slitiny na nízkolegované a vysokolegované.

3.1.1 Prvky škodlivé v mikrostruktuře Fe – C

Dusík

Nebezpečí dusíku spočívá především v tvorbě nitridů železa, které se vylučují především na hranicích zrn a ve skluzových deformačních pásech. Tím dochází k výraznému poklesu rázové houževnatosti a tvářitelnosti za studena [3].

Fosfor

Fosfor v oceli způsobuje lámavost za studena, snižuje vrubovou houževnatost, zvyšuje přechodovou teplotu, zhoršuje tvářitelnosti a zvyšuje křehkost svarů [3].

Kyslík

Pokud je rozpuštěný v železe, zvětšuje při obsahu nad 0,01 % tvrdost, křehkost. Vliv kyslíku vázaného ve vměstcích (oxidy, křemičitany) závisí na tvaru vměstků. Jemně vyloučené vměstky působí příznivě (zjemnění struktury). Velké vměstky způsobují sklon k únavovým lomům, heterogenitu vlastností po tváření, vznik prasklin při tepelném zpracování a sklon k bodové korozi [3].

Síra

Má tendenci tvořit sulfidy. Oslabuje soudržnost austenitických zrn – křehkost při teplotách tavení eutektika. Má však příznivý vliv na obrobitelnost. Sulfid železnatý zhoršuje rázovou houževnatost, tvářitelnost za studena a odolnost proti korozi. Zásadní problém síry je v tvorbě sulfidických vměstků, které se tvoří ještě v tavenině během tavení. Ze sulfidických vměstků se hlavně tvoří sulfid manganu (Mn₂S) a sulfid železa (FeS). Možnosti snižování sulfidu manganu jsou především ve snížení celkového obsahu síry v tavenině. Nesmí se ale opomenout, že síra zlepšuje obrobitelnost. Především se ze síry vytvářejí měkké inkluze, kterými jsou sulfidy manganu, jenž podporují obrobitelnost tvorbou tenké mazací vrstvy. Kromě sulfidických vměstků, se můžou ve slitinách železa, tvořit i vměstky hlinitanové, silikátové a globulární. Obrázek sulfidického vměstku i včetně jeho měření je v kapitole 4.5, obrázek 9 [3], [17].

Vodík

Má silný sklon k segregaci. Přebytečný vodík se vylučuje v molekulární formě a vyvolává napětí vedoucí ke vzniku trhlinek. Tyto trhlinky vypadají jako vločky. Pomocí žíhání lze vodík odstranit [3].

3.1.2 Prvky prospěšné v mikrostruktuře Fe – C

Hliník

Při legování zvyšuje odolnost proti oxidaci, je významnou součástí korozivzdorných feritických ocelí [18]. Přispívá k udržení jemnozrnné struktury i během tepelného zpracování. Pokud je použit ke zjemnění zrna, dochází ke snížení prokalitelnosti [17].

Chróm

Chróm zvyšuje tvorbu feritotvorných prvků. Dále tvoří sloučeniny s uhlíkem a tvorbu karbidotvorných prvků. Zvyšuje prokalitelnost, pevnost, otěruvzdornost, pevnost za tepla a při vyšším obsahu odolnost proti tvoření okují. Zvyšuje odolnost proti korozi přibližně od 13 % obsahu chrómu v oceli. Patří mezi nejvýznamnější a nejčastější legovací prvek. Stabilita těchto karbidů je i za vysokých teplot. Dále zůstávají rozpuštěny v matrici, kde zvyšují autentizační teplotu. Od příměsi 4 hmotn. % chrómu jsou již slitiny samokalitelné. [18], [21], [22].

Křemík

Křemík se řadí do skupiny silně feritotvorných prvků. Rozpustnost křemíku v αFe je vysoká. Při normální teplotě je 14 hmotn. %, s rostoucí teplotou vzrůstá. Křemík netvoří v ocelích karbidy, ale úplně se rozpouští ve feritu, jehož pevnost tak zvyšuje (zvyšuje pevnost feritu). Prokalitelnost zvyšuje méně než chróm a mangan. Křemík se do 0,5 hmotn. % nepovažuje za legovací prvek, protože do 0,5 hmotn. %, se křemík považuje jako doprovodný prvek (dezoxidační přísadu) [3], [21].

Mangan

V oceli zvyšuje tvrdost, pevnost i houževnatost. Pouze malá část manganu je vázána v cementitu, který se tím stabilizuje. Mangan působí jako účinný dezoxidační prostředek a jako prostředek k vázání síry a snižování jejího nepříznivého vlivu C [3].

Molybden

Molybden je zařazen do feritotvorných prvků, částečnou rozpustnosti ve feritu zvyšuje tvrdost a zbylá část vytváří karbidy. Během kalení zvyšuje stabilitu martenzitu, čímž posouvá jeho rozpad k vyšším popouštěcím teplotám. Obsahu molybdenu 0,2 hmotn. % až 0,3 hmotn. %. v zušlechtěných ocelí snižuje křehkost při vysokoteplotním popouštění [19].

Nikl

Zjemňuje krystalizaci, zvyšuje mez kluzu, zajišťuje velké hodnoty vrubové houževnatosti při normální a snížené teplotě. V kombinaci s chrómem zvyšuje prokalitelnost, plasticitu a houževnatost [18].

Niob

Niob společně s uhlíkem vytváří karbid NbC. Po precipitačním vytvrzování niob výrazně zvyšuje mez kluzu. Tepelným zpracování se niob váže jako karbid nitridu, jeho velmi malá část se rozpustí ve feritu, což způsobí nárůst tvrdosti. [19].

Neodym, Praseodym a Dysprosium (REE)

Neodym, Praseodym a Dysprosium patří mezi prvky lehkých vzácných zemin (Light – Rare Earth elements neboli REE). V periodické tabulce spadající do skupiny lanthanoidů. Tyto tři prvky mají velmi podobné vlastnosti. Prvky lehkých vzácných zemin se dají především využít pro čistící procesy při výrobě oceli. Využití neodymu je především v dezoxidaci oceli. Všeobecně všechny prvky skupiny lanthanoidů mají vysokou afinitu ke kyslíku, proto se používají jako deoxidační činidla. Například dysprosium se využívá k odkysličení roztavených tavenin. Podobně jako dysprosium má i praseodym vliv na zvýšení kujnosti a

tvárnosti. Dále zvyšují pevnost a další mechanické vlastnosti. Neodym také zjemňuje mikrostrukturu slitiny [19].

Titan

Titan vytváří v ocelích stabilní karbid, nitrid nebo karbonitrid. Tvorbou precipitátů v oceli, podobně jako niob, nepatrně přispívá k vyšší tvrdosti. Obsah titanu se pohybuje nejčastěji okolo 0,08 hmotn. %. Při menším obsahu titanu v oceli (0,02 hmotn. %) se přetváří jako nitrid, který zjemňuje zrno. [19].

Vanad

Vanad patří mezi silně feritotovorné prvky. Vanad společně s uhlíkem vytváří velmi stabilní karbid VC případně V6C. Obsah vanadu v oceli má vliv na tvorbu jemných globulárních karbidů, které zpomalují růst zrn v austenitu. Celkově slitiny vanadu jsou velmi mechanicky odolné a chemicky stálé. Vanad při kalení ovlivňuje tvrdost, při běžných kalicích teplotách se tvrdost oceli snižuje. Vanad se obvykle kombinuje s dalšími legujícími prvky [19].

Wolfram

Wolfram spadá do kategorie feritotvorných prvků. U nízkolegovaných ocelí se wolfram rozpouští v cementitu a tím vytváří samostatné karbidy, dále zjemňuje lamely perlitu a tím zvyšuje pevnost [19].

3.2 Vliv škodlivých a prospěšných prvků na mikrostrukturu Fe – B – C

Stejně jako v předchozí kapitole lze tuto část rozdělit na dvě podkapitoly. A to na prvky škodlivé a na prvky prospěšné. Legování příměsemi základní slitiny Fe – B – C, můžeme ještě více zlepšit vlastnosti slitin. Například kdy Baron C., at al. uvádí, že mezi velmi vhodné a slibné prvky patří chróm a zirkonium.

3.2.1 Prvky škodlivé v mikrostruktuře Fe – B - C

Síra

Škodlivý vliv síry je především ve tvorbě sulfidických vměstků (sulfid manganu, sulfid železa, sulfid molybdenu a sulfid niklu). V některých případech se sulfidické vměstky vytvářejí přímo na hranici zrn v boridové vrstvě. Způsobuje křehkost slitin. Zde je důležité snižovat obsah síry ve slitině. Snižování obsahu síry jde i jejím vázáním na prospěšný prvek zirkonium. Do obsahu 0,35 hmotn. % se síra používá jako přísada automatových ocelí, ve kterých zlepšuje obrábění [3].

Cín

Cín má vliv na velikost zrna, které zmenšuje. Ale také způsobuje trhliny v mikrostruktuře.

Fosfor

Mohou vznikat lokální ložiska feritu. Ty pak vytvářejí lokální místa ve struktuře austenitu. Což způsobuje křehkost a lámavost.

Olovo

Jde o feritotvorný prvek. Jeho nebezpečí spočívá v tom, že zeslabuje soudržnost zrn a částečně dochází k průniku kyslíku do struktury. Kyslík řadíme jako další škodlivý prvek v mikrostruktuře Fe – B – C [3].

3.2.2 Prvky prospěšné v mikrostruktuře Fe – B - C

Chróm

Vliv chrómu na mikrostrukturu Fe – B – C, je především ve spojení s bórem. Kombinace chrómu a bóru vykazuje vynikající tvrdost a odolnost proti opotřebení. Legování chrómem slitinu Fe – B – C velmi účinně zlepšuje v odolnosti proti korozi a proti oxidaci. A v neposlední řadě snižuje díky svému filmu na povrchu i počet krystalických vad. Dle článku Zhongli Leu at al., který uvádí, že čím je vyšší obsah chrómu v boridech, tím vyšší je tvrdost v mikrostruktuře. Také Zheng Lv. at al. uvádějí, že přidáním chrómu do Fe – B se razantně zvedá tvrdost mikrostruktury a v kombinaci s hliníkem tvrdost mikrostruktury v matrici roste, kde se tato tuhá fáze rozpouští v matrici. Chróm má silnou afinitu s uhlíkem a snižuje stabilitu γ - Fe. Chróm podporuje rozpustnost bóru v Fe – B – C. V neposlední řadě se zvýšením obsahu chrómu zvyšuje podíl martenzitu v matrici [24].

Měď'

Zlepšuje zjemnění mikrostruktury ve slitině Fe – B – C. A to v důsledku snížení teploty přeměny austenitu na ferit.

Mangan

Mangan může mít za následek křehnutí slitiny Fe - B - C.

Nikl

Nikl stejně jako molybden podporuje a usnadňuje tvorbu boridů v mikrostruktuře a zvyšuje houževnatost. Dále zjemňuje mikrostrukturu, stejně jako měď, a to snížením teploty přeměny austenitu na ferit [24].

Vanad

Vanad, stejně jako chróm podporuje rozpustnost bóru v Fe - B - C.

Molybden

Molybden, stejně jako chróm podporuje rozpustnost bóru v Fe – B – C. A usnadňují tvorbu boridu v mikrostruktuře [22].

Titan

Vliv titanu je ve zvyšování tvrdosti materiálu. Ale zároveň snižuje houževnatost. Titan se částečně vylučuje na hranici zrn, kde spolu s bórem vytváří titanboridy [22].

Zirkonium

Zde je předpoklad dalšího slibného prvku, který by se mohl přidávat jako příměs do slitiny Fe - B - C. Baron C., at al., tvrdí, že slitiny jsou měkčí a méně tažné, ale lze dosáhnout velké tuhosti. Dále by zirkonium mělo mít vliv na odolnost proti korozi [22].

Hliník

Hliník je prvek, který může zvýšit teplotu přechodu feritu a dělat kontinuální transformace ochlazovací křivky pohyb doleva. Všechny tyto změny vyvolávají tvorbu feritu. Obsah hliníku vyvolává větší počet staženin na hranicích zrn, která zvyšují mikrotvrdost matrice. Dále hliník může zlepšit stabilitu kalení. Případně můžeme vytvořit film z oxidu hlinitého na povrchu slitiny, který s kombinací filmu oxidu chromitého vytvoří další film na povrchu slitiny a tím zvýší odolnost proti oxidaci za vysoké teploty [3].

Neodym, Praseodym a Dysprosium (REE)

Tyto prvky, které se řadí mezi vzácné lehké zeminy, mají vliv na lepší vykrystalizování bóru v mikrostruktuře [22].

4. Metody a materiály

Tato kapitola se věnuje výpočtům a návrhu vsázky, popisu jednotlivých prvků použitých pro experiment, tavbě a odlití vzorků v indukční peci. Dále jejich zpracováním a přípravou vzorků pro metalografii. Závěr kapitoly se zabývá stanovením mikrostruktury, především nekovových vměstků, velikosti primárních a sekundárních zrn, výskytu boridů a jejich tloušťky.

V praktické části jsem se v rámci legujících prvků zabýval především chrómem a neodymem. Tyto prvky byly pro náš experiment zásadními příměsi. Prvek chróm zvyšuje prokalitelnost a tím zvyšuje stabilitu mikrostruktury. Neodym mikrostrukturu zjemňuje. Bór byl řešen v procentuálním rozmezí mezi 0,1 - 0,6 hmotn. %, kdy toto rozmezí je velmi vhodné ke tváření slitin železa.

Experimentální program byl složen z těchto bodů:

- výpočty a návrh vsázky
- materiály použité na výrobu slitin
- tavba a odlití vzorků
- příprava vzorků pro metalografii
- zjišťování velikosti nekovových vměstků
- měření velikosti zrn
- měření velikosti a tloušťky boridů
- měření podílu perlitů
- měření podílu boridů

4.1 Výpočet a návrh vsázky

V této podkapitole je popsaný postup výpočtu vsázky (včetně analýzy DoE) a příprava vzorků. Příprava vzorků byla provedena v laboratořích Technické fakulty ČZU. V praktickém pokusu jsme byli limitováni velikostí tyglíku. Z tohoto důvodu jsou hmotnosti vsázek různé a odvíjely se především od průměru materiálu polotovaru pro vsázku. Dále proběhla tavba všech osmi experimentů, vždy po dvou sériích.

4.1.1 DoE a procentuální výpočet vsázky

Analýza DoE (Design of Experiments)

DoE je systém, podle kterého navrhujeme experimentální plán. V praxi se jedná o metodu, kdy vybereme určitý počet kombinací (ideálně minimálně možných) a z nich, pokud možno dostat maximum informací. V našem případě se zkoumal vliv čtyř prvků, což by odpovídalo 16 variantám (dle rovnice 2ⁿ (n = počet faktorů)) a tím i 16 vsázkám. Pomocí vhodného stanovení DoE jsme snížili počet na 8 variant, viz tabulka 1, takto stanovené experimenty se již dají i statisticky analyzovat, (Viz Taguchi – Technika plánování experimentů) [11].

| | В | С | Nd | Cr |
|----|----|----|----|----|
| E1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| E2 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| E3 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| E4 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| E5 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| E6 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| E7 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| E8 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabulka 1 – Statistické rozvržení hodnot Design of Experiments

Zdroj: [11]

Tabulka 2 – Hodnoty zastoupení prvků na horní a dolní hranici DoE. (zastoupení v hmotn. %)

| | DH = -1 | HH = 1 |
|----|---------|--------|
| В | 0,1 | 0,6 |
| С | 0,2 | 0,52 |
| Nd | 0 | 0,4 |
| Cr | 0,2 | 1 |

Zdroj: Autor

4.1.2 Výpočet vsázky

Výpočet vsázky byl prováděn dle statistické analýzy Design of Experiments. V tabulce 2 jsou jednotlivé prvky a jejich ideální hodnoty horní a dolní hranice. Tyto hranice jsou vypočítané tak, aby rozsah byl použitelný pro všechny experimenty a při žádném experimentu nedocházelo k záporným hodnotám vsázek. V tabulce 3 jsou uvedeny již přiřazené hodnoty horních a dolních hranic jednotlivých prvků k experimentům (E1 až E8) dle systému Design of Experiments.

| | В | С | Nd | Cr |
|----|-----|------|-----|-----|
| E1 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,2 |
| E2 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 1,0 |
| E3 | 0,1 | 0,52 | 0,0 | 1,0 |
| E4 | 0,1 | 0,52 | 0,4 | 0,2 |
| E5 | 0,6 | 0,2 | 0,0 | 1,0 |
| E6 | 0,6 | 0,2 | 0,4 | 0,2 |
| E7 | 0,6 | 0,52 | 0,0 | 0,2 |
| E8 | 0,6 | 0,52 | 0,4 | 1,0 |

Tabulka 3 – Teoretická spočítaná zastoupení prvků v jednotlivých vsázkách (hmotn. %).

Zdroj: Autor

Výpočet vsázky byl proveden pomocí pěti rovnic o pěti neznámých, kdy se zapsaly čtyři rovnice jednotlivých prvků (B, C, Nd, Cr) a poslední pátá rovnice jednotková. V každém experimentu vsázky byl procentuálně vyjádřen podíl zastoupení jednotlivých materiálů (oceli C 15 E, C 60, 1.4301, FeB a NdFeB) a tyto podíly se přepočítaly. Vzhledem k tomu, že nás omezovala velikost tyglíku (vnitřní průměr byl pouze d = 65 mm a výška h = 160 mm, viz příloha 7), byl zvolen postup, kdy byla přednostně uříznuta maximální délka (dle možností tyglíku) kulatiny oceli (rozhoduje se pouze mezi ocelí C 15 E a C 60), která má zásadní podíl na zastoupení. K maximálnímu rozměru bylo přiřazeno procentuální zastoupení dané oceli. Tím jsme znali hmotnost při určitém procentuálním podílu. Dopočítala se celková hmotnost, ostatní příměsi vsázky se pak pouze dopočítaly v závislosti na procentuálním podílu jednotlivých složek. Při nahlédnutí do tabulky 5 je znatelný velký hmotnostní rozdíl mezi experimenty, a to z důvodu jiných průměrů ocelí. V případě oceli

C 60 byl průměr oceli d = 40 mm, tím se lépe využil menší prostor v tyglíku, než u oceli C 15 E, která měla průměr menší (d = 35 mm).

| Oceli | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| C 15 E | 99,08 | 90,97 | 14,33 | 18,10 | 88,58 | 92,34 | 15,70 | 7,60 |
| C 60 | 0,30 | 2,48 | 81,46 | 80,74 | 3,28 | 2,54 | 81,53 | 83,71 |
| 1.4301 | 0,00 | 4,48 | 3,58 | 0,00 | 4,50 | 0,03 | 0,00 | 3,61 |
| FeB | 0,61 | 0,53 | 0,61 | 0,53 | 3,63 | 3,56 | 3,63 | 3 <i>,</i> 56 |
| NdFeB | 0,00 | 1,52 | 0,00 | 1,52 | 0,00 | 1,52 | 0,00 | 1,52 |

Tabulka 4 – Teoretické procentuální zastoupení materiálů (hmotn. %).

Zdroj: Autor

Tabulka 5 – Teoretická hmotnost jednotlivých ocelí ve vsázkách (g).

| 100 % = | 1 231 | 1 341 | 1 952 | 1 969 | 1 377 | 1 321 | 1 952 | 1 899 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| oceli | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 |
| C 15 E | 1 220,0 | 1 220,0 | 279,7 | 356,4 | 1 220,0 | 1 220,0 | 249,6 | 144,3 |
| C 60 | 3,7 | 33,3 | 1 590,0 | 1 590,0 | 45,2 | 33,6 | 1 590,0 | 1 590,0 |
| 1.4301 | 0,0 | 60,1 | 69,9 | 0,0 | 62,0 | 0,0 | 0,0 | 68,6 |
| FeB | 7,51 | 7,11 | 11,91 | 10,43 | 49,99 | 47,03 | 70,86 | 67,60 |
| NdFeB | 0,00 | 20,38 | 0,00 | 29,93 | 0,00 | 20,08 | 0,00 | 28,86 |

Zdroj: Autor

Posléze jsme tyto materiály dále přepočítali na délku kulatiny dle dostupného materiálu (průřezu jednotlivých kulatin) a hustoty oceli. Pro standardní ocel jsme uvažovali hustotu $\rho = 7850 \ kg \cdot m^{-3}$. V případě korozivzdorné oceli 1.4301, jsme uvažovali hustotu $\rho = 8000 \ kg \cdot m^{-3}$, viz. rovnice 1.

$$l = \frac{m}{\rho \times S} (m) \tag{1}$$

Rovnice 1 – vypočet délky.

Kulatina byla na pásové pile rozřezána na požadované délky. Ostatní přísady (FeB a NdFeB) byly naváženy na požadovanou hmotnost na analytických váhách.

Pro praktickou realizaci experimentu bylo připraveno osm vsázek s různým chemickým složením dle tabulky 4, případně dle tabulky 5. A to vždy ve dvou sériích od každé vsázky. Tedy celkem šestnáct vsázek. Tavbu jsme provedli v tyglíku ve vakuové indukční peci. V případě slitin železa by maximální hmotnost objemu tyglíku činila přibližně 2,8 kg. Celková hmotnost jednotlivých vsázek je zobrazena v tabulce 6. Tím je patrné, že celý objem tyglíku nebyl využit a je využíván zhruba na 45 obj. %, respektive na 70 obj. %, podle složení vsázky.

V celém experimentu se nepočítalo s propalem jednotlivých prvků, a to z důvodu, že tavba probíhala ve vakuové indukční peci, kde se teoreticky nepředpokládá propal. Dále jednotlivé prvky, které by se mohly usazovat v pórech tyglíku, či se naopak zpětně vylučovat do taveniny, jsou zanedbatelné.

Tabulka 6 – Přibližná hmotnost jednotlivých vsázek (kg).

| Vzorek č. | E 1 | E 2 | E 3 | E 4 | E 5 | E 6 | E 7 | E 8 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Hmotnost | 1,23 | 1,34 | 1,95 | 1,97 | 1,38 | 1,32 | 1,95 | 1,90 |

Zdroj: Autor

Celý tento teoretický výpočet a příprava se v praktické realizaci odchyluje od námi navržených přesných hodnot. Je to způsobeno především nepřesnostmi měření, zaokrouhlováním a nižší homogenitou FeB.

4.2 Materiály použité na výrobu slitin

Ocel C 15 E

Obsah uhlíku je předpokládaný okolo 0,15 hmotn. %. Přísadou 0,004 hmotn. % B se prokalitelnost uhlíkové oceli zvětší asi stejně jako přísadou 1 hmotn. % Ni, 0,3 hmotn. % Cr nebo 0,1 hmotn. % Mo. Předpokládané chemické složení je uvedeno v tabulce 7. Průměr tyče polotovaru pro tavbu byl 35 mm [2].

Tabulka 7 – Chemické složení oceli C 15 E (hmotn. %).

| Prvek | С | Mn | Si | Cr | Ni | Р | S |
|-------|--------|--------|--------|------|------|------|------|
| | 0,13 – | 0,35 – | 0,17 - | Max | Max | Max | Max |
| % | 0,20 | 0,65 | 0,37 | 0,15 | 0,30 | 0,35 | 0,35 |

Zdroj: Převzato z textu [2]. Str. - 1 354

Ocel C 60

Vlastnosti oceli jsou obdobné jako v předchozím případě, liší se obsahem uhlíku, který zde dosahuje hodnoty C = 0,58 hmotn. %. Dále se mírně liší v ostatních prvcích, viz tabulka 8. Průměr tyče polotovaru pro tavbu byl 40 mm.

Tabulka 8 – Chemické složení oceli C 60 (hmotn. %)

| Prvek | С | Mn | Si | Cr | Ni | Р | S |
|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| % | 0,58 | 0,68 | 0,23 | 0,07 | 0,06 | 0,019 | 0,009 |

Zdroj: Inspekční certifikát Třineckých železáren

Ocel 1.4301

Ocel patřící do skupiny ocelí korozivzdorných, chrómových či chrómniklových, případně ještě do oceli chrómniklmolybdenové. Přísada chrómu zvyšuje polohu kritických bodů a postupně uzavírá oblast austenitu. Prostorově centrovaný chróm stabilizuje železo α v celém rozsahu teplot až po teplotu křivky solidu. Korozivzdorné oceli mají obsah chrómu přibližně v hodnotách 13, 17 a 25 hmotn. %. V našem případě se jednalo o ocel s obsahem

chrómu 18 hmotn. % a obsahem niklu 13,5 hmotn. %, další přibližné chemické složení je uvedeno v tabulce 9. Průměr tyče polotovaru u nerezové oceli byl 10 mm [2].

| Prvek | С | Mn | Si | Cr | Ni | Р | S |
|-------|------|-----|-----|----|------|------|------|
| % | 0,07 | 2,0 | 1,0 | 18 | 13,5 | 0,05 | 0,03 |

Tabulka 9 – Chemické složení oceli 1.4301 (hmotn. %.).

Zdroj: Převzato z textu [2]. Str. - 1 354

Ferobór (FeB)

Feroslitina železa (Fe) a bóru (B), která sloužila jako zdroj bóru (B). Předpokládané teoretické chemické složení je 19 % hmotnostních B a 81 % hmotnostních Fe. Pro zjištění chemického složení analýzou SEM (EDS) byly zkoumány dva vzorky, to z důvodu, že směs ferobóru nebyla zcela homogenní. Jsou zde kousky zrn s vyšším obsahem bóru, ale také s vyšším obsahem železa, proto byly změřeny oba případy. Vzorky jsou popsány i s hodnotami v tabulce 10. Dále v příloze 4 je zobrazena struktura povrchu Ferobóru. Zrnitost (struktura) FeB byl jemně mletý prach o velikosti 0,5 - 2 mm. Dále se v jednom ze vzorku vyskytl i nepatrný podíl křemíku (Si). Toto zastoupení je velmi nízké cca 0,3 hmotn. %.

Ferobór je poměrně aktivní feroslitina, který za vlhka velmi snadno oxiduje.

| Fabulka 10 – Chemické zastoupen | i jednotlivých | ı prvků ve ferobór | u (hmotn. | %.). |
|---------------------------------|----------------|--------------------|-----------|------|
|---------------------------------|----------------|--------------------|-----------|------|

| Prvek | Fe | В | С | 0 | Si |
|------------------|------|------|------|-----|-----|
| Vzorek č. 1 (B) | 0,5 | 71,3 | 28,2 | - | - |
| Vzorek č. 2 (Fe) | 60,8 | 29,2 | - | 9,8 | 0,3 |

* Hodnota uhlíku má pouze informační charakter. Jelikož uhlík se nachází všude v ovzduší, je jeho hodnota nepřesná. Hodnota křemíku je také nepřesná, zde byla větší směrodatná odchylka.

Zdroj: Autor – viz obrazová příloha 2 a příloha 3.

Neodymové magnety (NdFeB)

Neodymové magnety jsou dle námi provedené analýzy SEM – EDS složené (v případě našeho vzorku 1) především ze železa (Fe) a neodymu (Nd). Dále jsou zde v řádu procent zastoupeny prvky uhlík (C), praseodym (Pr), bór (B) a kyslík (O). V symbolickém až stopovém zastoupení, kdy jejich výskyt je zpochybnitelný kvůli větší směrodatné odchylce (ta má větší hodnotu, než je hodnota výskytu prvků v slitinách magnetů), jsou prvky hliník (Al), niob (Nb), křemík (Si) a gallium (Ga) viz. tabulka 11 a příloha 1. Tato slitina sloužila především jako zdroj neodymu (Nd). Pro náš experiment se využilo neodymových magnetů ze starých vyřazených harddisků, které se rozebraly. Dále bylo potřeba tyto magnety před dalším použitím odmagnetovat. V příloze 5 je dále zobrazena struktura povrchu neodymového magnetu. Velikost kousků neodymových magnetů se pohybovala mezi 10 – 25 mm.

Tabulka 11 – Chemické složení v neodymovém magnetu (hmotn. %)

| Prvek | С | Fe | Nd | Pr | В | 0 | Al |
|-------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|
| % | 6,6 | 56,0 | 23,7 | 6,3 | 3,5 | 3,4 | 0,3 |

Zdroj: Autor - viz obrazová příloha

4.3 Tavba a odlití vzorků

Tavba probíhala v indukční vakuové tavící peci. Nejprve se připravily všechny nařezané polotovary a odvážené legury. Větší kusy polotovaru byly přímo vsazovány do tyglíků, případné menší kousky do šaržovadla. Neodymové magnety a ferobór byly umisťovány na horní část vsázky z důvodu lepšího promíchání legur do taveniny. Celá vsázka se postupně roztavila a přeměnila se v taveninu. V této fázi se případně do taveniny pomocí šaržovadla spustil zbytek vsázky. Celou tavbu bylo možné sledovat přes sklíčko (včetně stínidel) ve víku indukční pece. Po roztavení celé taveniny se ještě pět minut nechala tavenina vířit, aby došlo k dokonalému promísení taveniny. Po dobu tavby, a to včetně částečně doby po odlití do kokily, byla tavenina v částečné snížené atmosféře a v ochranné atmosféře argonu. Tato atmosféra byla udržována až do částečného vychladnutí taveniny

z důvodu zabránění oxidaci materiálu. Pro pozvolné vychladnutí byla tavenina uchována v keramických kokilách.



Obr. 6 – Příprava kokil na odlití tavenin

Kokila byla složena z obalu z nerezové oceli, do kterého byla vložena keramická trubka se dnem a obsypána křemičitým slévárenským pískem, viz obrázek 6. Součástí byl i vytvořený nálitek ze slévárenského písku a vodního skla. Celé kokily byly předehřívány v elektrické odporové peci přibližně na 650 °C tak, aby se tavenina odlévala do předehřáté formy, což snižuje velikost staženin a lepší zalití formy.





Zdroj: Autor

Zdroj: Autor

Po vychladnutí vzorků byla rozebrána keramická kokila. Vnitřní průměr kokily byl 40 mm. Odlitek byl zbaven zbytků kokily a připraven k dalšímu zpracování (řezání na strojní pile).

V příloze 6 je výkres odlitku s přibližnými rozměry, podle kterých se dále odlitky zpracovávaly. Pro náš experiment byla důležitá pouze část s označením EX/1C. Ostatní části odlitku byly použity na jiné experimenty.

V obrázku 7 je znázorněn přibližný diagram ohřevu a chladnutí vsázky a odlitku v kokile. Výsledek a odlitý vzorek je zobrazen na obrázku 8.

Obr. 8 – Odlitý vzorek po rozebrání z kokily



Zdroj: Autor

4.4 Příprava vzorku na metalografii

Odlité a očištěné odlitky se postupně zpracovávaly obráběním. Nejprve pomocí pásové strojní pily se rozřezaly na menší rozměry. Zde ovšem u některých vzorků (především vzorky s větším obsahem chrómu a bóru) došlo ke značné nepřesnosti a tím i k velkým podřezům. Vzorky, které byly určeny na zjištění obsahu druhů nečistot a na zobrazení mikrostruktury se zpracovaly na metalografické rozbrušovací pile (NC kotoučová pila přizpůsobena na řezání materiálu pro metalografické vzorky) na přibližné rozměry čtvrtkruhu o poloměru R20 a tloušťce 4 mm (viz příloha 6 – výkres)



Obr. 9 – Příprava vzorků – po vyjmutí ze silikonových kelímků

Zdroj: Autor

Takto nařezané vzorky se usadily říznutou stranou na dno silikonových kelímků a byly zalité do akrylátové pryskyřice (viz obr. 9). Po vytvrdnutí (přibližně 30 minut) se vzorky vyjmuly ze silikonových kelímků a připravily se na leštění na metalografické leštičce. Na vzorky se usadily vodící gumičky, které vymezily polohu vzorků při leštění a čištění. Vzorky se dále umístily do nosiče (viz obr. 10), kde se přitlačily na leštící kotouče pomocí pístů (na každý vzorek je jeden píst) s předem definovanou silou.

Obr. 10 – Nosič vzorku pro umístění do metalografické leštičky a čističky



Zdroj: Autor

Jako první se začalo brousit na diamantovém kotouči MD – 220, kde je chladící kapalinou voda. Po každém kroku broušení je potřeba vzorky řádně vyčistit, a to se provádí

v ultrazvukové čističce, případně dle potřeby ručně. To samé platí i na metalografické leštičce, abychom nezanesli abrazivní zrna z předchozího kroku na následný krok. To by mělo za následek poškrábání vzorku a následně hůře viditelné mikrostruktury. Po kroku MD – 220 následoval krok jemného broušení na MD – Piano, kde je 9 µm diamantová suspenze. Dále se vymění kotouč za MD – Dia, kde se nanáší suspenze s příměsí krystalů diamantu velikosti 3µm. Poslední krok je leštění pomocí kotouče MD – Chem, kde se nanáší koloidní roztok Al₂O₃ (oxid hlinitý) o velikosti 0,05 µm. Toto leštění se provádí optimálně před měřením či zkoumáním pod mikroskopem, protože povrch vzorku má vysoký sklon ke korozi. I z tohoto důvodu byly vzorky ukládány do exsikátoru, v němž se udržuje konstantní teplota a snížená vlhkost vzduchu (využívá se k sušení a uchovávání hydroskopických látek). Vzorky se po poslední fázi leštění a vyčištění musí řádně osušit. Takto upravené vzorky byly připravené k měření pod mikroskopem. (Další informace viz Struers).

4.5 Leptání dle metody Klem 1 a Nital

Pro snazší určování velikosti zrn a lepší zobrazení mikrostruktury se vzorky naleptaly dvěma různými roztoky. Pomocí roztoku Klem 1 a druhým roztokem Nital.

4.5.1 Klem 1

První leptací roztok byl složen z 300 ml destilované vody a z 1 000 g Na₂S₂O₃ x 5 H₂O (pentahydrát siřičitan sodný). Vytvořil se silně nasycený leptací roztok. Pro lepší rozpouštění granulátu Na₂S₂O₃ x 5 H₂O se roztok vložil do teplé lázně, která byla ohřátá na 60°C. Po rozpuštění a odležení roztoku, které trvalo 24 hodin, se odlilo 50 ml roztoku do kádinky, do které se rozpustilo 1 g K₂S₂O₃ (disiřičitan draselný). Tím jsme dosáhli leptacího roztoku Klem 1, viz obr. 12, v tomto případě je typické nazelenalé zbarvení pro Klem 1. Průběh leptání začal ručním leštěním vzorku na kotouči MD – Chem po dobu jedné minuty. Poté se smyla brusná suspenze a mokrý vzorek se ponořil do leptacího roztoku. S kádinkou se mírně pohybovalo, aby kolem vzorku docházelo k neustálé výměně leptacího roztoku. Když byl vzorek naleptán, tak se umyl (zneutralizoval) teplou vodou a byl okamžitě vysušen teplým vzduchem.

4.5.2 Nital

U některých vzorků bylo použití první metody (leptání pomocí Klem 1) naleptání nevyhovující. Proto se provedlo naleptání i druhou metodou Nital. Druhý leptací roztok byl složen z 96 % roztoku etanolu C₂H₅OH a kyseliny dusičné HNO₃. Do 50 ml etanolu se rozmíchalo 2 ml kyseliny dusičné. Roztok se promíchal a nechal 10 min odpočinout Jednalo se tedy o 4 % roztok Nitalu. Jednotlivé vzorky se ručně leštily po dobu jedné minuty na kotouči MD – Chem. Vyleštěné vzorky se vysušily a na vysušený povrch se nanesl pomocí skleněné tyčinky s vatou roztok leptadla. Leptacím roztokem se vzorek stále potíral do doby, než se na povrchu objevil naleptaný povrch (povrch vzorku mírně zešedne, zhnědne a případně až se objeví struktura materiálu). Příklad vyvolání struktury pomocí leptadla Nital je vidět na obrázku 13. Poté se vzorky ihned umyly teplou vodou a vysušily. Takto naleptané vzorky byly připraveny k měření mikrostruktury.

Pro každé chemické složení je lepší využít více leptacích metod, aby bylo možné posoudit, která z metod je pro dané chemické složení nejvýhodnější. To se liší v závislosti na chemickém složení.

4.6 Stanovení velikosti a podílů nekovových vměstků

Jako první měření prováděné na vzorcích bylo určení počtu a velikosti plochy nekovových vměstků. Zde jsem se zaměřoval především na sulfidické vměstky. V našem případě se jedná o vměstky s nejčastějším výskytem. Sulfidické vměsky se vyznačují svojí typicky výrazně tmavě šedivou barvou a velikou tvárností, viz obr. 11 s příkladem měření. U daných vměstků se pomocí metody mnohoúhelníků vypočítá plocha vměstku a zároveň se změří jeho délka, která se využívala ke stanovení velikosti (délky) vměstků. Podíl nekovových vměstku se určoval tak, že se na snímku sečetly všechny plochy sulfidických vměstků.

Legenda k obrázku 11. (Sulfidický vměstek a jeho měření)

- 1 Perlit (zbarvení tmavé až černé)
- 2 Ferit (zbarvení bílé)
- 3 Sulfidický vměstek (zbarvení šedivé) s příkladem měření plochy a velikosti vměstku
- 4 Boridy (zbarvení jemně zlatavé)

Obr. 11 – Sulfidický vměstek a jeho měření



Zdroj: Autor (zvětšeno 500 x)

Tato hodnota se vydělila celkovou plochou daného snímku. Po vynásobení stem získáme podíl sulfidických vměstků v procentech, viz rovnice 2.

$$podíl sulfidických vměsků = \frac{P_{sv}}{P_{cel}} \times 100 \,(\%)$$
⁽²⁾

Rovnice 2 – výpočet podílu sulfidických vměstků

U každého vzorku se nafotilo, pokud to bylo možné, 5 snímků. Snímání a měření probíhalo od kraje do jádra vzorku, a to v pěti měřeních rovnoměrně rozložených na vzorku. O stanovení obsahu nekovových vměstků – Mikrografickou metodou dle normy ČSN ISO 4967 z roku 2003. Dále se ve vzorcích výjimečně nacházely i vměstky hlinitanového typu. Hlinitanové typy vměstků se vyznačují namodralou barvou, jsou částečně seřazené po směru deformování. Četnost a velikost těchto vměstků byla na hranici měřitelnosti optickou metodou [5].
4.7 Měření velikosti sekundárních zrn

Sekundární zrna jsou zrna feritu a perlitu po přeměně z původních primárních zrn austenitu. Měření velikosti zrn se provádělo pomocí dvou metod. První metodou byla použita planimetrická metoda. Tato metoda je poměrně snadná, rychlá a není natolik pracná. Na nasnímaném obrázku se promítne kružnice o průměru 400 µm, viz obr. 12, která vytvoří stínítko. Jako první se spočítalo, kolikrát byla protnuta kružnice změnou fáze (hranice zrn). Dále se věnujeme jen zrnům umístěních v kružnici. Ručně se spočítá celkový počet zrn (včetně zrn, u kterých jejich část zasahuje i vně kružnice). Dále se spočítají zrna, která mají svojí celou plochu ležící pouze uvnitř kružnice. Následně se provede výpočet celkových rovnocenných zrn, dle rovnice 3.

$$n_{100} = n_1 + \frac{n_2}{2} \, (ks) \tag{3}$$

Rovnice 3 – vypočet rovnocenných zrn [222].

Tím získáme počet rovnocenných zrn. Když vydělíme velikost plochy kružnice počtem rovnocenných zrn, tak získáme průměrnou střední hodnotu velikosti (plochy) zrn. Tato planimetrická metoda byla většinou prováděna při zvětšení 100 x. Dále se touto metodou zabývá norma ČSN ES ISO 643 – Ocel – Mikrografické stanovení velikosti zrn [6]





Zároveň zde vidíme zbarvení mikrostruktury po naleptání Klem 1.

Zdroj: Autor (zvětšeno 100 x)

V některých případech nebylo možné provést planimetrickou metodu. Proto se využila druhá metoda, metoda mnohoúhelníků. Princip metody spočívá v tom, že většinou při zvětšení 500 x jsou již mnohem lépe viditelné hranice jednotlivých zrn. Postupně se na hranici zrna vyznačují body, jejichž spojením vytvoříme mnohoúhelník, viz obr 13. Počítačový program již dopočítá plochu vyjádřenou mnohoúhelníkem. Tento postup se provede u všech viditelných zrn, které mají celou svoji plochu na snímku.

Obr. 13 – Metoda výpočtů plochy zrn pomocí mnohoúhelníků. Naleptáno Nitalem.



V obrázku červenou křivkou znázorněné ohraničení zrn pro výpočet plochy. A zároveň je zde znázorněno naleptání Nitalem, viz kapitola č. 4.6.2.

Zdroj: Autor (zvětšeno 500 x)

4.8 Měření velikosti a tloušťky boridů, a velikosti primárního zrna

V neposlední řadě se měřila velikost boridů. A to především tloušťka stěny, velikost austenitové buňky (velikosti primárního zrna austenitu) a posouzení úplnosti uzavření boridy, zda boridy vytvořily kolem primárního zrna na hranicích souvislou strukturu. Měření probíhalo podobně jako v předchozím měření pomocí metody mnohoúhelníků. Na každém vzorku se vypočítala pomocí mnohoúhelníků plocha původního zrna a postupně se po obvodu hranice zrn vyznačily body. Tyto body pak vytvořily mnohoúhelník a pomocí softwaru (program QuickPHOTO industrial 2.2) [27] se spočítala plocha. Předpokladem

měření bylo získat na každém vzorku více jak 50 hodnot měření. Pokud to bylo možné, zjistilo se více hodnot a tím se zpřesňovaly výsledky. Dále se měřila tloušťka boridů v nejužší části. Plocha primárního zrna se využila i pro stanovení velikosti austenitických zrn, kdy plocha primárního zrna je stejná jako velikost austenitického zrna.





Zde je také vidět, povrh, který je naleptaný pomocí leptadla Klem 1.

Zdroj: Autor (zvětšeno 200 x)



Obr. 15 – Ohraničení primárního austenitického zrna

Zdroj: Autor

Na obr. 15 je vyznačené původní primární zrno austenitu (červenou křivkou), na jeho hranici se vytvořily boridy. Uvnitř primárného zrna posléze vykrystalizovaly sekundární zrna. A to jednak zrna feritu (zbarvení bílého) a zrna perlitu (zbarvení tmavého).

4.9 Měření podílu perlitu

Měření podílu perlitu probíhalo pomocí softwarového programu. Zde se využívá znalosti, že perlitická struktura po naleptání leptadlem Nital je tmavší barvy než struktura feritická, která se po naleptání vyznačuje světlou až bílou barvou. Označením tmavší části vzorku program shodně označí i ostatní tmavé části. Ručně se upřesní pomocí zvyšování kontrastu veškerá tmavá oblast, viz obrázek 16. Poté stačí z programu odečíst procentuální podíl perlitu. Velikost podílu perlitu se dá předpokládat i z teoretických hodnot vypočtených vsázek. Je předpoklad, že slitiny vsázek s vyšším obsahem uhlíku musí mít zákonitě i vyšší podíl perlitu, kdežto u slitin s nižším obsahem uhlíku je tomu naopak. Tyto vzorky se vyznačují nižším podílem perlitu.





Zdroj: Autor

Potom stačí z programu odečíst procentuální podíl perlitu. Velikost podílu perlitu se dá předpokládat i z teoretických hodnot vypočtených vsázek. Je předpoklad, že slitiny vsázek s vyšším obsahem uhlíku musí mít zákonitě i vyšší podíl perlitu, kdežto u slitin s nižším obsahem uhlíku je to naopak. Tyto vzorky se vyznačují nižším podílem perlitu.

4.10 Podíl boridů

Podíl boridů byl stanoven pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, kde se namísto fotonů (ty se využívají u optického mikroskopu) využívá elektronů. Princip rastrovacího elektronového mikroskopu spočívá v tom, že elektrony nejprve procházejí přes anodu, dále pak procházejí přes elektromagnetické čočky, které usměrňují v magnetickém poli směr elektronů. Mezi těmito elektromagnetickými čočkami je skenovací cívka, která způsobí vychylování primárního svazku elektronů. Následně svazek elektronů dopadá na námi zkoumaný vzorek.

Zde se svazek elektronu na vzorku roztříští, část jej projde (pružně rozptýlené prošlé elektrony a nepružně rozptýlené prošlé elektrony) a část se odrazí ve formě zpětně odražených elektronů, sekundárních elektronů, RTG záření (X-ray), luminiscence či jako augurovy elektrony. Tyto elektrony jsou vysílány směrem ke zkoumanému vzorku takzvaným urychlovacím napětí svazku (HV), velikost napětí se pohybuje do 30kV, viz obrázek 17, [12].





Zdroj: [12]

Podíl boridů jsme stanovili podobně jako u měření podílu perlitu, kdy se označovalo žluté zabarvení ze snímku a pomocí programu analýza fází v QuickPHOTO industrial 2.2 [27], získáme veškeré žlutě označené fáze, červenou barvou. Ta nám zobrazuje fáze boridů. Pak

stačí jen odečíst podíl boridů v procentech, ukázka měření zastoupení podílů boridů pomocí analýzy fázi viz obrázek 18

Obr. 18 – Měření zastoupení podílu boridů – program analýza fází.



Zdroj: Autor

V polovině vzorku již nebylo možné stanovit podíl boridů pomocí programu analýza fází. Proto se podíl boridů stanovoval pomocí mnohoúhelníkové metody, kdy se na snímku označily mnohoúhelníky celková plocha boridů. Následně se vyjádřila velikost plochy a spočítal se podíl v rámci snímku, viz obr. 19.

Obr. 19 – Měření zastoupení podílu boridů – mnohoúhelníková metoda.



5. Výsledky a diskuze

V této kapitole se zabýváme výsledky experimentu a statistickou analýzou dat. Velká většina statistických dat byla zpracována v programu Statistica [28]. Zde se statisticky vyhodnocovaly výsledky z měření a porovnání jednotlivých proměnných. Výstupem jsou statistické analýzy, diagramy, grafy a tabulky ANOVA (Analysis of Variance) vlivů prvků, případně jejich kombinací (synergický efekt) na odezvu – námi naměřené mikrostrukturní charakterizace materiálu.

Program výsledků experimentu se skládá z těchto bodů:

- výsledků tavby
- zjišťování velikosti a podílů nekovových vměstků
- měření velikosti sekundárních zrn
- měření velikosti a tloušťky boridů
- měření podílu perlitu
- měření podílu boridů
- vypracování tabulky Anova

5.1 Výsledky tavby

V části tavby a odlévání se vyskytly dva problémy, které by bylo potřeba do budoucna lépe ošetřit. V první řadě se jedná o vnikání křemičitého slévárenského písku do taveniny. Tím se zvyšuje obsah křemíku (SiO₂) a zároveň i kyslíku. Úroveň obsahu křemíku se pohybovala okolo 0,4 hmotn. %. Křemík se dostával do taveniny především z kokily, do které se odlévala tavenina. Druhým problémem byla nízká teplota kokily při odlévání. Kokila byla předehřívána v elektrické peci přibližně na teplotu 650°C. Ale v době odlévání měla kokila přibližně jen 500°C. Což mělo rozhodně větší vliv na tvorbu staženin (lungrů). Přesto však staženiny vznikaly a u některých experimentů byly i dost rozsáhlé. P. Sanga a kolektiv ve svém podobném experimentu předehříval kokily, ve kterých tavenina vychladla, na přibližně 1 500°C. Což mělo za následek eliminaci staženin.

5.2 Výsledky určení velikosti a podílů nekovových vměstků

Pro stanovení vlivu chemické složení byly použity statistické nástroje jako je např. Paretův diagram a ANOVA, výsledky jsou uvedeny v následujících podkapitolách diplomové práce.

5.2.1 Výsledky určení velikosti nekovových vměstků

Při zjišťování velikosti nekovových vměstků jsme zjistili dle Paretova diagramu (viz obr. 20), že největší vliv na velikosti vměstků má koncentrace uhlíku. U uhlíku zvyšuje velikost sulfidických vměstků o 2,646. Druhým prvkem, který má vliv na zvětšování velikosti sulfidických vměstků je bór, efekt zvýšení velikosti o 1,489. U těchto dvou prvků je předpoklad, že znečištění se do vzorku dostávalo skrze primární materiál vsázky (FeB, C 15 E a případně C 60. U oceli C 60 je dle certifikátu jakosti předpoklad na kvalitnější ocel než u oceli C 15E). Naopak dle Paretova diagramu nám prvky neodym a chróm snižovaly velikost efektu sulfidických vměstků. V případě neodymu o -0,933 a u chrómu poměrně menším vlivem o -0,075. Zde je předpoklad, že chróm a neodym obsahovaly čistější materiály, proto nezanášejí do vzorku další nečistoty v podobě síry a tím snižují velikost sulfidických vměstků.





Zdroj: Autor

Na obr. 21 je zobrazen vliv jednotlivých prvků ve vsázce na velikost sulfidických vměstků při rozdílném procentuálním obsahu prvků ve vzorku. Zobrazené grafy jsou s přesností p = 10 (%). V grafech je znázorněn vývoj při zvětšování koncentrace prvky. Znázornění je obdobné jako v případě Paretova diagramu. Bór a uhlík zvětšují velikost vměstků. Chróm

a neodym snižuji koncentraci nekovových vměstků. V případě dalších experimentů by bylo vhodné se zaměřit na kvalitu a čistotu materiálu pro vsázky.

Obr. 21 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sulfidických vměstků.



Zdroj: Autor

5.2.2 Výsledky určování podílu nekovových vměstků

Dále se vyhodnocovalo, jaký byl podíl nekovových vměstků. Zde se bral v úvahu vliv jednotlivých přísadových prvků na vývoj podílu vměstků z celkové plochy. Z Paretova diagramu (viz obr. 22) je zřejmé, že největší vliv na podíl nekovových vměstků má bór. Bór způsobuje zvětšení podílu sulfidů o 2,20 proti původní hodnotě. Zde je předpoklad, že znečištění v podobě síry se dostalo do vzorku v podobě FeB. To ovlivňuje velikost podílu

sulfidických vměstků. Naopak neodym spolu s chrómem působily záporným vlivem a mírně podíl sulfidických vměstků snižovaly. Neodym snižoval efekt přibližně -0,372 a chróm přibližně -0,330. Zde je to dáno poměrně čistými materiály. Uhlík způsoboval poměrně malý kladný efekt 0,181 na podíl sulfidických vměstků.



Obr. 22 – Paretův diagram pro podíl nekovových vměstků (sulfidické vměstky)

Standardizovaný odhad efektu (absolut. hodn.)

Zdroj: Autor

Na obrázcích 23 je zobrazen vliv jednotlivých prvků na podíl sulfidických vměstků při rozdílném procentuálním obsahu prvku ve vzorku. Grafy jsou s přesností p = 10 (%). V grafech je znázorněn vývoj podílu sulfidických vměstků při zvětšování koncentrace prvky. Znázornění je obdobné jako v případě Paretova diagramu. Zde je patrné, jak bór výrazně zvyšuje podíl sulfidů. Zvýšení podílu uhlíkem je velmi malé. Naopak je zřejmý snižující efekt podílu za pomoci neodymu a chrómu. Tyto grafy jsou pouze primárními grafy, bez interakce (synergetického efektu).

Obr. 23 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu sulfidických vměstků



Zdroj: Autor

5.3 Výsledky měření velikosti sekundárních zrn

Na Paretově diagramu obr. 24 je zobrazen vliv prvků na velikost sekundárních zrn. Největší záporný vliv má chróm. Efekt chrómu je -3,463 násobku. Poměrně podobným podílem působí i uhlík. Efekt uhlíku je také záporný a dochází u něj ke snižování velikosti sekundárního zrna. Efekt uhlíku je -3,413 násobku. Naopak neodym působí opačným efektem, dochází ke zvětšování velikosti sekundárního zrna. Efekt neodymu je 1,531 násobku. Posledním prvkem je bór, který působí záporným efektem -0,217 násobku, ten se však nachází pod 10 % hranicí přesnosti.

Obr. 24 – Paretův diagram pro velikost sekundárního zrna.



Standardizovaný odhad efektu (absolut. hodn.)

Obr. 25 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sekundárního zrna.





Na obr. 25 jsou znázorněny vlivy prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sekundárního zrna. Vliv na zvýšení velikosti zrna mají prvky bór a neodym. Při zvětšení obsahu bóru na horní hranici je zvětšení zrna přibližně o 130 µm a v případě neodymu přibližně o 80 µm. Opačný efekt nastává v případě uhlíku a chrómu, zde tyto prvky mají větší vliv na snižování velikosti sekundárního zrna.

5.4 Výsledky měření velikosti austenitických zrn a tloušťky boridů

5.4.1 Výsledky měření velikosti austenitických zrn

Měření se provádělo společně s měřením tloušťky boridů, kdy boridy ohraničují původní primární zrno austenitu. Z Paretova diagramu (viz. obr. 26), můžeme vidět, že největší vliv na tvorbu a zvětšování velikosti austenitického zrna má uhlík s efektem 3,492. Dále na zvětšování velikosti austenitického zrna má ještě menší vliv neodym a chróm. Neodym s efektem 1,661 a chróm s 1,235. Naopak zápornou hodnotou na velikost austenitických zrn (zmenšování velikosti) má bór s -2,063 oproti původní hodnotě.





Standardizovaný odhad efektu (absolut. hodn.)



Obr. 27 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na velikosti austenitických zrn

Zdroj: Autor

Na obrázku 27 jsou grafy vlivů jednotlivých prvků na vývoj velikosti austenitického zrna. Grafy jsou znázorněny s přesností p = 10 %. Dle grafů má největší vliv stejně jako v předchozím Paretově diagramu uhlík. Uhlík nám při zvětšení koncentrace z 0,2 hmotn. % na 0,52 hmotn. %, zvětší velikost austenitického zrna (primárního zrna) přibližně o 1 300µm. O něco nižší je vliv neodymu, a ještě menším vlivem působí chróm. Bór působí opačným vlivem a snižuje velikost austenitického zrna.

Podobným experimentem je práce Fu H., at al., kteří se také zabývali mikrostrukturou Fe - B - C, a dále se specializovali na oblast kalení.

| Prvek | С | В | Si | Mn | Cr | Р | S |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % | 0,197 | 1,005 | 0,967 | 1,218 | 1,044 | 0,038 | 0,026 |

Tabulka 12 – Chemické složení experimentu (% hmotn.)

Zdroj: převzato z textu [25]

Chemické složení tohoto experimentu se velmi podobá i námi prováděným experimentem, viz tabulka 12. Zejména v případě bóru a chrómu. V případě uhlíku měli mnohem nižší podíl než v našem případě. Tento nižší podíl uhlíku ovlivňuje především velikost austenitických zrn a podíl perlitů. V našich odlitcích se vyskytovalo mnohem nižší množství křemíku.

Obr. 28 – Mikrostruktura Fe - B - C dle experimentu Fu H., at al.



Zdroj: [25]

Z původní matrice se vykrystalizoval ferit, perlit a borid. V případě kalení se zde ještě vyskytuje martenzit, viz obr. 35. Případně se může vykrystalizovat borid a struktura jehlicového martenzitu.

5.4.2 Výsledky měření tloušťky boridů

Druhou částí bylo měření tloušťky boridů na hranicích primárních zrn (zrn austenitů) Měření probíhalo vždy na nejužším místě. Z Paretova diagramu (viz. obr. 28) má největší vliv

na tloušťku boridů bór. Vliv bóru je 10,738. Dále pak vliv uhlíku s velikosti efektu 6,566, chrómu s 2,126 a neodymu s 1,811.



Obr. 29 – Paretův diagram, tloušťky boridů

Zdroj: Autor

Dalším prvkem ovlivňující zvětšení tloušťky boridů je uhlík s 6,566. Prvky chróm a neodym mají jen malý vliv na tloušťku boridů.

Na obrázcích 29 je zobrazen vliv jednotlivých prvků na zvýšení tloušťky boridů. Grafy jsou s přesností p = 10 %. V grafech je znázorněn vývoj tloušťky boridů v závislosti na obsahu jednotlivých prvků. Znázornění je obdobné jako v případě Paretova diagramu (viz. obr. 28.). Zde je patrné, jak bór výrazně zvyšuje tloušťku boridů. Vliv uhlíku je menší. Chróm a neodym způsobovaly jen poměrně malý kladný vliv na tloušťku boridů. Tyto grafy jsou pouze primárními grafy, bez interakce (synergetického efektu).

Obr. 30 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoji tloušťky boridů.



Zdroj: Autor

5.5 Výsledky měření podílu perlitu

Při měření podílu perlitu bylo dokázáno, že uhlík výrazně zvyšuje podíl perlitických zrn. Z Paretova diagramu pro podíl perlitu (viz obr. 30) je zřejmé, že uhlík způsobuje zvětšení podílu perlitu o 7,992. Chróm zvyšuje podíl efektu jen o 1,56. Naopak bór spolu s neodymem působily záporným vlivem a mírně podíl perlitu snižovaly. Bór přibližně -4,073 a chróm přibližně -0,330.

Obr. 31 – Paretův diagram pro podíl perlitu.



Na obr. 31 je zobrazen vliv jednotlivých prvků na podíl perlitu při rozdílném procentuálním obsahu prvku ve vzorku. Grafy jsou s přesností p = 10 %. V grafech je znázorněn vývoj podílu perlitu při zvětšování koncentrace prvky. Znázornění je obdobné jako v případě Paretova diagramu. Zde je patrné, jak uhlík výrazně zvyšuje podíl perlitických zrn. Zvýšení podílu chrómem je velmi malé. Naopak je zřejmý snižující se efekt podílu za pomoci bóru a neodymu. Tyto grafy jsou pouze primárními grafy, bez interakce (synergetického efektu).



Obr. 32 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu perlitu.

5.6 Výsledky měření podílu boridů

Z Paretova diagramu (viz. obr. 32) bylo dokázáno, že největší podíl (velikost efektu) na podíl boridů má prvek bór, což se dalo očekávat, že přidáním příměsi bóru zvýšíme velikost boridů. Tento efekt má velikost 165,01. Prvek uhlík má také kladný efekt na zvětšování velikosti podílu boridů, ale tento efekt je nad 10 % hranicí přesnosti. Naopak záporný efekt na velikost podílu boridů má neodym, který působí na snižování efektu, a to hodnotou efektu -20,38. Chróm působí na zvyšování podílu boridů.

Obr. 33 – Paretův diagram pro podíl boridu.



Zdroj: Autor

Na obr. 33 jsou znázorněné vlivy jednotlivých prvků v závislosti na změně procentuálního obsahu. Zásadní vliv efektu je znázornění na grafu u bóru, kdy při zvýšení obsahu bóru z 0,1 hmotn. % na 0,6 hmotn. % se razantně zvětší podíl boridů v mikrostruktuře, a to až na přibližně 17 hmotn. % při obsahu 0,6 hmotn. % bóru ve slitině. V případě uhlíku vidíme nepatrné zvětšování podílu boridů na mikrostrukturu. Naopak v případě neodymu vidíme větší vliv na snižování podílu boridů v mikrostruktuře. Dále pak menším vlivem na podíl boridů působí chróm.



Obr. 34 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu boridů.

V porovnání s jinými experimenty, například P. Sang a kolektiv uvádějí, že přidáním určitého množství bóru (okolo 1 hmotn. %) do taveniny generuje velký vznik boridů. A tím se generuje i poměrně velká stálost slitiny a otěruvzdornost. Tuto domněnku můžeme potvrdit i v našem experimentu, že přidáním 0,6 hmotn. % obsahu bóru do vsázky se vytvořilo velké množství boridů (bez interakcí 165 násobek a synergický efekt činil 217 násobek oproti původní hodnotě). Na obrázku 34 je srovnání dvou podobných experimentů. Experiment a) má obsah bóru 1,5 hmotn. %. Velká většina buněk je již uzavřena, a i tloušťka boridů se zvětšuje. Náš experiment b) má obsah bórů pouze 1,08 hmotn. %. Buňky jsou velmi zřetelné, ale ještě nejsou úplně všechny uzavřené. A i tloušťka boridů je nižší. Je tedy patrné, že podíl boridů se výrazně zvětšuje [23].

Zdroj: Autor

Obr. 35 – Porovnání struktur dvou podobných experimentů

a)
$$B = 1,5 \%$$
 b) $B = 1,08 \%$





Zdroj: autor



| Série | označení metalografického vzorku | Podíl boridů (%) | Uzavřenost boridů |
|-------|--|------------------|----------------------|
| E1 | 1CD | 3,71 | Neúplná |
| | 2B | 3,71 | Neúplná |
| E2 | 1BCP | 1,33 | Neúplná |
| | 2B | 1,33 | Neúplná |
| E3 | 1B | 1,83 | Neúplná |
| | 1CD | 1,83 | Neúplná |
| | 2B | 1,83 | Neúplná |
| E4 | 1B | 2,38 | Částečné |
| | 1CD | 2,38 | Neúplná |
| | 2B | 2,38 | Částečná |
| E5 | 1C | 15,8 | Skoro úplné |
| | 2B | 15,8 | Skoro úplné |
| E6 | 1BCP | 16,1 | Skoro úplné |
| | 2B | 16,1 | Skoro úplné |
| E7 | 1BCP | 17,56 | Skoro úplné |
| | 2B | 17,56 | Skoro úplné |
| E8 | 1B | 16,37 | Skoro úplné |
| | 2B | 16,37 | Skoro úplné |

V tabulce 13 je zhodnocená uzavřenost boridů a procentuální podíl boridů.

Při srovnání ostatní experimentů prováděných v jiných výzkumných pracovištích, se dochází k podobné mikrostruktuře slitiny Fe – B – C. Jsou zde malé rozdíly způsobeny především rozdílnou technologií, čistotou prostředí a přesností legujících přísad.

5.6.1 Srovnání jednotlivých experimentů s fázemi odlitků

Obr. 36 - Porovnání podílu boridů mezi jednotlivými experimenty

a) E 1 (3,71 % podíl boridů) b) E 2 (1,33 % podíl boridů)



c) E 3 (1,83 % podíl boridů)







f) E 6 (16,1 % podíl boridů)



g) E 7 (17,56 % podíl boridů)

h) E 8 (16,37 % podíl boridů)



Zdroj: Autor

Na obr. 34*a* až 34*h* je zobrazena mikrostruktura s měřením boridů. U prvních čtyř snímků bylo měření provedeno pomocí analýzy fází. U zbývajících čtyř snímku pak pomocí mnohoúhelníkovou metodou z důvodu přesnějšího měření podílu boridů. K tomu náleží tabulka 12, kde je vyjádřena procentuální hodnota podílu boridů.

5.7 ANOVA

Anova (Analys of variance) - jedná se o statistickou analýzu (analýza rozptylu). Porovnává statistické hodnoty a hledá v nich statisticky významný faktor, u kterého pak určuje jeho efekt (vliv). Skupiny dat se posuzují dle testovacího kritéria F. Nejdůležitější pro náš případ je hodnota p – hladina významnosti. V našem případě je hladina významnosti p = 0,1 (-). Hladina významnosti (hranice) nám ukazuje na jaké faktory se zaměřit a jaké faktory vyloučit Pokud je hodnota p menší jak 0,1, je prokazatelný vliv prvku na mikrostrukturu. Pokud je hodnota P větší jak 0,1, je tento vliv neprokazatelný. V první fázi byla Anova prováděná bez interakce. Tomu první výsledky v tabulkách 7 až 12. V druhé fázi pak byla prováděná i interakce. A tím se projevoval i synergický vliv dvou proměnných. Kdy se postupně odstraňovaly prvky, které neměly prokazatelný výsledek, a to až do doby, než v tabulce zůstaly prvky, které mají prokazatelný vliv. Tomu odpovídají výsledky v tabulkách 13 až 18 [26].

5.7.1 Anova – Výsledky primárního měření

- Bez interakce, pouze účinek jednotlivých prvků.

- Tabulky byly vygenerovány pomocí programu Statistica.

| Faktor | ANOVA: Sulfidy velikost (µm) | | | | | | | |
|----------|------------------------------|----|----------|-------|-------|--|--|--|
| Faktor | SS | df | MS | F | р | | | |
| B (%) | 79,178 | 1 | 79,178 1 | 2,20 | 0,141 | | | |
| C (%) | 249,841 | 1 | 249,84 | 7,004 | 0,011 | | | |
| Nd (%) | 31,033 | 1 | 31,033 | 0,870 | 0,354 | | | |
| Cr (%) | 0,203 | 1 | 0,203 | 0,005 | 0,940 | | | |
| Chyba | 2 247,06 | 63 | 35,66 | | | | | |
| Celk. SS | 2 654,16 | 67 | | | | | | |

Tabulka 14 – ANOVA – Sulfidy velikost (µm)

V případě tabulky 14 je zřejmé, že jediný prokazatelní efekt má zde uhlík. Ostatní prvky mají vyšší hodnotu jak 0,1, proto jejich vliv není prokazatelný. Velikost chyby je vysoká.

| Faktor | ANOVA: Velikost zrna austenitu (µm) | | | | | | |
|----------|-------------------------------------|----|--------------|------|---------|--|--|
| Faktor | SS | df | MS | F | р | | |
| B (%) | 3 114 025,54 | 1 | 3 114 026,00 | 2,22 | 0,140 | | |
| C (%) | 8 925 492,00 | 1 | 8 925 492,00 | 7,00 | 0,010 7 | | |
| Nd (%) | 20 514,00 | 1 | 20 514,00 | 0,87 | 0,35 | | |
| Cr (%) | 1 116 946,00 | 1 | 1 116 946,00 | 0,01 | 0,94 | | |
| Chyba | 32 922 365,0 | 45 | 731 608,00 | | | | |
| Celk. SS | 63 230 880,0 | 49 | | | | | |

| Tabulka 15 - ANOVA - Velikost zrna austenitu (µ | ιm) |
|---|-----|
|---|-----|

Stejně jako v předchozím případě je jediný prokazatelný vliv pouze u uhlíku, kdy hladina významnosti je 0,010 7. Celková chyba je velmi vysoká.

Zdroj: Autor

| Faktor | ANOVA: Tloušťka boridů (µm) | | | | | | |
|----------|-----------------------------|----|--------|--------|---------|--|--|
| | SS | df | MS | F | р | | |
| B (%) | 215,60 | 1 | 215,60 | 115,31 | 0,000 2 | | |
| C (%) | 80,62 | 1 | 80,62 | 43,11 | 0,000 1 | | |
| Nd (%) | 6,13 | 1 | 6,13 | 3,28 | 0,07 | | |
| Cr (%) | 8,45 | 1 | 8,45 | 4,52 | 0,04 | | |
| Chyba | 134,62 | 72 | 1,87 | | | | |
| Celk. SS | 555,83 | 76 | | | | | |

Tabulka 16 – ANOVA – Tloušťka boridů (µm)

V tabulce 16 mají prokazatelný vliv na tloušťku boridů všechny prvky. Zejména uhlík a bór. Při porovnání s Paretovým diagram 28 je též znázorněné, že bór a uhlík mají významnější vliv.

| Faktor | ANOVA: Sulfidy podíl (%) | | | | | | |
|----------|--------------------------|----|-------|-------|------|--|--|
| Fakioi | SS | df | MS | F | р | | |
| B (%) | 0,011 | 1 | 0,011 | 4,827 | 0,03 | | |
| C (%) | 0,001 | 1 | 0,001 | 0,032 | 0,85 | | |
| Nd (%) | 0,001 | 1 | 0,001 | 0,138 | 0,71 | | |
| Cr (%) | 0,001 | 1 | 0,001 | 0,108 | 0,74 | | |
| Chyba | 0,208 | 86 | 0,002 | | | | |
| Celk. SS | 0,222 | 90 | | | | | |

$Tabulka \; 17 - {\sf ANOVA-Sulfidy \ pod{\it il} \ (\%)}$

Zdroj: Autor

V případě tabulky 17 má prokazatelný význam pouze bór. Zde je předpoklad na vyšší obsah síry ve feroslitině síry. Ale tento předpoklad se na SEM nepotvrdil.

Tabulka 18 – ANOVA – Podíl perlit (%)

| Foktor | ANOVA: Podíl perlit (%) | | | | | | |
|----------|-------------------------|----|----------|-------|----------|--|--|
| Fakioi | SS | df | MS | F | р | | |
| B (%) | 7 905,44 | 1 | 7 905,44 | 16,59 | 0,001 2 | | |
| C (%) | 30 432,17 | 1 | 30 432,1 | 63,88 | 0,000 78 | | |
| Nd (%) | 772,61 | 1 | 772,61 | 1,62 | 0,208 | | |
| Cr (%) | 1 159,57 | 1 | 1 159,57 | 2,43 | 0,125 | | |
| Chyba | 23 341,73 | 49 | 476,36 | | | | |
| Celk. SS | 70 347,41 | 53 | | | | | |

Prokazatelný vliv na podíl perlitu má bór a uhlík. Velmi těsně dopadl chróm, v jeho případě je hladina významnosti vyšší jak p = 0,1 (-). Tudíž je tento vliv již neprokazatelný.

| Faktor | ANOVA: Velikost sekundárního zrna (µm) | | | | | | |
|----------|--|----|------------|--------|-------|--|--|
| Fakloi | SS | df | MS | F | р | | |
| B (%) | 75 478 | 1 | 75 478 | 0,047 | 0,824 | | |
| C (%) | 18 610 042 | 1 | 18 610 042 | 11,649 | 0,001 | | |
| Nd (%) | 3 748 573 | 1 | 3 748 573 | 2,346 | 0,129 | | |
| Cr (%) | 20 156 412 | 1 | 156 412 | 11,991 | 0,001 | | |
| Chyba | 1 373 988 | 86 | 1 597 557 | | | | |
| Celk. SS | 17 498 803 | 90 | | | | | |

| Tabulka 19 – AN | DVA – Velikost sekundárního zrna (μm) |
|------------------------|---------------------------------------|
| I ubullu I / / / | |

V případě tabulky 19 má prokazatelný vliv na velikost sekundárních zrn uhlík a chróm. Velikost chyby je velmi vysoká.

Zdroj: Autor

| Faktor | ANOVA: Podíl boridů (%) | | | | | | |
|----------|-------------------------|-------|----------|-----------|---------|--|--|
| Fakioi | SS | df | MS | F | р | | |
| B (%) | 3 933,94 | 1,00 | 3 933,94 | 27 227,89 | 0,000 6 | | |
| C (%) | 3 933,94 | 1,00 | 3 933,94 | 0,86 | 0,35 | | |
| Nd (%) | 60,04 | 1,00 | 60,04 | 415,53 | 0,000 2 | | |
| Cr (%) | 0,06 | 1,00 | 0,06 | 0,43 | 0,51 | | |
| Chyba | 12,43 | 86,00 | 0,14 | | | | |
| Celk. SS | 4 438,52 | 90,00 | | | | | |

Tabulka 20 – ANOVA – Podíl boridů (%)

V tabulce 20 má prokazatelný vliv na podíl boridů bór (což byl předpoklad) a neodym. Při srovnání s Paretovým diagramem 32 je tento stav také dobře znázorněn, především vliv bóru.

5.7.2 Anova – stanovení efektů s interakcemi

Paretův diagram a grafy prvků vztahující se k tabulkám ANOVA jsou umístěny v přílohách. Zde jsou výsledky v synergickém efektu. S interakcí dvou prvků.

| | ANOVA: Sulfidy podíl (%) - synergický efekt | | | | | | |
|----------------|---|-------|------|-------|------|--|--|
| Faktor | SS | df | MS | F | р | | |
| C (%) | 0,01 | 1,00 | 0,01 | 4,01 | 0,05 | | |
| Nd (%) | 0,01 | 1,00 | 0,01 | 3,48 | 0,07 | | |
| B (%) x Nd (%) | 0,03 | 1,00 | 0,03 | 12,10 | 0,00 | | |
| B (%) x Cr (%) | 0,02 | 1,00 | 0,02 | 9,13 | 0,00 | | |
| Chyba | 0,20 | 86,00 | 0,00 | | | | |
| Celk. SS | 0,22 | 90,00 | | | | | |

Tabulka 21 - ANOVA: Sulfidy podíl (%) - synergický efekt

V tabulce 21 je již zanesen synergický efekt. V tabulce jsou pouze prvky či jejich kombinace, které mají prokazatelný vliv na podíl sulfidů. Především kombinace prvků bór s neodymem a bór s chrómem mají velmi vysokou hladinu prokazatelnosti.

Zdroj: Autor

| | ANOVA: Podíl perlit (%) - synergický efekt | | | | | | |
|-------------------|--|-------|----------|--------|------|--|--|
| Faktor | SS | df | MS | F | р | | |
| B (%) | 2 039,34 | 1,00 | 2 039,34 | 35,06 | 0,00 | | |
| C (%) | 9 205,48 | 1,00 | 9 205,48 | 158,24 | 0,00 | | |
| Nd (%) | 2 074,25 | 1,00 | 2 074,25 | 35,66 | 0,00 | | |
| B (%) x C (%) | 9 029,09 | 1,00 | 9 029,09 | 155,21 | 0,00 | | |
| B (%) x Nd (%) | 9 097,24 | 1,00 | 9 097,24 | 156,38 | 0,00 | | |
| Chyba | 2 792,37 | 48,00 | 58,17 | | | | |
| Celk. SS | 70 347,41 | 53,00 | | | | | |

Tabulka 22 – ANOVA: Podíl perlitu (%) – synergický efekt

V případě tabulky 22 je zřejmé, že na procentuální podíl perlitu mají především kombinace bóru a neodymu a bóru a uhlíku. Dále pak samostatně prvky bór, uhlík a neodym.

| | ANOVA: Sulfidy velikost (µm) – synergický efekt | | | | | | | |
|----------------|---|----|---------|-------|---------|--|--|--|
| Faktor | SS | df | MS | F | р | | | |
| C (%) | 491,750 | 1 | 491,750 | 16,28 | 0,000 1 | | | |
| Nd (%) | 224,161 | 1 | 224,161 | 7,42 | 0,008 3 | | | |
| B (%) x Nd (%) | 236,786 | 1 | 236,786 | 7,84 | 0,006 7 | | | |
| B (%) x Cr (%) | 400,397 | 1 | 400,396 | 13,26 | 0,000 5 | | | |
| Chyba | 1 902,479 | 63 | 30,208 | | | | | |
| Celk. SS | 2 654,168 | 67 | | | | | | |

Tabulka 23 – ANOVA: Sulfidy velikost (µm) – synergický efekt

V tabulce 23 mají prokazatelný vliv na velikost sulfidů především kombinace bóru a neodymu a také bóru a chrómu. Dále pak samostatně prvky uhlík a neodym.

Zdroj: Autor

| | ANOVA: Tloušťka boridu (µm) – synergický efekt | | | | | | |
|----------------|--|----|---------|--------|-------|--|--|
| Faktor | SS | df | MS | F | р | | |
| B (%) | 142,537 | 1 | 142,537 | 105,07 | 0,000 | | |
| C (%) | 76,278 | 1 | 76,278 | 56,22 | 0,000 | | |
| Nd (%) | 6,434 | 1 | 6,434 | 4,70 | 0,032 | | |
| Cr (%) | 15,890 | 1 | 15,894 | 11,71 | 0,001 | | |
| B (%) x Nd (%) | 8,610 | 1 | 8,610 | 6,34 | 0,014 | | |
| B (%) x Cr (%) | 5,421 | 1 | 5,421 | 3,99 | 0,049 | | |
| Chyba | 94,961 | 70 | 1,356 | | | | |
| Celk. SS | 555,837 | 76 | | | | | |

Tabulka 24 – ANOVA: Tloušťka boridů (µm) – synergický efekt

Prokazatelný vliv na tlouštku boridů v mikrostruktuře Fe – B – C mají v případě synergického efektu všechny prvky a pak jejich kombinace především bóru a neodymu a pak kombinace bóru a chrómu.

| | ANOVA: Velikost sekundárního zrna (µm) | | | | | | | | |
|----------------|--|------------|------------|---------|-------|--|--|--|--|
| Faktor | SS | SS df MS F | | | | | | | |
| B (%) | 5 362 712 | 1 | 5 362 712 | 3,641 | 0,059 | | | | |
| Cr (%) | 5 549 062 | 1 | 5 549 062 | 3,768 | 0,055 | | | | |
| B (%) x Nd (%) | 28 042 084 | 1 | 28 042 084 | 20,0429 | 0,001 | | | | |
| Chyba | 128 113 354 | 87 | 1 472 567 | | | | | | |
| Celk. SS | 174 989 803 | 90 | | | | | | | |

Tabulka 25 – ANOVA: Velikost sekundárního zrna (µm) – synergický efekt

V tabulce 25 má vliv na sekundárního zrna prvky bór, chróm a kombinace prvků bóru a neodymu. S porovnáním s tabulkou 18 zůstává stále vliv chrómu.

Zdroj: Autor

| Faktor | ANOVA: Velikost zrna austenit (μm) | | | | | | |
|---------------|------------------------------------|----|------------|-------|-------|--|--|
| | SS | df | MS | F | р | | |
| B (%) | 17 985 006 | 1 | 17 985 006 | 25,04 | 0,001 | | |
| Nd (%) | 4 652 665 | 1 | 4 652 665 | 6,47 | 0,014 | | |
| B (%) x C (%) | 9 679 451 | 1 | 9 679 451 | 13,47 | 0,001 | | |
| Chyba | 33 034 295 | 46 | 718 137 | | | | |
| Celk. SS | 63 230 880 | 49 | | | | | |

Tabulka 26 – ANOVA: Velikost zrna austenitu (μm)

V tabulce 26 je znázorněn vliv na velikost austenitu. Prokazatelný vliv je u prvků bóru a neodymu. A kombinaci bóru a uhlíku. U velikosti austenitu nám jde především o jeho zmenšení. V příloze 27, Paretově diagramu je znázorněné, že největší vliv má na to bór s efektem -5,04.

| | ANOVA: Podíl boridů (%) - synergický efekt | | | | | | | |
|----------------|--|----|----------|-----------|-------|--|--|--|
| Faktor | SS | df | MS | F | р | | | |
| B (%) | 3 375,98 | 1 | 3 375,98 | 47 311,42 | 0,00 | | | |
| C (%) | 0,6 | 1 | 0,6 | 8,42 | 0,005 | | | |
| Nd (%) | 65,03 | 1 | 65,03 | 911,41 | 0,00 | | | |
| Cr (%) | 0,79 | 1 | 0,79 | 11,13 | 0,001 | | | |
| B (%) x C (%) | 6,08 | 1 | 6,08 | 85,2 | 0,00 | | | |
| B (%) x Nd (%) | 1,75 | 1 | 1,75 | 24,63 | 0,00 | | | |
| Chyba | 5,99 | 84 | 0,071 | | | | | |
| Celk. SS | 4438,52 | 90 | | | | | | |

Tabulka 27 – ANOVA: Podíl boridů (%) – synergický efekt

V tabulce 27 je znázorněný vliv synergického efektu na podíl boridů v prokazatelné hladině významnosti. Je zde jako v případě tloušťky boridů vliv všech prvků a pak kombinací bóru a uhlíku a kombinaci bóru a neodymu.

Zdroj: Autor

5.7.3 Složení vzorků experimentu

| | Fe | В | С | Cr |
|----|--------|--------|---------|-------|
| E1 | 55,88 | 23,96 | 19,91 | 0,00 |
| E2 | 55,295 | 29,73 | 12,91 | 2,065 |
| E3 | 55,47 | 31,155 | 11,455 | 1,855 |
| E4 | 56,31 | 17,06 | 26,39 | 0,00 |
| E5 | 54,283 | 29,573 | 13,967 | 1,673 |
| E6 | 55,585 | 29,045 | 14,1475 | 0 |
| E7 | 64,25 | 21,155 | 12,84 | 0 |
| E8 | 64,925 | 19,625 | 13,055 | 1,16 |

Tabulka 28 – Změřené zastoupení prvků v experimentu (% atom.)

Změřené zastoupení prvku v jednotlivých experimentech.

Zdroj: Autor

Tabulka 29 - Změřené zastoupení prvků v experimentu (% hmot.), z měření SEM - EDS

| | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 |
|----|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Fe | 92,54 | 93.26 * | 94.7 * | 91.47 * | 95.36 * | 95.54 * | 90.02 * | 93.63 * |
| В | 0 | 0 | 0.18 * | 0 | 0.38 * | 0.61 * | 1,08 * | 0.82* |
| С | 5,3 ** | 4,53 ** | 3,93 ** | 5,87 ** | 2.82 ** | 3,25 ** | 4,77 ** | 3,94 ** |
| Cr | 0,13 | 0,99 | 0.75 * | 0 | 1.01 * | 0,17 | 1.22 * | 0,78 |
| 0 | 0,98 | 0,71 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,72 | 0,52 |
| Si | 0,4 | 0,43 | 0,45 | 0,35 | 0,37 | 0,38 | 0,4 | 0,32 |
| Mn | 0,55 | 0 | 0 | 2.23 * | 0 | 0 | 1.99 * | 0 |
| S | 0,09 | 0 | 0 | 0,08 | 0,07 | 0,04 | 0 | 0 |
| Са | 0 | 0,08 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0 | 0 |

* - Směrodatná odchylka činní +/- 0,2 (% hmot.)

** - Hodnota u uhlíku je pouze přibližná.

6. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo vypracovat a určit vliv přísadových prvků na mikrostrukturu slitin Fe – B – C. Byla zkoumána chemická složení vybraných slitin Fe – B – C. Provedla se analýza jejich struktury, včetně chemického složení fází. Hlavními legujícími prvky pro náš experiment byly především chróm a neodym. Celý experiment byl prováděn v laboratorních podmínkách na Technické fakultě České zemědělské univerzity. Po přečtení je zřejmé, že tato práce není zdaleka kompletní, protože podrobné probádání celé problematiky vysokobórových slitin železa by vydalo na poměrně rozsáhlou publikaci, a ne pouze na práci v rozsahu diplomové práce.

Jako první je potřeba přihlédnout ke skutečně naměřeným hodnotám chemického složení vzorků. Při porovnání tabulky teoreticky odhadovaných (tabulka 3) a skutečně naměřených (tabulka 29) jsou patrné určité rozdíly. V případě Cr se naměřené hodnoty docela přibližují k teoretickým hodnotám. Křemík se ve vzorcích vyskytuje v celku podobné hodnotě. Křemík se do vzorků dostával především z keramických kokil, kdy některé části kokil byly vymazávány slévárenským pískem a vodním sklem. V této oblasti jsou rezervy ke snížení křemíku a zvýšení čistoty materiálu. Mangan se vyskytuje především ve spojení se sírou, a to v sulfidických vměstcích. Hodnoty uhlíku jsou pouze orientační. V případě bóru se již více odchylujeme od teoretických hodnot, ale dle tabulky 29 je patrný rozdíl ve výskytu bóru dle teoretické úvahy z tabulky 1.

Při porovnávání mikrostruktury jednotlivých experimentů je znatelný rozdíl podílu boridů a jejich uzavřenosti na hranici zrn dle tabulky 13 v kapitole 5.6. Největší vliv na mikrostrukturu měl prvek bór, který v synergetickém efektu ovlivňoval tvorbu boridů až s 217 násobným efektem. V případě bez interakcí byl vliv (efekt) více než 165 násobným než původní efekt. Zde je předpokládaná přímá úměra mezi podílem boridů a obsahem bóru. Vzorek č. 7 měl největší podíl boridů a to 17,56 %. Tloušťku boridů (zvětšování) pozitivně ovlivňovali všechny prvky, nejméně však neodym.

Vliv na mikrostrukturu primárních (austenitických) zrn a jejich zvětšování má především uhlík. A v případě sekundárních zrna má na zvětšování vliv neodym. V případě austenitu, kdy chceme dosáhnout co nejmenších zrn, nám nejvíce zmenšuje velikost austenitických zrn bór. Bór je jediný prvek (z námi přidávaných prvků), který zmenšoval velikost zrn. A to v případě bez interakcí o -3,49 násobku efektu. A v případě synergického efektu, se velikost

efektu zvětšila na -5,04. Dále bylo možné dle analýzy posoudit, že čím větší byl podíl uhlíku, tím větší byl i podíl perlitu.

Při srovnání s jinými experimenty, které již byly uskutečněni před námi, je mikrostruktura podobná. Malé rozdíly jsou způsobeny především technologickými odlišnosti, délkou doby chladnutí, čistotou a kvalitou primárních surovin. Na této čistotě zaleží především velikost a podíl sulfidických vměstků. V jednom případě vzorku, který vychladl rychleji než ostatní, vykrystalizoval arcikulární ferit s Widmanstättenovou strukturou. Hlavní přínos vysokobórových slitin železa je snížení ekonomické náročnosti a nižší spotřebě tradičních legujících prvků (Cr, Ni, V, Ti a další), protože mnohem menším množstvím bóru dokážeme vyrobit i kvalitnější slitiny železa než za pomoci tradičních legujících prvků.

7. Seznam použité literatury

a) Knižní zdroje (literatura)

[1] – PTÁČEK, Luděk, Nauka o materiálu I. Brno: CERM, c2001. ISBN 80-7204-203-2, 505 s.

[2] – ČERNOCH, S., a kolektiv, Strojně technická příručka díl 2., SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha [21] 77, Třinácté, upravené vydání, 2568 s.

[3] – MACEK, K., ZUNA, P., a kolektiv, Skripta – Strojírenské materiál., Vydalo České vysoké učení technické v Praze, Thákulova 1, 160 41 Praha 6, Praha 2003, ISBN 80–01–02798-8, 204 s.

[4] – ČERVENÝ, J., Vývoj a výroba slitin železa v českých zemích, Praha 2015, Bakalářská práce, Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta.

[5] – ČSN ISO 4967. Ocel – Stanovení obsahu nekovových vměstků – Mikrografická metoda využívající normovaná zobrazení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2003.

[6] – ČSN EN ISO 643. Ocel – Mikrografické stanovení velikosti zrn. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2003

b) Internetové zdroje

[10] Bolzáno, [on-line], 2010, [cit. 2016 – 10 - 11]<http://www.bolzano.cz/cz/ technicka-podpora/technicka-prirucka/tycove-oceli-uhlikove-konstrukcni-alegovane/oceli-k-cementovani-podle-en-10084/prehled-vlastnosti-oceli-c15>
[11] Rôznemetódymanažérstva kvality/jakosti, [on-line], 2010, [cit. 2016 – 10 - 11].
Dostupné z URL, http://www.kodretes.sk/martin/03_DoE.pdf>

[12] Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů, aneb jak vypadá jejich struktura,
[on-line], 2008 – 2014, [cit. 2016 – 10 - 11]. Dostupné z URL,
http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura

[13] Skenovací (rastrová) elektronová mikroskopie, [on-line], 2009, [cit. 2016 – 10 - 11].
Dostupné z URL, http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf>

[14] Elektronový mikroskop, [on-line], 2016, [cit. 2016 – 10 - 11]. Dostupné z URL, https://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronov%C3%BD_mikroskop>

[15] Elektronová mikroskopie. Metalografie, [on-line], 2016, [cit. 2016 – 10 - 18]. Dostupné z URL, http://www.csvs.cz/projekty/2014_veda_pro_zivot/data/11_KA3_Jaromir_Cais_2_Elektronova_%20mikroskopie_a_%20EDS_%20analyza_metodicka_prirucka.pdf>

[16] Střední uměleckoprůmyslová škola Turnov – Rovnovážný diagram Fe – Fe₃C,
[on-line], 2016, [cit. 2017 – 01 - 08]. Dostupné z URL,
http://konstrukce.webz.cz/sups/2too2.html

[17] Vliv jednotlivých prvků na vlastnosti ocelí, [on-line], 2010, [cit. 2017 – 01 - 18].
 Dostupné z URL,

[18] Legující prvky ocelí, [on-line], 2006, [cit. 2017 – 01 - 18]. Dostupné z URL, http://www.knife.cz/Knifecz/tabid/36/ctl/Details/mid/1122/ItemID/40/Default.aspx [19] Vliv legovacích prvků na vlastnosti ocelí, [on-line], 2006, [cit. 2017 – 01 - 18].
Dostupné z URL, http://svanda.webz.cz/vyuka/legury.htm

[20] TheNeodymium-Iron-BoronApplication,[on-line], [21] 96, [cit. 2016 – 10 - 11].
 Dostupné z URL, http://sv.rkriz.net/classes/MSE2094_NoteBook
 /96ClassProj/examples/neodym.html>

[21] Slitiny_zeleza_a_uhliku, [on-line], 2016, [cit. 2017 – 01 - 08]. Dostupné z URL, http://3A2F2Fhome.zcu.cz2F~bebrl2FFmm2Fslitiny_zeleza_a_uhliku.docs

[26] Analýza rozptylu (ANOVA), [on-line], 2016, [cit. 2017 – 03 - 22]. Dostupné z URL http://cit.vfu.cz/statpotr/potr/teorie/predn3/anova.htm

c) Odborné články

[22] BARON, C., SPRINGER, H., RAABE, D., Combinatorial screening of the microstructure–property relationships for Fe–B–X stiff, light, strong and ductile steels. Materials and Design 112, pp. 131 - 139 [on-line], 2017, [cit. 2017 – 02 - 28].
DOI: 10.1016/j.matdes.2016.09.065

[23] SANG, P., FU, H., Qu. Y., WANG, C., LEI, Y., Effect of boron concentration on solidi fcation structure and hardness of Fe–B–C wear-resistant alloy, Materials and Design, volume 46, pp 962 – 969 [on-line], 2015, [cit. 2017 – 02 - 28].
DOI: 10.1002/mawe.201500397

[24] LV, Z., FU, H., XING, J., MA, S., HU, Y., Microstructure and crystallography of borides and mechanical properties of Fe–B–C–Cr–Al alloys. Journal of Alloys and Compounds 662, pp 54 – 62, [on-line], 2016, [cit. 2017 – 02 - 28]. **DOI:** 10.1016/j.jallcom.2015.11.171

[25] FU, H., ZHOU, Q., JIANG, Z., A Study of the Quenching Structures of Fe-B-C alloy, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 38 (4), pp. 299 – 302,[on-line], 2007, [cit. 2017 – 02 - 28]. DOI: 10.1002/mawe.200600129

d) Počítačové (softwarové) programy

[27] PROMICRA. *QuickPHOTO INDUSTRIAL 2.2* [software]. [přístup 15. března
2017]. Dostupné z http://www.promicra.cz/index.php. Požadavky na systém: PC
Windows XP, Vista 7; 512 MB RAM; 200 MB místa na disku.

[28] STATSOFT. *Statistica* [software]. [přístup 7. března 2017]. Dostupné z http://www.statsoft.cz. Požadavky na systém: PC Windows XP, Vista 7; 8, Windows 10, 512 MB RAM; 400 MB místa na disku.

[28] MICROSOFT. *Microsoft Office Excel 2016* [software]. [přístup 1. března 2017].
Dostupné z https://www.microsoft.com/cs-cz/. Požadavky na systém: PC Windows XP,
Vista 7; 8, Windows 10 512 MB RAM; 600 MB místa na disku.

8. Seznam obrázků

- **Obr. 1** Rozdělení slitin železa
- **Obr. 2** Rovnovážný diagram metastabilní soustavy železo karbid železa (stabilní čárkovaně)
- **Obr. 3** Diagram soustavy Fe B
- **Obr. 4** Vliv koncentrace bóru v mikrostruktuře
- **Obr. 5** Zobrazení struktury boridů včetně otisku místa měření tvrdosti
- **Obr. 6** *Příprava kokil na odlití tavenin*
- **Obr. 7** Přibližný diagram ohřátí a chladnutí vsázky a odlitku
- **Obr. 8** Odlitý vzorek po rozebrání z kokily
- **Obr. 9** Příprava vzorků po vyjmutí ze silikonových kelímků
- Obr. 10 Nosič vzorku pro umístění do metalografické leštičky a čističky
- Obr. 11 Sulfidický vměstek a jeho měření
- **Obr. 12** *Planimetrická metoda stínítko d* = $400 \mu m$. *Naleptáno Klem 1*.
- Obr. 13 Metoda výpočtů plochy zrn pomocí mnohoúhelníků. Naleptáno Nitalem
- **Obr. 14** Ukázka výskytu boridů (stříbrné zbarvení)
- **Obr. 15** Ohraničení primárního austenitického zrna
- **Obr. 16** Měření zastoupení podílu perlitu
- Obr. 17 Princip činnosti rastrovacího elektronového mikroskopu
- **Obr. 18** Měření zastoupení podílu boridů program analýza fází
- Obr. 19 Měření zastoupení podílu boridů mnohoúhelníková metoda
- **Obr. 20** Paretův diagram pro velikost nekovových vměstků (sulfidické vměstky)
- **Obr. 21** Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikost sulfidických vměstků
- **Obr. 22** Paretův diagram pro podíl nekovových vměstků (sulfidické vměstky)
- **Obr. 23** Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu sulfidických vměstků
- Obr. 24 Paretův diagram pro velikost sekundárního zrna
- **Obr. 25** Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sekundárního zrna
- Obr. 26 Paretův diagram velikost austenitických zrn

- **Obr. 27** Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na velikosti austenitických zrn
- **Obr. 28** Mikrostruktura Fe B C dle experimentu Fu H., at al.
- Obr. 29 Paretův diagram, tloušťky boridů
- **Obr. 30** Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoji tloušťky boridů
- Obr. 31 Paretův diagram pro podíl perlitu
- Obr. 32 Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu perlitu
- Obr. 33 Paretův diagram pro podíl boridů
- Obr. 34 Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu boridu
- Obr. 35 Porovnání struktur dvou podobných experimentů
- Obr. 36 Porovnání podílu boridů mezi jednotlivými experimenty

9. Seznam tabulek

- Tabulka 1 Statistické rozvržení hodnot Design of Experiments
- **Tabulka 2** Hodnoty zastoupení prvků na horní a dolní hranici DoE. (zastoupení v %)
- Tabulka 3 Teoretická spočítaná zastoupení prvků v jednotlivých vsázkách (%)
- Tabulka 4 Teoretické procentuální zastoupení materiálů (% hmotn.)
- **Tabulka 5** Teoretická hmotnost jednotlivých ocelí ve vsázkách (g)
- **Tabulka 6** Přibližná hmotnost jednotlivých vsázek (kg)
- Tabulka 7 Chemické složení oceli C 15 E (% hmotn.)
- Tabulka 8 Chemické složení oceli C 60 (% hmotn.)
- Tabulka 9 Chemické složení oceli 1.4301 (% hmotn.)
- **Tabulka 10** Chemické zastoupení jednotlivých prvků ve Ferobóru (% hmotn.)
- Tabulka 11 Chemické složení v neodymovém magnetu (% hmotn.)
- Tabulka 12 Procentuální podíl a uzavřenost boridů
- **Tabulka 13** ANOVA sulfidy velikost (µm)
- **Tabulka 14** ANOVA Velikost zrna austenitu (µm)
- **Tabulka 15** ANOVA Tloušťka boridů (μm)
- **Tabulka 16** ANOVA Sulfidy podíl (%)
- **Tabulka 17** *ANOVA Podíl perlit (%)*
- **Tabulka 18** ANOVA Velikost sekundárního zrna (μm)
- Tabulka 19 ANOVA Podíl boridů (%)
- Tabulka 20 ANOVA: Sulfidy podíl (%) synergický efekt
- Tabulka 21 ANOVA: Podíl perlitu (%) synergický efekt
- Tabulka 22 ANOVA: sulfidy velikost (µm) synergický efekt
- Tabulka 23 ANOVA: Tloušťka boridů (µm) synergický efekt
- Tabulka 24 ANOVA: Velikost sekundárního zrna (µm) synergický efekt
- **Tabulka 25** ANOVA: Velikost zrna austenitu (μm)
- Tabulka 26 ANOVA: Podíl boridů (%) synergický efekt
- **Tabulka 27** Změřené zastoupení prvků v experimentu (% atom.)
- **Tabulka 28** Změřené zastoupení prvků v experimentu (% hmotn.)
- Tabulka 29 Chemické složení experimentu (% hmotn.)

10. Seznam grafů a rovnic

Rovnice 1 – Výpočet délky

Rovnice 2 – Výpočet podílu sulfidických vměstků

Rovnice 3 – Výpočet rovnocenných zrn

11. Seznam použitých chemických prvků a sloučenin

| Fe | Železo |
|----------------------------|-----------------------------|
| С | Uhlík |
| Mn | Mangan |
| Si | Křemík |
| Cr | Chróm |
| Ni | Nikl |
| Р | Fosfor |
| S | Síra |
| Мо | Molybden |
| Nd | Neodym |
| Pr | Praseodym |
| В | Bór |
| 0 | Kyslík |
| Al | Hliník |
| Nb | Niob |
| Ga | Galium |
| $K_2S_2O_3$ | Disiřičitan draselný |
| $Na_2S_2O_3 \times 5 H_2O$ | Pentahydrát siřičitan sodný |
| HNO ₃ | Kyselina dusičná |
| C_2H_5OH | Ethanol |
| Al_2O_3 | Oxid hlinití |
| FeS | Sulfid železa |
| Mn_2S | Sulfid manganu |

12. Seznam použitích zkratek a jednotek

| % | procenta |
|---------------------|--|
| nm | nanometry |
| mm | milimetry |
| mm ² | milimetry čtvereční |
| kg | kilogramy |
| kg/m ³ | kilogramy na metr krychlový |
| μm | mikrometry |
| | |
| ρ | hustota(kg/m ³) |
| 1 | délka (mm) |
| m | hmotnost (kg) |
| S | plocha (mm ²) |
| h | hloubka vnitřní (mm) |
| d | průměr vnitřní (mm) |
| r _{aC} | poloměr atomů uhlíků (m) |
| n ₁ | počet zrn ležících pouze ve kružnici |
| n ₂ | počet zrn protnutých kružnicí |
| n 100 | počet rovnocenných zrn ve zkušebním vzorku |
| P _{sv} | součet plochy sulfidických vměstků |
| P _{celk} . | celkový součet plochy snímku |

13. Seznam příloh

- **Příloha 1** Chemické složení neodymových magnetů z analýzy SEM EDS
- **Příloha 2** *Chemické složení Ferobóru z analýzy SEM EDS vzorek č. 1.*
- **Příloha 3** *Chemické složení Ferobóru z analýzy SEM EDS vzorek č. 2.*
- Příloha 4 Struktura povrchu Ferobóru (FeB)
- **Příloha 5** Struktura povrchu neodymových magnetů (NdFeB)
- Příloha 6 Výkres odlitku a jeho řezání
- Příloha 7 Výkres tavícího kelímku (tyglík)
- Příloha 8 Paretův graf podíl sulfidů (%)
- Příloha 9 Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu sulfidických vměstků
- Příloha 10 Vliv chrómu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu sulfidických vměstků
- Příloha 11 Vliv neodymu a uhlíku v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu sulfidických vměstků
- Příloha 12 Paretův graf pro podíl perlitu
- Příloha 13 Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu perlitu
- Příloha 14 Vliv uhlíku v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu perlitu
- Příloha 15 Vliv jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu perlitu
- Příloha 16 Paretův graf pro velikost sulfidických vměstků
- Příloha 17 Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sulfidických vměstků
- Příloha 18 Vliv chrómu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sulfidických vměstků
- Příloha 19 Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sulfidických vměstků
- Příloha 20 Paretův graf tloušťky boridů
- Příloha 21 Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj tloušťky boridů
- Příloha 22 Vliv chrómu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj tloušťky boridů
- Příloha 23 Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu boridů
- Příloha 24 Paretův graf velikosti zrna feritu

- Příloha 25 Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti zrna feritu
- Příloha 26 Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti zrna feritu
- Příloha 27 Paretův diagram velikosti zrna austenitu (primárního zrna)
- Příloha 28 Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti zrna austenitu
- Příloha 29 Vliv uhlíku v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti zrna austenitu
- Příloha 30 Paretův diagram podílu boridů
- Příloha 31 Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu boridů
- Příloha 32 Vliv uhlíku v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podíl boridů
- Příloha 33 Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podíl boridů
- Příloha 34 Závislost tloušťky boridů k podílů boridů
- Příloha 35 Závislost podílu boridů na obsahu bóru

14. Obrazová příloha

Příloha 1 – Chemické složení neodymových magnetů z analýzy SEM – EDS



Příloha 2 – Chemické složení Ferobóru z analýzy SEM – EDS – vzorek č. 1.



Příloha 3 – Chemické složení Ferobóru z analýzy SEM – EDS – vzorek č. 2.



Příloha 4 – Struktura povrchu Ferobóru (FeB)



Zdroj: Autor



Příloha 5 – Struktura povrchu neodymových magnetů (NdFeB)

Příloha 6 – Výkres odlitku a jeho řezání



Zdroj: Autor

Příloha 7 – Výkres tavícího kelímku (tyglík)





Zdroj: Autor

Příloha 8 – Paretův graf – podíl sulfidů (%)



Příloha 9 – Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu sulfidických vměstků



Zdroj: Autor

Příloha 10 – Vliv chrómu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu sulfidických vměstků



Zdroj: Autor

Příloha 11 – Vliv neodymu a uhlíku v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu sulfidických vměstků



Zdroj: Autor

Příloha 12 – Paretův graf pro podíl perlitu



Příloha 13 – Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu perlitu



Příloha 14 – Vliv uhlíku v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu perlitu



Příloha 15 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu perlitu



Příloha 16 – Paretův graf pro velikost sulfidických vměstků



Příloha 17 – Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sulfidických vměstků



Příloha 18 – Vliv chrómu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sulfidických vměstků



Zdroj: Autor

Příloha 19 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti sulfidických vměstků



Zdroj: Autor





Příloha 21 – Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj tloušťky boridů



Příloha 22 – Vliv chrómu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj tloušťky boridů



Zdroj: Autor

Příloha 23 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu boridů



XX



Příloha 24 – Paretův graf velikosti zrna feritu



Příloha 25 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti zrna feritu



Příloha 26 – Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti zrna feritu



Zdroj: Autor

Příloha 27 – Paretův diagram velikosti zrna austenitu (primárního zrna)



Příloha 28 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti zrna austenitu



Zdroj: Autor

Příloha 29 – Vliv uhlíku v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj velikosti zrna austenitu



Příloha 30 – Paretův diagram podílu boridů



Standardizovaný odhad efektu (absolut. hodn.)

Příloha 31 – Vlivy jednotlivých prvků v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podílu boridů



Zdroj: Autor

Příloha 32 – Vliv uhlíku v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podíl boridů



Zdroj: Autor

Příloha 33 – Vliv neodymu v závislosti na zvýšení obsahu, na vývoj podíl boridů



Zdroj: Autor

Příloha 34 – Závislost tloušťky boridů k podílů boridů



Zdroj: Autor

Příloha 35 – Závislost podílu boridů na obsahu bóru



Zdroj: Autor