

ROČNÍK/VOL. LXVII
ROK/YEAR 2014

5



Hutnické listy

METALLURGICAL
JOURNAL

ODBORNÝ ČASOPIS PRO METALURGII A MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ
PROFESSIONAL PERIODICAL FOR METALLURGY AND MATERIAL ENGINEERING

WWW.HUTNICKELISTY.CZ
ISSN 0018-8069



Registrační číslo/Registration Number
MK ČR E 18087**Mezinárodní standardní číslo**
International Standard Serial Number
ISSN 0018-8069**Vydavatel/Publisher**OCELOT s.r.o.
Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava-Vítkovice
IČO 49245848, DIČ CZ 49245848
Registrace v obchodním rejstříku Krajského soudu v Ostravě,
oddíl C, vložka 30879**Vedoucí redaktor/Chief Editor**Ing. Jan Pošta, CSc., tel.: 596995156
e-mail: j.posta@seznam.cz, redakce@hutnickelisty.cz**Redakce, kontaktní adresa/ Editorial Office, contact address**OCELOT s.r.o.
Redakce časopisu Hutnické listy
areál VŠB-TU Ostrava, A 534, 17. listopadu 15/2127
708 33 Ostrava - Poruba**Redaktorka/ Editor**Jaroslava Pindorová
e-mail: jaroslava.pindorova@seznam.cz**Redakční rada – Předseda/Editorial Board - Chairman**

prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc. Dr.h.c.

VŠB-TU Ostrava, Ostrava, Česká republika

Členové/ MembersIng. Michal Baštinský
Ing. Karel Hala
prof. dr. hab. inž. Leszek Blacha
prof. dr. hab. inž. Henrak Dya
prof. Ing. Vojtěch Hrubý, CSc.
Ing. Henryk Huczala
prof. Ing. František Kavička, CSc.
Ing. Ludvík Martínek, Ph.D.
prof. Ing. Karel Matocha, CSc.
prof. Ing. Ludovít Pařílák, CSc.
Ing. Jiří Petržela, Ph.D.
Ing. Jaroslav Pindor, Ph.D.
Ing. Vladimír Toman
prof. Ing. Karel Tomášek, CSc.
Ing. Zdeněk Vašek, Ph.D.EVRAZ VÍTKOVICE STEEL, a.s., Ostrava, Česká republika
U.S. Steel Košice, s.r.o., Košice, Slovenská republika
Politechnika Śląska, Katowice, Polsko
Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polsko
Univerzita obrany, Brno, Česká republika
TRINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Třinec, Česká republika
VUT v Brně, Brno, Česká republika
ŽDAS, a.s., Žďár nad Sázavou, Česká republika
MATERIALOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava, Česká republika
ŽP VVC s.r.o., Podbrezová, Slovenská republika
VÍTKOVICE, a.s., Ostrava, Česká republika
MATERIALOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava, Česká republika
Hutnictví železa, a.s., Praha, Česká republika
TU v Košiciach, Slovenská republika
ArcelorMittal Ostrava, a.s., Ostrava, Česká republika**Grafika titulní strany/Graphic design of the title page**Miroslav Juřica, e-mail: grafik@konstrukce.cz
a red./and Chief Editor**Podkladová fotografie/Underlying photograph**Mgr. Viktor Mácha, viktor.macha@centrum.cz
Tisk/Printing
T-print s.r.o., Průmyslová 1003, 739 65 Třinec

Abstrakty hlavních článků jsou publikovány v české, slovenské a anglické verzi na webových stránkách Hutnických listů.

Časopis vychází 6x ročně. Cena jednotlivého čísla 200 Kč. K ceně se připočítává DPH. Roční předplatné základní 1190 Kč, studentské 20 % sleva proti potvrzení o studiu. K předplatnému se připočítává poštovné vycházející z dodávek každému odběrateli. Po dohodě se zahraničními odběrateli je možno stanovit cenu v Euro (€) jako souhrnnou včetně poštovného. Předplatné se automaticky prodlužuje na další období, pokud je odběratel jeden měsíc před uplynutím abonentního období písemně nezruší prostřednictvím listinné nebo elektronické pošty. Objednávky na předplatné přijímá redakce nebo SEND Předplatné, spol. s r.o., Ve Žlíbku 1800/77, hala A3, 193 00 Praha 9-Horní Počernice (225 985225, send@send.cz). Informace o podmínkách publikace, inzerce a reklamy podává redakce.

Za původnost příspěvků, jejich věcnou a jazykovou správnost odpovídají autoři. Podklady k tisku redakce přijímá v elektronické podobě. Recenzní posudky jsou uloženy v redakci. Žádná část publikovaného čísla nesmí být reprodukována, kopírována nebo elektronicky šířena bez písemného souhlasu vydavatele.

© OCELOT s.r.o., 2014

Časopis je zařazen Radou vlády ČR pro výzkum a vývoj do seznamu recenzovaných neimpaktovaných periodik vydávaných v ČR a do mezinárodní databáze CSA Materials Research Database with METADEX, spravované firmou ProQuest, USA.

Abstracts of the main articles are published in Czech, Slovak and English version at the web site of the Metallurgical Journal.

The journal is published 6 times a year. Price of a single issue is CZK 200 without VAT. Net price of basic annual subscription is CZK 1,190, student have 20% discount against the confirmation of study. Forwarding cost (postage) is added to the net price of subscription. Upon agreement with the foreign customers the subscription price, including postage, can be paid in Euro. Subscription is automatically renewed for the next year, unless the customer does not cancel it at the latest one month before the expiry of the subscription period in writing or by electronic mail. Orders are to be sent to the Editorial Office or SEND Předplatné, spol. s r.o., Ve Žlíbku 1800/77, hala A3, 193 00 Praha 9-Horní Počernice (+042 225985225, send@send.cz). Editorial Office provides also information on the conditions of publication of articles and on conditions of advertising.

The authors bear the responsibility for the originality of their articles and for their factual and linguistic accuracy. Editorial Office accepts the articles in electronic form. Peer reviews are archived in the Editorial Office. No part of the published issues may be reproduced or electronically distributed without written permission of the publisher.

© OCELOT s.r.o., 2014

The journal was included by the Government Council for Research and Development of the Czech Republic into the list of non-impacted peer-reviewed journals published in the Czech Republic. Abstracts of its articles make part of the international database "CSA Materials Research Database with Metadex", administered by the database centre ProQuest, USA.

O b s a h/ C o n t e n t

Recenzované vědecké články/Peer-reviewed scientific papers

<i>prof. RNDr. Jaroslav Fiala, CSc., Ing. Jan Říha, Ph.D.</i> Rentgenová difrakční analýza fázového složení materiálů <i>X-ray Diffraction Phase Analysis of Materials</i>	2
<i>Ing. Petr Havlíček, Ing. Ondřej Vyklický, CSc., RNDr. Milan Svoboda, CSc., prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.</i> Vliv zpevnění výbuchem na tvrdost a strukturu Hadfieldovy oceli <i>Influence of Explosive Hardening on Hardness and Structure of Hadfield Steel</i>	8
<i>Ing. Irena Vlčková, Ph.D., Ing. Petr Jonáš, Ph.D., prof. Ing. Zdeněk Jonáš, CSc., Ing. Karel Malaník, CSc.</i> Materiálová analýza žárupevné niklové superslitiny INCONEL 713LC <i>Material Analysis of Refractory Nickel-Based Superalloy INCONEL 713LC</i>	15
<i>Dr. Ing. Zdeněk Kuboň</i> Nové materiály pro trubky v přehřívácích kotlů pracujících s ultrapřehřátou párou <i>New Materials for the Superheater Tubes of Boilers Working with the Utra-supercritical Steam</i>	20
<i>Ing. Agnesa Doráková, PhD, Prof. Dr. Tamás Kékesi, DSc</i> Předúprava oxidických sterov cínu a hliníka pre hydrometalurgické spracovanie <i>Pre-treatment of Tin and Aluminium Oxide Drosses for Hydrometallurgy</i>	27
<i>Ing. Ondřej Dorazil, prof. Ing. Karel Matocha CSc., Ing. Ladislav Kander, Ph.D., prof. Kaishu Guan, Yifen Xu</i> Vliv „U“ vrubu na tranzitní teplotu penetračních testů TSP <i>Effect of „U“ shape Notch on Small Punch Transition Temperature TSP</i>	33

Recenzované výzkumné články/Peer-reviewed research papers

<i>Ing. Radek Olszar, PhD., MBA, Ing. Kazimír Hlisnikowski, Ing. Petr Faruzel</i> Injektáž prachového uhlí do vysokých pecí v Třineckých železárnách, a.s. <i>Pulverized Coal Injection into Blast Furnaces in Třinecké Železářny, a.s.</i>	37
<i>Ing. Tomáš Huczala, Ing. Bohuslav Chmiel, Ing. Daniel Kokotek, prof. Ing. Karel Michalek, CSc., doc. Ing. Marketa Tkadlečková Ph.D.</i> Ochrana liciho proudu během odlévání oceli do ingotů <i>Protection of Casting Stream during Casting of Steel Ingots</i>	42
<i>doc. Ing. Rudolf Mišičko, CSc., Ing. Sandra Ahmidat Fedáková, Ing. Jaroslav Duška, Ing. Zdenek Kakalejčík</i> Štúdium príčin vzniku prievalov pri plynulom odlievaní ocelí <i>Study of Breakout Formation at Continuos Casting of Steel</i>	47
<i>Ing. Petr Unucka, Ph.D., Ing. Magdalena Šmátralová, Ph.D., Ing. Rostislav Turoň</i> Výzkum svařitelnosti bezešvých trubek z vybraných typů ocelí pro energetiku <i>Development of Weldability of Samless Tubes Made of Slected Types of Steels for Power Engineering</i>	56
<i>Ing. Lukáš Pindor, Ph.D., Ing. Vojtěch Dudek, Ing. Stanislav Závodný</i> Zkouška korozní odolnosti řetězů pro rybí farmy <i>Test of Corrosion Resistance of Chains for Fish Farms</i>	63
<i>Ing. Martin Olszar</i> Výroba vysokopevnostních šroubů tříd 10.9 a 12.9 ze značek ocelí 23MnB4 a 30MnB4 <i>Production of High-strength Screws of the Classes 10.9 and 12.9 of Steel Grades 23MnB4 and 30MnB4</i>	67
<i>Ing. Petr Mlčoch, Ing. Piotr Zubek, Ing. Petr Faruzel</i> Analýza přestupu podílů železa z jemnozrnných okují v aglomerační vsázce do konečného aglomerátu <i>Analysis of Iron Transfer from Fine-scale in Sinter Charge to Final Sinter</i>	70

Informační články/Informative articles

hutní výroba v ČR a SR/Metallurgical production in Czech Republic and Slovak Republic	74
zprávy z podniků, institucí a řešitelských pracovišť/News from companies, institutions and research working sites	77
ze spolkové činnosti a odborných akcí/Information on associations and professional events	86
historie hutnictví/History of metallurgy	88
hutnictví ve světě/Metallurgy in the world	100
historický seriál/Historical serial	102

Dodavatelé příspěvků ve všeobecné části:

• Hutnictví železa, a.s. • Ing. Ladislav Jílek, CSc. • VUT v Brně • ŽDB • pravidelní dopisovatelé • redakce

Inzerenti a objednatelé reklamy:

• TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY a.s. • Basalt Pratur, s.r.o.

Recenzované vědecké články

Rentgenová difrakční analýza fázového složení materiálů

X-ray Diffraction Phase Analysis of Materials

prof. RNDr. Jaroslav Fiala, CSc.¹, Ing. Jan Říha, Ph.D.¹

¹ Západočeská univerzita v Plzni, Nové technologie – výzkumné centrum, Univerzitní 8, 30614 Plzeň, Česká republika

Difrakce rentgenového záření je jednou z nejúčinnějších metod identifikace krystalických látek a kvantitativní analýzy jejich fázového složení. Metoda vychází z toho, že difraktogram látky je pro ni tak specifický, jako třeba otisk palce pro člověka, a může tedy sloužit pro její identifikaci. Ve směsi generují její komponenty svou difrakční odezvu nezávisle, což umožňuje určit jejich kvantitativní zastoupení. Článek popisuje fyzikální principy a matematický model této techniky. Diskutují se její slabosti a omezení, zejména pak vliv, který může mít na přesnost a správnost výsledků kvantitativní rentgenové difrakční fázové analýzy materiálu jeho reálná struktura. Hovoří se také o určování fázového složení pomocí difrakce elektronů a neutronů a o tom, jak se tyto metody liší od fázové analýzy pomocí difrakce rentgenového záření. Zvláštní odstavec je věnován využití faktorové analýzy.

Klíčová slova: rentgenová difrakce, fázová analýza, elektronová difrakce, neutronová difrakce, faktorová analýza

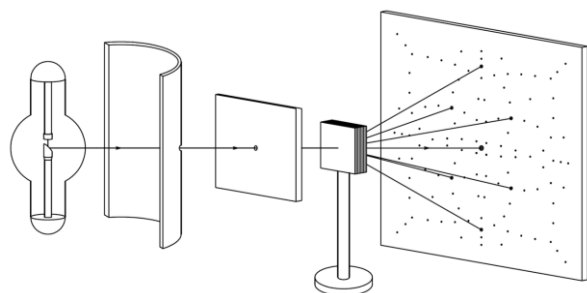
X-ray diffraction is one of the most efficient methods for identification of crystalline substances and quantitative analysis of their phase composition. Diffraction patterns can be used for identification of substances due to the fact that a diffraction pattern is characteristic for the given substance in the same way as a fingerprint is characteristic for a person. The method is moreover capable of development as a quantitative analysis, because each substance in a mixture produces its diffraction pattern independently of the others. The present paper describes a mathematical model of this method. In the model, the individual diffraction patterns are assigned to the vectors of a Euclidean space of suitable dimensionality (pattern vectors), which reduces the X-ray diffraction phase analysis of an unknown sample to the problem of expression of the diffraction pattern vector of an unknown sample as a linear combination of the diffraction pattern vectors of individual known standards (say, from the Powder Diffraction File of the International Centre for Diffraction Data). The weak spots and limitations of the X-ray diffraction method of the phase analysis are discussed, with emphasis on the possible influence of real structure effects. X-ray diffraction is compared with the diffraction of electrons and neutrons, too. While neutron diffraction requires a nuclear reactor or an accelerator, electron diffraction is done in much more accessible electron microscopes, making it possible to analyze tiny objects, like precipitates. A special paragraph is devoted to the implementation of factor analysis. This technique addresses the problem of representation of the measured data in terms of several underlying factors and of recovering the true diffraction patterns of constituents, influenced by unknown real structure effects.

Key words: X-ray diffraction, phase analysis, electron diffraction, neutron diffraction, factor analysis

Roku 1912 zjistil Laue, Friedrich a Knipping, že pronikavé záření, za jehož objev dostal o jedenáct let dříve Nobelovu cenu W. C. Röntgen, je zářením elektromagnetickým; že jeho vlnová délka je (při budícím napětí několika málo desítek tisíc voltů) zhruba tak velká jako atomy; a že na krystalech, v nichž jsou atomy (více méně) pravidelně rozloženy, difraktuje (obr.1).

Směrové rozložení intenzity rentgenového záření difraktovaného krystalickým materiálem (difraktogram)

je Fourierovou transformantou autokorelační funkce prostorové distribuce elektronů v tomto materiálu. Matematickým zpracováním rentgenového difraktogramu můžeme proto zjistit, jak jsou ve zkoumaném materiálu uloženy atomy, tj. stanovit strukturu materiálu, a to asi s 1% neurčitostí stanovené polohy toho kterého atomu (vzdálenosti od jeho nejbližších sousedů) [1 – 4]. Rozpoznáme velmi snadno, že třeba u feritu leží atomy železa ve vrcholech a uprostřed krychličky (základní buňky krystalové



Obr. 1 Rentgenové záření je průchodem skrze zkoumaný materiál difraktováno a směrová distribuce intenzity difraktovaného záření (difraktogram) nese informaci o struktuře materiálu

Fig. 1 When passing through material under consideration, X-rays are diffracted and angular distribution of the diffracted intensity (diffraction pattern) provides information on the material's structure

struktury), jejíž hrana má délku $2,9 \text{ \AA}$ ($= 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,29 \text{ nm}$), zatímco u austenitu leží atomy železa ve vrcholech a uprostřed stěn základní buňky, která je sice také kubická, jako u feritu, ale o délce hrany $3,6 \text{ \AA}$.

Pomocí rentgenové difrakce jsme tedy schopni určit fázové složení materiálu i v případě, že jeho složky jsou polymorfní, tzn. že se vyskytují v několika různých krystalických formách, jež mají totéž prvkové složení. Intenzita rentgenového záření, difraktovaného určitou složkou směsi, je lineárně úměrná zastoupení (koncentraci) této složky v analyzované směsi, což umožňuje provádět pomocí rentgenové difrakce nejen kvalitativní fázovou analýzu – identifikaci složek [5], ale i jejich kvantitativní fázovou analýzu – identifikaci směsi [6].

1. Princip metody

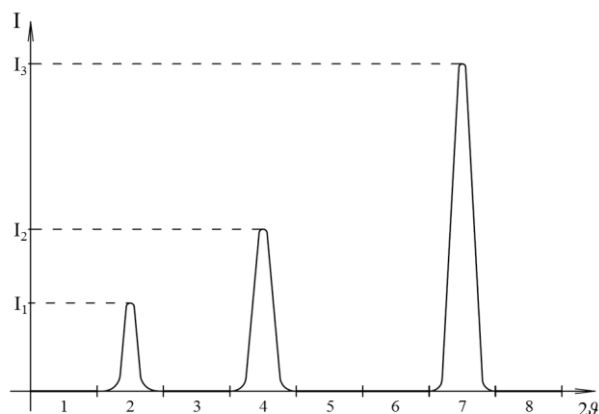
Difraktogram, tj. směrové rozložení

$$I = I(2\vartheta) \quad (1)$$

intenzity I difraktovaného rentgenového záření, je tvořen soustavou piků, což jsou difrakční maxima od jednotlivých složek (krystalických komponent) vzorku [7 – 9]. V obecné rov. (1) je 2ϑ difrakční úhel, tj. úhel, o který se odchyluje difraktovaný paprsek od primárního paprsku rentgenového záření, jež při analýze fázového složení necháváme na analyzovaný vzorek dopadat.

Rozdělíme-li proměřovaný obor difrakčních úhlů 2ϑ vhodně na kanály (subintervaly), můžeme např. difraktogram, jenž má tři piky, z nichž první případně svou polohou do 2. kanálu a má intenzitu I_1 , druhý, o intenzitě I_2 , připadne do 4. kanálu a třetí, který má intenzitu I_3 , a leží v 7. kanálu 2ϑ (obr.2), vyjádřit (kódovat) jako vektor

$$\vec{x} = [0, I_1, 0, I_2, 0, 0, I_3, 0, \dots] \quad (2)$$



Obr. 2 Rentgenové difraktogramy chápeme jako n -rozměrné vektory, jejichž souřadnice jsou úměrné intenzitám difrakčních maxim, která leží v dílčích intervalech (kanálech), na něž byl celkový úhlový rozsah difraktogramu rozdělen

Fig. 2 X-ray diffraction patterns are looked upon as n -dimensional vectors, the coordinates of which are proportional to the intensities of diffraction maxima that lie in subintervals (channels), into which the whole angular range of the diffraction pattern has been divided

Určit fázové složení neznámé látky, jejíž difraktogram je $\vec{x}$, znamená najít v databázi (m) referenčních difraktogramů $\{\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_m\}$ známých, již dříve zrentgenovaných látek (standardů) takové difraktogramy (řekněme $\vec{y}_i, \vec{y}_j$ a $\vec{y}_k$), jejichž superpozice difraktogram neznámé látky co nejlépe aproximuje (obr 3) [10 – 15]:

$$|\vec{x} - c_i \vec{y}_i - c_j \vec{y}_j - c_k \vec{y}_k| = \text{Min} \quad (3)$$

Standards příslušné referenčním difraktogramům $\vec{y}_i, \vec{y}_j$ a $\vec{y}_k$ jsou takto identifikovány jako komponenty analyzované látky a jejich podíly ve směsi (je-li databáze $\{\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_m\}$ náležitě kalibrována) budou mít podle [16 – 18] velikost $\frac{c_i}{c_i + c_j + c_k}$, $\frac{c_j}{c_i + c_j + c_k}$ a $\frac{c_k}{c_i + c_j + c_k}$.

V současnosti je pro určení fázového složení k dispozici cca 800 000 referenčních difraktogramů v databázi Powder Diffraction File společnosti International Centre for Diffraction Data. Neexistuje žádná jiná analytická technika, která by pro určování fázového, resp. molekulárního složení disponovala tolika referenčními rentgenovými difraktogramy, jako rentgenová difrakce.

2. Omezení metody

Ke dni 6.12.2013 bylo v databázi Registry File společnosti Chemical Abstracts Service zaregistrováno celkem 76,7 milionů látek a v posledních několika letech k nim ročně přibývá asi 7 milionů látek nově zaregistrovaných. Pro 99 % těchto látek však není

k dispozici referenční rentgenový difraktogram, ani žádné spektrum, pomocí něhož by je bylo možné identifikovat. To je nejdůležitější omezení nejen rentgenové difrakční analýzy fázového složení, ale analytických technik určování složení materiálu vůbec.

Specifické omezení rentgenografické metody je způsobeno tím, že difrakce rentgenového záření materiály s nevýraznou krystalinitou není dost výrazná. Proto se k fázové analýze takových materiálů většinou nepoužívá; nicméně v mimořádných případech, jsou-li k tomu zvláštní důvody, se pomocí rentgenové difrakce zkoumají i plasty [19 – 21], skla [22] a dokonce i roztavená ocel [23].

Omezen je také informační obsah difraktogramu, a to počtem kanálů n , na něž rozdělíme proměřovaný obor difrakčních úhlů $2\theta \in (0^\circ; 180^\circ)$, abychom mohli difraktogram popsat a dále jej kvantitativně zpracovávat jako n -rozměrný vektor. Mezi n -rozměrnými vektory (difraktogramy) je jich totiž jenom n nezávislých a každý další vektor-difraktogram lze vyjádřit pomocí lineární superpozice těchto n nezávislých vektorů. Z praxe je známo, že polohy difrakčních maxim různých preparátů (vyjádřené hodnotami 2θ) jedné a téže látky se mohou lišit až o $0,1^\circ 2\theta$, takže $n \leq 180/0,1 = 1800$. V důsledku toho, že v současnosti existuje databáze $m = 800\,000$ referenčních difraktogramů, je rentgenová difrakční identifikace látek beznadějně nejednoznačná, pokud identifikovaná (směsná) látka není složena jen z několika velmi málo komponent (čtyř až pěti složek). V tom případě se totiž difraktogram takto jednoduché směsi podobá difraktogramům každé z jejich komponent natolik, že to umožňuje uplatnit postup spočívající v tom, že se difraktogram analyzované látky porovnává pouze s těmi referenčními difraktogramy, které se mu nejvíce podobají. Účinnost tohoto postupu lze ještě zvýšit faktorovou analýzou. Analyzovanou látku, jejíž difraktogram představuje n -rozměrný vektor $\vec{x}$, rozdělíme na $p - 1$ frakce a změříme jejich difraktogramy $\vec{x}_1 \equiv \vec{x}, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_p$. Označíme-li difraktogramy neznámých komponent analyzované látky $\vec{z}_1, \vec{z}_2, \dots, \vec{z}_k$, pak vektory

$$\vec{x}_i = \sum_{j=1}^k c_{ij} \vec{z}_j, \quad (4)$$

kde je $i = 1, 2, \dots, p$, tvoří k -rozměrný podprostor (n -rozměrného prostoru vektorů-difraktogramů) o bázi tvořené tzv. faktory $\vec{z}_1, \vec{z}_2, \dots, \vec{z}_k$, které můžeme z p ($\geq k$) vektorů $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_p$ tohoto podprostoru určit (zrekonstruovat) faktorovou analýzou [24] – viz dále kap. 5 Dodatek o faktorové analýze. A protože se jedná o difraktogramy jednoduchých („čistých“) látek, či jednokomponentních směsí, je jejich identifikace na základě porovnání s databází $\{\vec{y}_1, \vec{y}_2, \dots, \vec{y}_m\}$

referenčních difraktogramů známých látek bezproblémová.

K významnému omezení a snížení přesnosti kvantitativní rentgenové difrakční analýzy fázového složení, čili správnosti rentgenové difrakční analýzy směsí, dochází vlivem reálné struktury [25], tj. odchylkami skutečné struktury analyzovaných látek od ideální, dokonale pravidelné struktury, prosté vši nepravidelnosti. Tyto defekty ideální krystalové struktury [26] jsou natolik všudypřítomné, že r. 1960 napsal Max von Laue v předmluvě ke 3. vydání své legendární knihy „Röntgenstrahlinterferenzen“: „...es ist sogar, man konnte fast sagen, eine neue Wissenschaft entstanden über die Kristallbaufehler und ihre Folgen“ [27] a r. 1950 Rolf Hosemann zavedl dokonce zvláštní označení „parakrystal“ pro látky, jejichž atomová nebo molekulární struktura je jenom částečně pravidelná [28]. Reálná struktura významně ovlivňuje vlastnosti (krystalických) látek [29]. Máme-li na mysli jejich ideální aproximant, je u různých preparátů jedné a téže látky reálná struktura různá [30 – 32]. V důsledku toho jsou různé také jejich difraktogramy. Obecně je tedy difraktogram $\vec{y}$ každého reálného preparátu uvažované

látky odlišný od jeho referenčního difraktogramu $\vec{y}_0$. Je to buď difraktogram určitého reálného preparátu, jenž někdo změřil a prohlásil za referenční, anebo difraktogram vypočtený na základě nějakého idealizovaného modelu struktury („calculated pattern“ [33 – 35]), který se bude více nebo méně lišit od struktury jakéhokoli reálného preparátu. Difraktogram směsi $\vec{x}$ pak není lineární superposicí fiktivních referenčních difraktogramů $\vec{y}_{i0}, \vec{y}_{j0}$ a $\vec{y}_{k0}$, ale difraktogramů $\vec{y}_i, \vec{y}_j$ a $\vec{y}_k$ jejich reálných komponent.

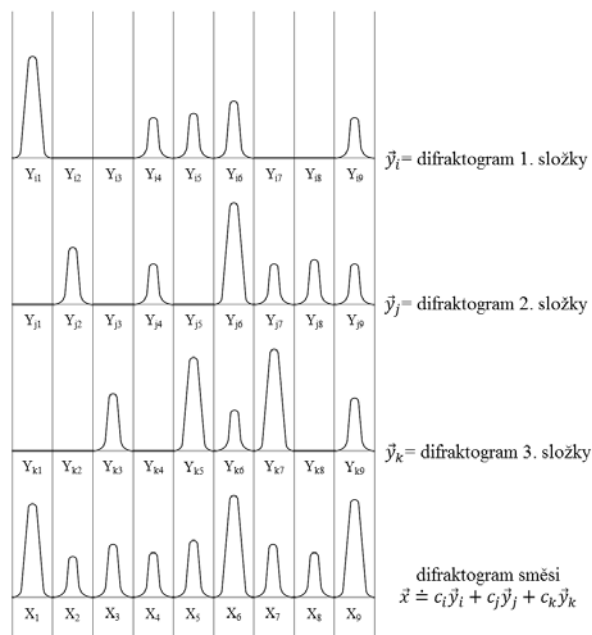
Skutečný obsah c_i, c_j a c_k jednotlivých komponent, korigovaný na jejich reálnou strukturu, tedy určíme ze vztahu

$$\left| \vec{x} - c_i \vec{y}_i - c_j \vec{y}_j - c_k \vec{y}_k \right| = \text{Min}. \quad (5)$$

a nikoli z podmínky

$$\left| \vec{x} - c_{i0} \vec{y}_{i0} - c_{j0} \vec{y}_{j0} - c_{k0} \vec{y}_{k0} \right| = \text{Min}. \quad (6)$$

Difraktogramy $\vec{y}_i, \vec{y}_j$ a $\vec{y}_k$ reálných komponent směsi, které ke korekci na reálnou strukturu potřebujeme, lze vypočítat faktorovou analýzou difraktogramů $\vec{x}_1 \equiv \vec{x}, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_p$ původního vzorku a frakcí, na něž za tím účelem danou směs rozdělíme, jak ukazuje obr. 3 (viz dále kap. 5 Dodatek o faktorové analýze).



Obr. 3 Vektor, přiřazený difrakto gramu směsi, je superpozicí (lineární kombinací) vektorů odpovídajících difrakto gramům jednotlivých komponent dané směsi s koeficienty úměrnými jejich koncentracím

Fig. 3 The vector assigned to the diffraction pattern of a mixture is a superposition (a linear combination) of vectors corresponding to the diffraction patterns of individual components of this mixture with coefficients that are proportional to their concentrations

Zanedbání korekce na reálnou strukturu vede při kvantitativní rentgenové difrakční fázové analýze nezřídka k chybám přesahujícím 100 % stanovené koncentrace (obsahu) fáze ve směsi [36]. Průměrná neurčitost se odhaduje na 1 – 10 % absolutních [18].

3. Závěr

Prvkové složení, fázové složení a reálná struktura jsou tři aspekty stavby materiálu. *Fázová analýza* pomocí rentgenové difrakce přináší mnohem podrobnější informaci o složení materiálu než *analýza prvková* (elementární analýza). Avšak pro úplné pochopení toho, jak je materiál zformován (jak je zorganizována jeho vnitřní stavba), proč má ty nebo ony vlastnosti a proč tím či oním způsobem reaguje na vnější podněty, je třeba ještě navíc *určit jeho reálnou strukturu*.

4. Dodatek o elektronové a neutronové difrakční analýze fázového složení materiálů

Elektrony jsou elektricky nabitě, a proto se fokusují mnohem snáze než rentgenové záření. Úzký elektronový svazek lze snadno zaměřit na malou částici, která bývá většinou jednofázová, a proto lze její

elektronový difraktogram identifikovat zpravidla mnohem snáze než difraktogram pořízený rentgenovým zářením z oblasti, jež je mnohonásobně větší a v důsledku toho je obvykle složena z více fází. Na druhé straně však není jednoduché stanovit elektronovou difrakci globální fázové složení makroskopického vzorku a provést jeho kvantitativní fázovou analýzu. Ať už se elektronová difrakce uskutečňuje v prozařovacím elektronovém mikroskopu nebo jako difrakce zpětně odražených elektronů v řádkovacím (odrazném) elektronovém mikroskopu, je instrumentálně (a v případě transmisní elektronové mikroskopie také v preparaci) náročnější než rentgenová difrakce. Předností elektronové difrakce jest, že pořízení difraktogramu trvá mnohem kratší dobu než pomocí rentgenového záření. Je to zapříčiněno tím, že elektrony interagují s hmotou silněji než rentgenové záření. Nevýhodou na druhé straně je, že elektronové difraktogramy se poněkud liší od difraktogramů rentgenových [37]. To snižuje efektivnost elektronové difrakční fázové analýzy, protože se při ní využívají rentgenové referenční difraktogramy. Vzhledem k tomu, že vlnová délka elektronů při běžně používaném anodovém napětí je asi 30krát menší než vlnová délka obvykle používaného rentgenového záření, mají elektronové difraktogramy menší směrové rozlišení než rentgenové difraktogramy. Zpravidla je také maximální mezivzorná vzdálenost, měřitelná pomocí elektronové difrakce, menší než při rentgenové difrakci. To je další okolnost, která poskytuje množství informací, jež je z elektronových difraktogramů možno pro účely fázové analýzy získat, avšak menší než množství informací, které poskytují rentgenové difraktogramy [38, 39].

Neutrony neinteragují s materiálem tak silně jako rentgenové záření a v důsledku toho pronikají do větší hloubky. Údaje, které o průměrném (objemovém) složení materiálu jejich difrakcí získáme, bývají proto správnější než údaje získané difrakcí rentgenového záření. V důsledku velké pronikavosti neutronů jsou rozměry neutronového difraktometru (vzdálenost aperturní clony od vzorku a vzdálenost vzorku od detektoru) mnohem větší než rozměry rentgenového difraktometru. Neutronová difrakce je z toho důvodu vhodnější pro sledování závislosti difrakčního obrazu vzorku na teplotě, mechanickém zatížení či chemické expozici v režimu in-situ než difrakce rentgenového záření. Specifické pro neutrony je, že mají spin, což dovolu je sledovat proměny spinové struktury pevných látek, spojené například s přechodem mezi paramagnetickým a feromagnetickým nebo anti feromagnetickým stavem. A je zde ještě jeden rozdíl: vodík rozptylu je neutrony mnohem více než rentgenové záření a to umožňuje získat pomocí neutronů takové informace o distribuci vodíku v materiálu, které pomocí rentgenového záření získat nelze. Jako zdroj neutronů pro difrakční experiment slouží jaderný reaktor nebo urychlovací pulzní neutronový zdroj, tedy zařízení mnohokrát nákladnější než rentgenová aparatura [40 – 42].

5. Dodatek o faktorové analýze

Difraktogramy $\vec{z}_1, \vec{z}_2, \dots, \vec{z}_k$ komponent a jejich zastoupení v analyzované směsi lze zrekonstruovat (syntetizovat, vypočítat) z jejich difraktogramů $\vec{x} (\equiv \vec{x}_1)$ a jejich $(p-1)$ frakcí $\vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_p$ ($p \geq k$), které můžeme získat rozdělením analyzované směsi [24, 43]. Vyjádříme-li totiž vektory $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_p$ lineární superpozicí transponovaných vlastních vektorů $\vec{q}'_1, \vec{q}'_2, \dots, \vec{q}'_n$ Gramovy matice $\hat{X}\hat{X}$ matice dat

$$\hat{X} = \begin{bmatrix} \vec{x}_1 \\ \vec{x}_2 \\ \dots \\ \vec{x}_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{p1} & x_{p2} & \dots & x_{pn} \end{bmatrix} \quad (7)$$

odpovídajících vlastním číslům $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$,

$$\hat{X}\hat{X}\vec{q}_j = \lambda_j\vec{q}_j \quad (8)$$

kde je $j = 1, 2, \dots, n$,

uspořádaným podle velikosti ($\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n$),
potom platí

$$\hat{Z} = \begin{bmatrix} \vec{z}_1 \\ \vec{z}_2 \\ \dots \\ \vec{z}_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z_{11} & z_{12} & \dots & z_{1n} \\ z_{21} & z_{22} & \dots & z_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{k1} & z_{k2} & \dots & z_{kn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & \dots & t_{1k} \\ t_{21} & t_{22} & \dots & t_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ t_{k1} & t_{k2} & \dots & t_{kk} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{q}'_1 \\ \vec{q}'_2 \\ \dots \\ \vec{q}'_k \end{bmatrix} = \hat{T} \cdot \hat{Q} \geq \hat{O}, \quad (13)$$

kde

$$\hat{Q} = \begin{bmatrix} \vec{q}'_1 \\ \vec{q}'_2 \\ \dots \\ \vec{q}'_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q'_{11} & q'_{12} & \dots & q'_{1n} \\ q'_{21} & q'_{22} & \dots & q'_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ q'_{k1} & q'_{k2} & \dots & q'_{kn} \end{bmatrix}, \quad (14)$$

jednak koncentrace d_{ij} těchto komponent
v analyzované směsi a jejich frakcích

$$\hat{D} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1k} \\ d_{21} & d_{22} & \dots & d_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_{p1} & d_{p2} & \dots & d_{pk} \end{bmatrix} = \hat{X}\hat{Q}\hat{T}'(\hat{T}\hat{Q}\hat{Q}'\hat{T}')^{-1} \geq \hat{O} \quad (15)$$

(prokrustovská úloha kvadratického programování).

$$\vec{x}_i = \sum_{j=1}^n u_{ij} \sqrt{\lambda_j} \vec{q}'_j, \quad (9)$$

kde je $i = 1, 2, \dots, p$,

a omezíme-li se jen na prvních k vlastních čísel, která jsou při deklarované hladině významnosti signifikantní, pak pro $i = 1, 2, \dots, p$ bude platit

$$\vec{x}_i \doteq \sum_{j=1}^k v_{ij} \vec{q}'_j. \quad (10)$$

A protože platí

$$\vec{x}_i = \sum_{j=1}^k d_{ij} \vec{z}_j, \quad (11)$$

jest v tomto přiblížení také

$$\vec{z}_j = [z_{j1}, z_{j2}, \dots, z_{jn}] \doteq \sum_{m=1}^k t_{jm} \vec{q}'_m \quad (12)$$

kde je $j = 1, 2, \dots, k$.

Koeficienty t_{jm} jsou prvky matice $\hat{T} = [t_{jm}]_{j=1, \dots, k}^{m=1, \dots, k}$.

Určíme je na základě požadavku, aby byly nezáporné jednak intenzity difrakčních linií komponent směsi a jejich frakcí analyzovaných na difraktogramech

Poděkování

Publikované výsledky vznikly při řešení projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI.

Literatura

- [1] KRAUS, I.: Úvod do strukturní rentgenografie. ACADEMIA, Praha, 1985
- [2] CHOJNACKI, J.: Základy chemické a fyzikální krystalografie. ACADEMIA, Praha, 1979
- [3] VALVODA, V., POLCAROVÁ, M., LUKÁČ, P.: Základy strukturní analýzy. Univerzita Karlova, Praha, 1992
- [4] PEISER, H.P., ROOKSBY, H.P., WILSON, A.J.C. (eds): Diffraction by Polycrystalline Materials. Chapman and Hall, London, 1960
- [5] NACHMANSON, M.S., FEKLIČEV, V.G.: Diagnostika sostava materialov rentgeno-difrakcionnymi i spektralnymi metodami. Mašinostrojenije, Leningrad, 1990
- [6] ZEVIN, L.S., KIMMEL, G.: Quantitative X-ray Diffractometry, Springer-Verlag, New York, 1995

- [7] BISH, D.L., POST, J.E. (eds): *Modern Powder Diffraction*. The Mineralogical Society of America, Washington, 1989
- [8] JENKINS, R., SNYDER, R.L.: *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley and Sons, New York, 1996
- [9] SPIESS, L., SCHWARZER, R., BEHNKEN, H., TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung*. B.G.Teubner, Wiesbaden, 2005
- [10] FIALA, J.: Algebraic conception of the powder diffraction identification system. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5 (1972) 1874 – 1876
- [11] FIALA, J.: Optimization of powder – diffraction identification. *Journal of Applied Crystallography*, 9 (1976) 429 – 432
- [12] FIALA, J.: Powder diffraction analysis of a three – component sample. *Analytical Chemistry*, 52 (1980) 1300 – 1304
- [13] FIALA, J.: A new method for powder diffraction phase analysis. *Crystal Research & Technology*, 17 (1982) 643 – 650
- [14] FIALA, J.: Kvalitativní rtg difrakční fázová analýza. *Silikáty*, 31 (1987) 173 – 191
- [15] FIALA, J., KOLEGA, M.: Kvalitativní fázová analýza. *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology*, 18 (2011), No.2, 81 – 99
- [16] FIALA, J.: Kvantitativní rtg difrakční fázová analýza. *Silikáty*, 29 (1985), 273 – 288
- [17] FIALA, J.: Quo vadis quantitative powder diffraction phase analysis. *Materials Science Forum*, 79 – 82 (1991) 27 – 34
- [18] FIALA, J., KOLEGA, M.: Kvantitativní fázová analýza. *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology*, 18 (2011), No.2, 100 – 106
- [19] ALEXANDER, L.E.: *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*. John Wiley and Sons, New York, 1969
- [20] MARTYNOV, M.A., VYLEGŽANINA, K.A.: *Rentgenografija polimerov*. Chimija, Leningrad, 1972
- [21] KAKUDO, M., KASAI, N.: *X-ray Diffraction by Polymers*. Kodanska, Tokyo/Elsevier, Amsterdam, 1972
- [22] KITAJGORODSKIJ, A.I.: *Rentgenostrukturnyj analiz melkokristallicheskich i amorfnykh tel*. Gosudarstvennoje izdatelstvo tekhniko-teoreticheskoj literatury, Moskva/Leningrad, 1952
- [23] SKRYŠEVSKIJ, A.F.: *Rentgenografija zhidkostem*. Kijevskaja knižnaja tipografija, Kijev, 1965
- [24] MALINOWSKI, E.R., HOWERY, D.G.: *Factor Analysis in Chemistry*. John Wiley and Sons, New York, 1980
- [25] FIALA, J., MENTL, V., ŠUTTA, P.: *Struktura a vlastnosti materiálů*. ACADEMIA, Praha, 2003
- [26] FIALA, J.: Parakrystaly. *CERAMICS – Silikáty*, 36 (1992) 49 – 57
- [27] LAUE, M. von: *Röntgenstrahlinterferenzen*, 3. Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft. Frankfurt am Main, 1960
- [28] HOSEMANN, R.: Der ideale Parakristall und die von ihm gestreute kohärente Röntgenstrahlung. *Zeitschrift für Physik*, 128 (1950) 465 – 492
- [29] DIETER, G.E.: *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1976
- [30] GUINIER, A.: *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, Paris, 1956
- [31] HOSEMANN R., BAGCHI, S.N.: *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. North Holland, Amsterdam, 1962
- [32] SNYDER, R.L., FIALA, J., BUNGE, H.J. (eds): *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*. Oxford University Press, New York, 1999
- [33] BORG, I.Y., SMITH, D.K.: *Calculated X-ray Powder Diffraction Patterns for Silicate Minerals*. Geological Society of America, New York, 1969
- [34] FIALA, J.: Absolutní kvantitativní rentgenografická difrakční fázová analýza karbidických fází ocelí. Část 1. Uhlíkaté oceli. *Kovové materiály*, 6 (1968) 579 – 593
- [35] FIALA, J.: Absolutní kvantitativní rentgenografická difrakční fázová analýza karbidických fází ocelí. Část 2. Legované oceli. *Kovové materiály*, 4 (1969) 342 – 360
- [36] DAVIS, B.L., SMITH, D.K., HOLOMANY, M.A.: Tables of experimental reference intensity ratios. Table No.2, December 1989. *Powder Diffraction*, 4 (1989) 201 – 205
- [37] COWLEY, J.M.: *Diffraction Physics*. North-Holland Publishing Company, New York, 1975
- [38] HIRSCH, P.B., HOWIE, A., NICHOLSON, R.B., PASHLEY, D.W., WHELAN, M.J.: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London, 1965
- [39] DYSON, D.J.: *X-ray and Electron Diffraction Studies in Materials Science*. Maney Publishing, Leeds, 2004
- [40] BACON, G.E.: *Neutron Diffraction, third edition*. Clarendon Press, Oxford 1975
- [41] BROMLEY, D.A.: Neutrons in science and technology. *Nuclear Instruments and Method*, 225 (1984) 240 – 279
- [42] JORGENSEN, J.D., NEWSAM, J.M.: Neutron powder diffraction. *MRS Bulletin*, 15 (1990) 49 – 55
- [43] MARTENS, H., NAES, T.: *Multivariate Calibration*. John Wiley and Sons, Chichester, 1989

ThyssenKrupp zvyšuje prognózy

Börsen-Zeitung

15. 8. 2014

Půldruhého měsíce před koncem obchodního roku 2013/2014 koncern ThyssenKrupp svoji prognózu znovu lehce zvýšil. Po třech krizových letech po sobě s celkovými ztrátami většími než 8 mld. € očekává koncern nyní malý čistý zisk. Operativní výsledek by se měl v běžícím období zdvojnásobit na 1,2 mld. €. Pozitivní efekty přinášejí především programy snižování nákladů a zvyšování efektivity. Ale i evropský a především brazilský obchod s ocelí zaznamenávají opět lepší výsledky. Následky ukrajinské krize se koncern necítí postihnout. Nejdůležitější obchod s Ruskem představují dodávky výtahů do ruských velkoměst. Zda akcionáři dostanou za právě končící obchodní rok zase dividendu, nechává koncern zatím otevřené.

Vliv zpevnění výbuchem na tvrdost a strukturu Hadfieldovy oceli

Influence of Explosive Hardening on Hardness and Structure of Hadfield Steel

Ing. Petr Havlíček¹, Ing. Ondřej Vyklický, CSc.², RNDr. Milan Svoboda, CSc.³, prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.²

¹ DT - Výhybkárna a strojírna, a.s., Dolní 3137/100, 797 11 Prostějov, Česká republika

² Vysoké učení technické v Brně, Ústav materiálových věd a inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, Odbor kovových materiálů, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Česká republika

³ Ústav fyziky materiálů AV ČR, v. v. i., Žitkova 22, 616 62 Brno, Česká republika

Príspevek popisuje vliv aplikace zpevňování výbuchem vysokolegované austenitické manganové oceli - Hadfieldovy oceli o chemickém složení: uhlík (1,1 %), mangan (12,5 %), křemík (0,4 %), na podvrchovou tvrdost a mikrostrukturu oceli. Zkoušení bylo provedeno na čtyřech vzorcích vyřezaných z odlitku kolejnice vyrobené z Hadfieldovy oceli. Jeden vzorek byl ponechán v původním stavu, tři další byly postupně zpevněny jedním, dvěma a třemi výbuchy trhavinou Semtex 10SE. Výsledky měření podvrchové tvrdosti ukazují výrazný rozdíl mezi vzorkem nezpevněným a vzorky zpevněnými výbuchem. Zjištěn byl nárůst podvrchové tvrdosti po aplikaci výbuchů, výrazný zvláště po aplikaci třetí exploze. Ve fázovém složení vzorků, určeném pomocí rentgenostrukturní analýzy, nebyly nalezeny změny způsobené výbuchem. Podstatné změny byly nalezeny v mikrostruktuře vzorků, která byla následně studována pomocí světelné mikroskopie a transmisní elektronové mikroskopie (TEM).

Klíčová slova: zpevnění výbuchem, Hadfieldova ocel, srdcovka, tvrdost, rentgenová difrakce, TEM

Hadfield steel with the chemical composition of carbon (1.1%), manganese (12.5%) and silicon (0.4%), is extremely resistant to impact stresses. Hardening of Hadfield steel causes an increase in the surface hardness. This hardening is induced by sufficient pressures and impacts on the component surface. Thanks to these characteristics this steel is used for railway castings – for crossing (frog). A frog is the most dynamic stress component in a railway switch that makes it possible to cross the rails and it enables a definitive tracks separation in two different directions. Normally achieved hardness on the surface of a frog in the rail network is 500-550 HBW, but the hardness after machining - before inserting it into a track – makes only 180-220 HBW. One of the ways to achieve a higher surface hardness and better resistance to plastic deformation and impact stresses, is explosive hardening of a frog before inserting it into a track. The present paper describes the explosive hardening tests that were made on a cast rail (length 700 mm) made of Hadfield steel. On the surface of the machined rail the explosive Semtex 10SE with the thickness of 2 mm was applied. Explosives were supplied by the explosives manufacturer Explosia Pardubice. Parameters of explosives: detonation velocity 6700 m/s, detonation pressure 17.8 GPa. The explosive was applied in three steps - 1 explosion, 2 explosions, 3 explosions. One part of the rail was not explosive hardened - because of the measuring of an initial state. After explosive hardening 4 samples were cut from the rails - A0 (without the explosion), AI (1 explosion), AII (2 explosions), AIII (3 explosions). Analysis of these samples was carried out in the company DT-Výhybkárna a strojírna, a.s., in the Institute of Materials Science and Engineering at the Faculty of Mechanical Engineering Brno and in the Institute of Physics of Materials - Academy of Sciences Brno. The following characteristics were measured: subsurface hardness, phase analysis by X-ray diffraction (XRD), metallographic analysis and study of the changes in the microstructure using transmission electron microscopy (TEM). The explosive hardening caused an increase in the hardness to a depth of 20 mm, the most significant increase in hardness was observed after application of the first explosion. The phase X-ray structural analysis showed for all samples the presence of a single phase - the austenite (FCC). Metallographic structure analysis and transmission electron microscope examination showed significant differences in the size of austenite grains. The application of explosive hardening was reflected in the structure of Hadfield steel by the emergence of slip deformation and deformation strips. Twins and ϵ martensite were also observed in the structure, although only to a limited extent.

Keywords: explosive hardening, Hadfield steel, frog, hardness, X-ray diffraction, TEM

Austenitická manganová ocel, patentovaná r. 1883 R.A. Hadfieldem, má některé specifické vlastnosti, pro které je nenahraditelná. V technické praxi se využívá její schopnosti zpevňovat, pokud působí na povrch

dostatečně velké tlaky nebo rázy. Vysoká tvrdost povrchových vrstev zvýší odolnost proti abrazivnímu opotřebení, současně si však středová oblast zachovává dobrou houževnatost. Součástky proto snášejí velmi

dobře vysoké rázové namáhání [1]. Vzhledem ke schopnosti deformačního zpevnění při tlakovém a rázovém zatížení se tato ocel používá mimo jiné pro odlitky srdcovek železničních výhybek, kde povrchová tvrdost narůstá v provozu až na hodnoty 500-550 HBW [2-4]. Srdcovka vyrobená z Hadfieldovy oceli má běžně po obrobení tvrdost 180-220 HBW. V případě jejího vložení do trati v tomto stavu dochází v prvních týdnech používání k výrazné plastické deformaci horních pojížděných ploch a tím i rychlému opotřebení v těchto kritických oblastech. To vede ke snížení životnosti srdcovky, popř. po překročení maximální možné hranice opotřebení k nutnosti opravných navařování či dokonce k nutnosti výměny srdcovky. Jednou z možností, jak zpomalit výrazné opotřebení srdcovky v prvních fázích jejího provozu v trati, a tím zvýšit její životní cyklus, je zpevnění odlitku výbuchem před jeho vložení do trati [2-4]. Tato technologie spočívá v detonaci trhavin umístěné v bezprostřední blízkosti povrchu zpevňovaného povrchu. Detonace vyvolá vysokotlakou rázovou vlnu (cca 20 GPa) extrémně krátkého trvání, jejíž průchod způsobí plastickou deformaci materiálu [3]. Doposud se pozorováním změn ve struktuře a měřením povrchové a podpovrchové tvrdosti srdcovek či vzorků vyrobených z Hadfieldovy oceli zpevněné výbuchem nebo rychlou deformací zabývaly například práce [4-14]. Řada aspektů deformačního zpevnění výbuchem však nebyla dosud uspokojivě vysvětlena a některé publikované výsledky se vzájemně neshodují. Pro praktické použití této metody je také důležité zjistit, jak se zpevnění projevuje na vzorku určitého tvaru a velikosti. Výsledky zpevnění se také mohou lišit v závislosti na použité výbušnině a způsobu její aplikace. Tyto skutečnosti byly motivací pro tuto práci.

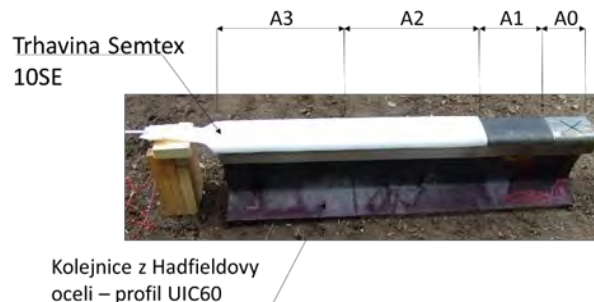
1. Zpevnění Hadfieldovy oceli výbuchem

Z odlitku železniční výhybky vyrobené z Hadfieldovy oceli byly odebrány vzorky a provedeno jejich zpevnění výbuchem. Ověřovala se tak technologie zpevňování výbuchem a zjišťovaly se změny ve struktuře materiálu, které způsobují jeho zpevnění. Byla provedena retgenostrukturní analýza k ověření fázového složení, měření podpovrchové mikrotvrdosti, metalografická strukturní analýza a pozorování struktury transmisním elektronovým mikroskopem TEM. Zkoušky probíhaly ve společnosti DT-Výhybkárna a strojírna, a.s., Ústavu materiálových věd a inženýrství na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně a Ústavu fyziky materiálů AV ČR.

Odlitek kolejnice vyrobený z Hadfieldovy oceli, o rozměrech 700 x 172 x 156 mm (délka x výška x šířka) profilu UIC 60 byl obroběn frézováním v DT-Výhybkárna a strojírna, a.s. a následně odvezen do areálu Explosia Pardubice, kde byla na jeho horní plochy aplikována trhavina Semtex 10SE tloušťky 2 mm, výrobce trhaviny Explosia Pardubice. Parametry trhaviny: detonační rychlost 6700 m/s, detonační tlak 17,8 GPa. Průběh zpevnění je znázorněn na obr. 1. Povrch kolejnice byl před zpevněním rozdělen na čtyři

části, z nichž každá má délku přibližně v rozsahu 100-200 mm:

- A0 - oblast, na které nebyla aplikována trhavina vůbec;
- A1 - oblast, na které byla trhavina aplikována jednou (jeden výbuch);
- A2 - oblast, na které byla trhavina aplikována dvakrát (dva výbuchy);
- A3 - oblast, na které byla trhavina aplikována třikrát (tři výbuchy).



Obr. 1 Průběh zpevnění kolejnice výbuchem s naznačením zpevňovaných oblastí

Fig. 1 Explosive hardening of the rail with marking of the hardened areas

2. Měření nárůstu tvrdosti po zpevnění výbuchem

V průběhu zpevňování výbuchem byla na horní ploše kolejnice měřena povrchová tvrdost přenosným tvrdoměrem Equotip. Výsledky tohoto měření byly již publikovány v práci [14]. Z výše uvedených oblastí kolejnice byly vyřezány 4 příčné řezy označené A0 až A3, tloušťka těchto segmentů byla 20 mm. Segmenty byly oboustranně frézovány a následně broušeny na dosažení dostatečné drsnosti. Z horní plochy segmentů kolejnice byly vyřezány čtyři vzorky označené A0, AI, AII, AIII o rozměrech 20x20x20 mm - příklad příčného segmentu A1 a z něj vyřezaného vzorku AI ukazuje obr. 2.

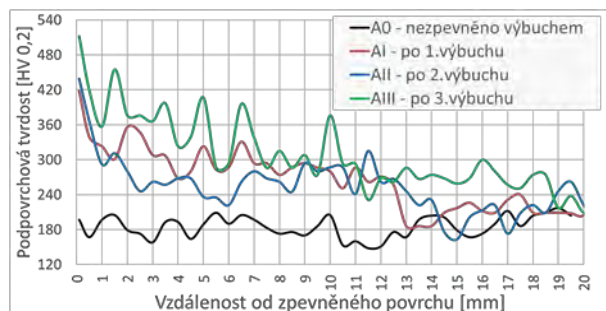
Vzorek AI vyřezaný ze segmentu kolejnice A1



Obr. 2 Vzorek AI vyřezaný ze segmentu kolejnice A1
Fig. 2 The sample AI - cut from the rail segment A1

Na vzorcích AI - AIII byla v Ústavu materiálových věd a inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně

měřena podpovrchová tvrdost HV 0,2 (zatižení 200 g) tvrdoměrem LECO LM 247 AT, a to v kolmém směru (kolmo na povrch vzorku, který byl v kontaktu s trhavinou) do hloubky 20-25 mm pod povrchem (podle velikosti vyřezaného vzorku). Vzdálenost mezi měřeními byla zvolena 1 mm. Výsledky jsou uvedeny na obr. 3.



Obr. 3 Podpovrchová tvrdost vzorků A0 až AIII
Fig. 3 Subsurface hardness of the samples A0-AIII

Z obr. 3 je patrné, že podpovrchová tvrdost vzorku A0 (nezpevněného výbuchem) je v rozmezí 180-220 HV 0,2 v celé hloubce vzorku. Tato hodnota výchozí tvrdosti (tzn. ve výbuchem nezpevněném stavu) odpovídá standardní tvrdosti Hadfieldovy oceli po odlití a tepelném zpracování.

Tvrdost vzorku AI (1x výbuch) se těsně pod zpevněným povrchem pohybuje okolo 420 HV 0,2, hlouběji od povrchu klesá, v hloubce 1 mm je tvrdost 323 HV 0,2 a na hodnotu 200 HV 0,2 se dostává v hloubce vzorku 13 mm. Po aplikaci prvního výbuchu výše uvedeným typem trhaviny tedy lze dosáhnout zpevnění až do hloubky 13 mm pod povrchem materiálu.

Vzorek zpevněný dvěma výbuchy AII vykazuje tvrdost 0,1 mm pod povrchem hodnoty 439 HV 0,2 a ta s narůstající vzdáleností od zpevněného povrchu klesá. Zajímavé je, že profil tvrdosti vzorku AII je pod profilem tvrdosti vzorku AI - to může souviset s nehomogenitou struktury kolejničky, včetně rozdílné velikosti austenitického zrna. Tvrdosti základního nezpevněného materiálu dosahuje vzorek AII až v hloubce cca 15 mm, což ukazuje na to, že druhý výbuch zpevní materiál do větší hloubky.

Na vzorku zpevněném třemi výbuchy AIII byla naměřena tvrdost těsně pod povrchem v hloubce 0,1 mm 512 HV 0,2, která rovněž klesá se vzrůstající vzdáleností od zpevněného povrchu. Základní hodnotu cca 200 HV 0,2 tvrdost dosahuje v hloubce 19 mm pod povrchem. Aplikací třetího výbuchu lze tedy dosáhnout zvýšení tvrdosti až 20 mm pod povrch materiálu. Vysoké hodnoty tvrdosti bezprostředně pod zpevněným povrchem až do hloubky cca 0,5 mm mohou souviset s deformačním zpevněním vzorku při jeho přípravě pro měření tvrdosti.

3. Analýza chemického složení

Analýza chemického složení vzorků AI-AIII byla provedena na SEM mikroskopu Zeiss Ultra Plus s EDS analyzátozem X-MAX firmy OXFORD Instruments. Měření proběhlo v Ústavu materiálových věd a inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně. Obsahy uhlíku byly ověřeny metodou OES na zařízení Spectramat GDS 750. Průměrné hodnoty z 3 měření jsou uvedeny v tab. 1. spolu s hodnotami uvedenými v atestu odlitku kolejničky.

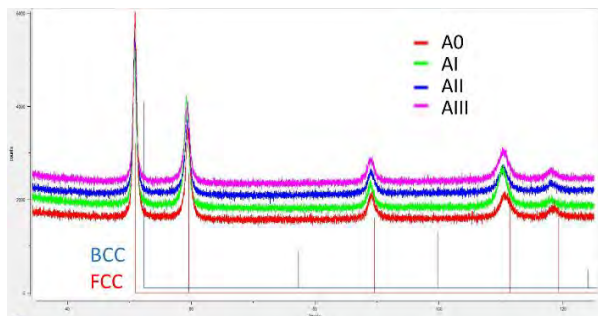
Tab. 1 Chemické složení studovaných vzorků
Tab. 1 Chemical composition of the tested samples

Vzorek	Chemické složení [hm%]			
	C	Mn	Si	Cr
A0	1,10	12,43	0,41	0,12
AI		12,35	0,40	0,13
AII		12,79	0,41	0,11
AIII		12,81	0,39	0,10
ATEST	1,09	12,76	0,41	0,09

4. Rentgenostrukturní analýza

Na povrchu vzorků A0-AIII byla provedena kvalitativní fázová analýza z práškové rentgenové difrakce (XRD). Vzorky byly před fázovou analýzou leptány pro odstranění korozních zplodin na povrchu. XRD bylo měřeno na rentgenu X'Pert od fy PANAnalytical (Philips) s využitím CoK α záření. Přístroj pracoval s napětím V = 45 kV a proudem A = 30 mA. Jako detektor byl zvolen X'Celerátor s β -filtrem v primárním svazku. Pro kvantitativní i kvalitativní analýzu byl použit software od fy PANAnalytical – High Score Plus s využitím databází pdf2 a ICSD.

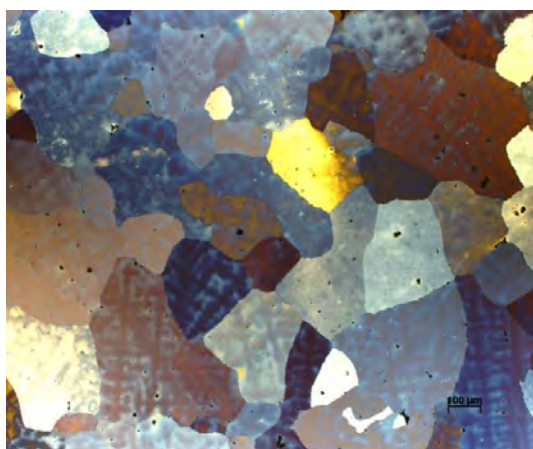
Kvalitativní analýza prokázala u všech vzorků přítomnost jediné fáze – austenitu (FCC mřížka). Pro názornost je na obr. 4 uvedena poloha difrakčních píků pro martenzit (BCC mřížka). Autoři práce [15] uvádějí, že také nepozorovali pomocí rentgenostrukturní analýzy ve struktuře Hadfieldovy oceli o chemickém složení (1,46 % C, 12,54 % Mn, 1,03 % Si) martenzit ve vzorku ochlazeném při rozpouštěcím žhání v peci místo ve vodní lázni a uměle zpevňovaném pomocí rázů na povrch součásti. Autoři publikace [16] prováděli porovnání rentgenostrukturních analýz slitiny Fe18Mn5Si0.35C společně se standardní Hadfieldovou ocelí (1,2 % C, 12 % Mn). V první jmenované oceli byla pozorována přítomnost ϵ a α' martenzitu, v Hadfieldově oceli nikoliv.



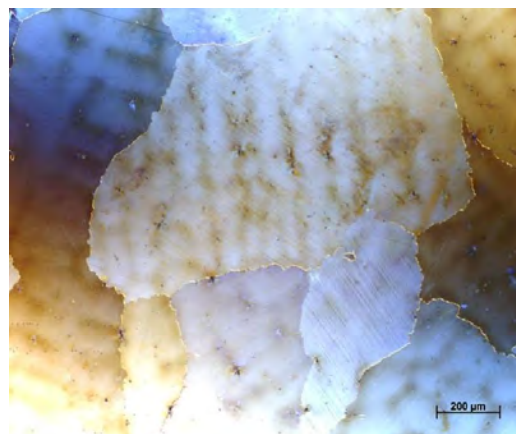
Obr. 4 Výsledky rentgenové difrakce vzorků A0-AIII
Fig. 4 Results from X-ray diffraction of the samples A0-AIII

5. Metalografická strukturní analýza

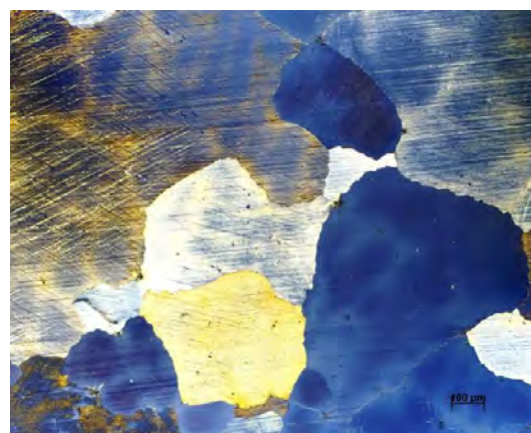
Vzorky A0, AI, AII, AIII byly pro strukturní analýzu pozorovány po naleptání 2% roztokem NITALU a dokumentovány na světelném mikroskopu ZEISS axio. Na obr. 5a je znázorněna struktura vzorku A0 (nezpevněný výbuchem) s jasně patrnou dendritickou strukturou a bez známek deformace. Rozměrová heterogenita polyedrických austenitických zrn je značná, od velikosti řádově v jednotkách μm , až po zrna přes $500 \mu\text{m}$ a více. Na vzorku AI (obr. 5b) jsou vidět již zrna s patrnou odezvou na deformaci vzorků prvním výbuchem. U jednotlivých náhodných zrn je možné pozorovat jednosměrně orientované deformační pásy. Výsledkem jejich výrazného brzdného účinku na pohyb dislokačních smyček je nárůst zpevnění materiálu, který se projevuje vyšší změřenou tvrdostí. U vzorku AII (obr. 5c) se následná deformace druhým výbuchem projevila zvýšeným podílem zrn s výraznými deformačními pásy, nežádka orientovanými i ve dvou směrech v rámci jednoho zrna. Evidentně došlo k aktivaci dalších skluzových systémů FCC mřížky austenitu. Deformace vzorku AIII je na vyšší úrovni než u vzorku AII, což koresponduje s dalším nárůstem pod povrchové tvrdosti po aplikaci třetího výbuchu. Přitom polyedrický charakter zrn je u všech vzorků zachován, stejně jako heterogenita velikostí zrn.



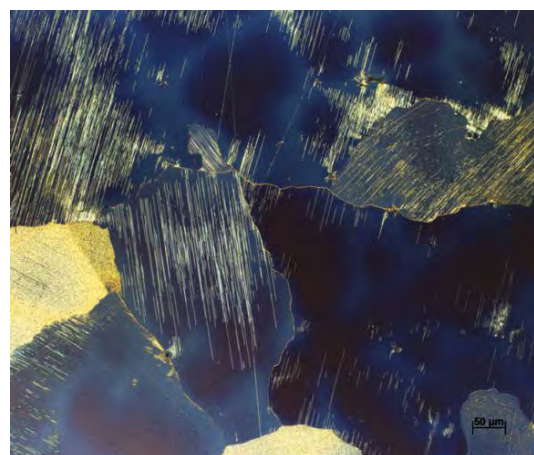
Obr. 5a Struktura vzorku A0, zvětšení 100x
Fig. 5a Structure of the sample A0, magnification 100x



Obr. 5b Struktura vzorku AI, zvětšení 100x
Fig. 5b Structure of the sample AI, magnification 100x



Obr. 5c Struktura vzorku AII, zvětšení 100x
Fig. 5c Structure of the sample AII, magnification 100x



Obr. 5d Struktura vzorku AIII, zvětšení 200x
Fig. 5d Structure of the sample AIII, magnification 200x

6. Substrukturní analýza - TEM

Na vzorcích A0 a AII (tzn. vzorek bez aplikace zpevnění výbuchem a vzorek s aplikací dvou výbuchů, vzorky AI a AIII nebyly pozorovány) byl proveden popis mikrostrukturních změn pomocí transmisní elektronové mikroskopie na Ústavu fyziky materiálů AV ČR. Z těchto vzorků byly připraveny tenké fólie o průměru 3 mm klasickou metodou tryskového elektroptání roztokem kyseliny octové a kyseliny chloristé (95:5). Fólie byly následně doleštěny svazkem

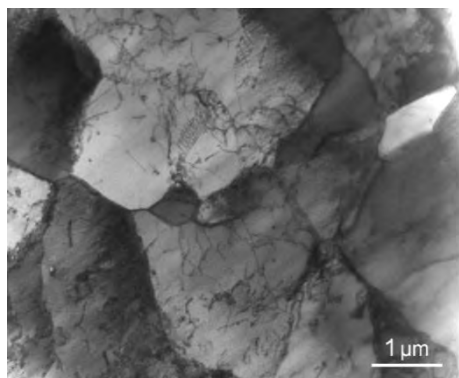
iontů argonu v zařízení PIPS (Precision Ion Polishing System) firmy GATAN. Pozorování fólií bylo provedeno pomocí transmisního elektronového mikroskopu Philips CM12. Tenká kovová fólie vzorku AII pro použití v transmisním elektronovém mikroskopu ukazuje obr. 6.



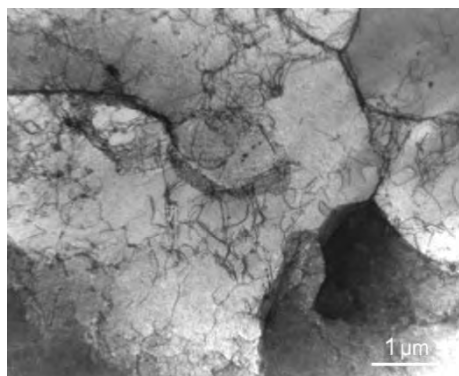
Obr. 6 Tenká kovová fólie vzorku AII
Fig. 6 Sample AII for TEM analysis

Vzorek A0

Mikrostruktura nezpevněného vzorku A0 znázorňuje obr. 7a,b. Je tvořena zrny s velmi rozdílnou velikostí, řádově od jednoho až po několik stovek μm . Hustota dislokací je poměrně nízká. Dislokace vytvářejí v některých zrnech zárodky subzrn. Mikrostruktura odpovídá standardnímu typu mikrostruktury vyskytující se v austenitické Hadfieldově oceli po obvyklém výchozím tepelném zpracování - rozpouštěcím žíhání.



Obr. 7a TEM analýza - vzorek A0
Fig. 7a TEM analysis - sample A0

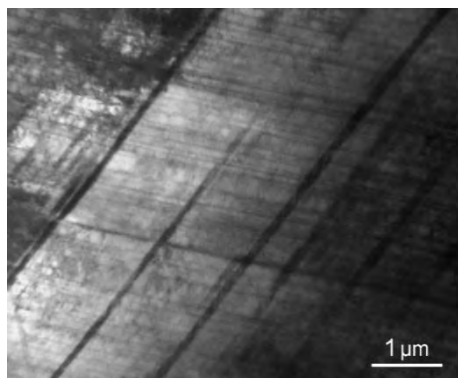


Obr. 7b TEM analýza - vzorek A0
Fig. 7b TEM analysis - sample A0

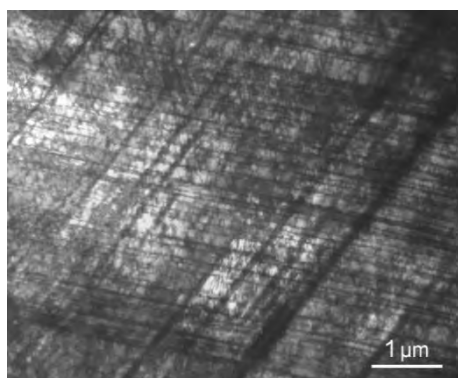
Vzorek AII

Mikrostruktura dvakrát zpevněného vzorku AII je znázorněna na obr. 8a,b. Deformace oceli způsobená dvěma výbuchy vedla k výrazným změnám mikrostruktury. TEM zkoumání mikrostruktury vzorku AII vedlo ke zjištění vysoké hustoty dislokací, přítomnosti deformačních pásů a deformačních dvojčát ve struktuře. Dominantním mikrostrukturním rysem jsou rovnoběžné deformační pásy v několika směrech, které se vzájemně protínají, a dále také vysoká hustota skluzových dislokací, které tvoří pravoúhlé buňkové uspořádání kopírující rozložení pásů - obr. 9. Na tomto obrázku jsou při velkém zvětšení pozorovatelné shluky dislokací, které v některých místech tvoří pravoúhlou buňkovou strukturu kopírující rozložení vzájemně se křížících deformačních pásů. Deformační pásy mají tloušťku asi 100 nm. Hustota dislokací je extrémně vysoká a jejich pohyb probíhá v těsně uspořádaných rovinách $\{111\}$ austenitu. Všechny tyto změny mikrostruktury vyvolané silnou deformací mají svůj podíl na zpevnění materiálu. Zpevnění je možno považovat jako důsledek interakce dislokací a deformačních pásů. Síťoví těchto pásů brání velmi účinně pohybu dislokací, protože krystalová struktura je v deformačních pásech silně porušena, a proto je průchod dislokací přes tyto pásy jen velmi obtížný. Dislokace jsou vlastně zachyceny v buňkách tvořených křížícími se deformačními pásy.

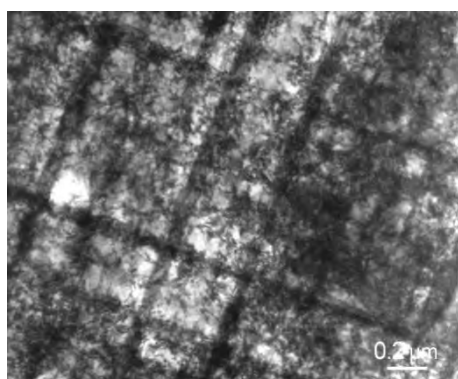
Jedná se o podobnou situaci, jako v případě popsaném v práci [17], kde ale byla deformace podstatně menší a místo deformačních pásů se vytvářela úzká dvojčata nebo pásy tvořené mikrodvojčaty. V případě vzorku AII zpevněného dvěma výbuchy byla tvorba dvojčát zjištěna jen ve velmi omezené míře. Nedá se však vyloučit, že deformační pásy obsahují mikrodvojčata, jejichž rozlišení je pod možnostmi použitého experimentálního zařízení. K podobným závěrům, co se týče zkoumání mikrostruktury pomocí TEM analýzy, dospěli autoři práce [10], ve které byly vzorky odebrány přímo z železniční srdcovky. Práce [7] také publikuje TEM snímky Hadfieldovy oceli. Zde ale byla provedena simulace zpevnění výbuchem pomocí lehké plynové pistole. V publikaci [8] autoři prováděli analýzu TEM na vzorcích vyřezaných přímo ze železniční srdcovky, konkrétně z místa nezpevněného a zpevněného výbuchem (tloušťka trhaviny 4 mm). Výsledky potvrzují přítomnost dislokací a deformačních dvojčát. Martenzit v průběhu analýzy na TEM snímcích pozorován nebyl.



Obr. 8a TEM analýza - vzorek AII
Fig. 8a TEM analysis - sample AII

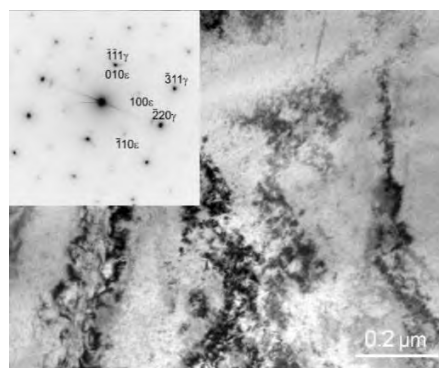


Obr. 8b TEM analýza - vzorek AII
Fig. 8b TEM analysis - sample AII



Obr. 9 TEM snímky - vzorek AII
Fig. 9 TEM analysis - sample AII

TEM analýzou byla dále zjišťována přítomnost deformačně indukovaného martenzitu. Rentgenostrukturní analýza pomocí práškové rentgenové difrakce neprokázala přítomnost kubického prostorově středěného (BCC) α martenzitu - obr. 4. U slitin s FCC mřížkou s nízkou energií vrstevné chyby, mezi něž Hadfieldova ocel patří, však vzniku α martenzitu předchází nebo ji doprovází tvorba jiné martenzitické fáze, hexagonálního těsně uspořádaného ϵ martenzitu [18]. Ten vzniká při vytvoření vrstevné chyby v každé druhé těsně uspořádané rovině FCC mřížky (tj. v rovinách typu $\{111\}$). Vrstevné chyby se tvoří při pohybu částečných Shocklyho dislokací typu $a\gamma/6\langle 112 \rangle$. Krystalografický vztah mezi oběma strukturami je: $\{111\}\gamma // \{0001\}\epsilon$, $\langle 1-10 \rangle\gamma // \langle 11-20 \rangle\epsilon$.



Obr. 10 TEM snímek oblasti s výskytem ϵ martenzitu ve zpevněném vzorku AII
Fig. 10 TEM analysis - sample AII, with the presence of ϵ martensite

Celou situaci je možné popsat jako změnu sekvence těsně uspořádaných rovin, která je u FCC mřížky ABCABC na sekvenci odpovídající HCP mřížce, která je ABAB. Tento typ martenzitu, ϵ martenzit s hexagonální těsně uspořádanou strukturou, byl ve výbuchem zpevněném vzorku AII zjištěn. Na obr. 10 je zobrazen jako šedá částice dole uprostřed a šedá částice vpravo uprostřed obrázku. Na vloženém obrázku je selekční elektronová difrakce pro $B\gamma = [1,1,2]$ austenitu - γ , a $B\epsilon = [0,0,0,1]$ ϵ martenzitu.

Závěr

Odlitek kolejnice vyrobený z Hadfieldovy austenitické manganové oceli byl po jeho opracování zpevněn výbuchem trhavinou Semtex 10SE, tloušťka trhaviny 2 mm. Povrch kolejnice byl rozdělen na 4 části, oblasti A0-A3. Číslovka za písmenem „A“ značí počet aplikovaných výbuchů v dané oblasti. Měření podpovrchové tvrdosti ukázalo nejvýraznější nárůst tvrdosti po aplikaci prvního výbuchu - vzorek AI, a to 323 HV 0,2 v hloubce 1 mm pod zpevněným povrchem a zpevnění do hloubky 13 mm. Aplikace druhého výbuchu zvýšila hloubku zpevnění na 15 mm, bez výrazného zvýšení povrchové tvrdosti. Třetí výbuch přinesl zvýšení tvrdosti pod povrchem a hloubku zpevnění 20 mm.

Kvalitativní fázová analýza z práškové rentgenové difrakce u vzorků A0 až AIII prokázala přítomnost jediné fáze, a to austenitu. Touto metodou nebyl pozorován (BCC) α martenzit.

Metalografická strukturní analýza a zkoušky transmisním elektronovým mikroskopem na tenkých kovových fóliích ukázaly vysokou nehomogenitu struktury materiálu, především velký rozdíl ve velikosti austenitického zrna. Aplikace technologie zpevnění výbuchem se ve struktuře Hadfieldovy oceli projeví vznikem skluzových deformací a deformačních pásů. Síťová deformačních pásů brání pohybu dislokací tak, že dislokace jsou zachyceny v buňkách tvořených křížícími se deformačními pásy. Tato síť deformačních pásů tvoří překážku pohybu dislokací, jejichž hustota je velmi vysoká. Ve struktuře byla také zjištěna dvojčata a ϵ

martenzit, i když jen v omezené míře. Původ vnitřní struktury deformačních pásů se nepodařilo přesně určit. Mohou být tvořeny mikrodvojčaty, vrstevnými chybami nebo vrstvami ε martenzitu.

Poděkování

Príspevek byl zpracován v rámci řešení projektu TAČR CESTI TE01020168, Centrum pro efektivní a udržitelnou dopravu CESTI. Program Technologické agentury ČR na podporu rozvoje dlouhodobé spolupráce ve výzkumu, vývoji a inovacích mezi veřejným a soukromým sektorem „Centra kompetence“.

Literatura

- [1] FREMUNT, P.; PODRÁBSKÝ, T. Konstrukční oceli. CERM Brno, 1996, ISBN 80-85867-95-8
- [2] HAVLÍČEK, P.; ZBOŘIL, J. Wear of the Railway Turnout Frogs Made of Explosive Hardened Hadfield steel. In Metal 2013 Conference proceedings. Ostrava: TANGER, 2013. s. 59, ISBN 978-80-87294-39-0
- [3] NESVADBA, P. Application of sheet explosive for metal hardening. In proceedings of the 7th Seminar New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice: University of Pardubice, 2004, p.571-575, ISBN 80-7194-652-4
- [4] LIU, F.C.; LV, B.; ZHANG, F.C.; YANG, S. Enhanced work hardening in Hadfield steel during explosive treatment. Materials Letters, vol.65, 2011, p.2333-2336, ISSN 0167-577X, dostupné v databázi Science Direct
- [5] TURŇA, M.; NESVADBA, P. Výskum vývoj a exploatacia explózie v technologických procesoch. In 15th International Metallurgical & Material Conference METAL 2006, Tanger, 2006. Dostupné na internetu: <http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_06/index.htm>. [cit.24.6.2012]
- [6] NORBERG, L. Fatigue properties of austenitic Mn-steel in explosion depth hardened condition. Diploma work, Chalmers University of Technology, Department of Materials and Manufacturing Technology, Gothenburg, Sweden, 2010. Dostupné na internetu: <<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/138643.pdf>>. [cit.24.6.2012]
- [7] LI, M.; ZHAO, S. Explosive hardening of high Mn steel. Acta Metallurgica (English Edition, Series B, vol. 4, No.3, 1991, p.146-167. Dostupné na internetu: <<http://www.amse.org.cn/EN/article/downloadArticleFile.do?attachType=PDF&id=14263>>. [cit.24.6.2012]
- [8] ZHANG, F.; LV, B.; WANG, T. aj. Microstructure and Properties of Purity High Mn Steel Crossing Explosion Hardened. ISIJ International, vol.48, No.12, 2008, p.1766-1770, ISSN 0915-1559. Dostupné v databázi Science Direct
- [9] ZHANG, M.; LV, B.; ZHANG, F.; FENG, X. Explosion Deformation and Hardening Behaviours of Hadfield Steel Crossing. ISIJ International, vol.52, No.11, 2012, p.2093-2095, ISSN 0915-1559. Dostupné v databázi Science Direct
- [10] ZHANG, F.C.; LV, B.; WANG, T.S.; aj. Explosion hardening of Hadfield steel crossing. Materials Science and Technology, Vol.26, No.2, p.223-229. 2010, ISSN 0267-0836. Dostupné v databázi Research Gate
- [11] NESVADBA, P. Application of sheet explosive for metal hardening (Aplikace listových trhavin pro výbuchové zpevňování kovů). In New trends in research of energetic materials, Proceedings of the VII.seminar, Part II, University of Pardubice, 2004
- [12] NESVADBA, P., BENÁK, M., BELKO, J. Výbuchové spevňovanie kovov. In Conference proceedings Technológia zvarovania 2009 - Technológia rozvoja priemyslu Európskej únie. Bratislava: AlumniPress, 2009, ISBN 978-80-8096-102-2
- [13] HAVLÍČEK, P.; NESVADBA, P. Application of explosive hardening on railway infrastructure parts, In Conference proceedings METAL 2011, Tanger, Ostrava, 2011, p.620-625, ISBN 978-80-87294-24-6
- [14] HAVLÍČEK, P.; BUŠOVÁ, K. Experience with explosive hardening of railway frogs from Hadfield steel, In Conference proceedings METAL 2012, [CD-ROM], Tanger, 2012, ISBN 978-80-87294-29-1
- [15] KHAN, F.A.; RANA, M.A. aj. Microstructural Changes in Hadfield Steel, Pakistan Journal of Applied Sciences, Vol.1, n.3, 2001, p.317-320, ISSN 1812-5662. Dostupné na internetu: <<http://www.docsdirect.com/pdfs/ansinet/jas/2001/317-320.pdf>>. [cit.7.6.2012]
- [16] WEN, Y.H.; PENG, H.B.; SI, H.T. aj. A novel high manganese austenitic steel with higher work hardening capacity and much lower impact deformation than Hadfield manganese steel. Materials & Design, Vol.55, p.798-804, 2014, ISSN 0261-3069. Dostupné v databázi Science Direct
- [17] ASTAFUOVA E.G., TUKEEVA M.S., ZAKHAROVA G.G., MELNIKOV E.V., MAIER H.J. The role of twinning on microstructure and mechanical response of severely deformed single crystals of high-manganese austenitic steel. Materials Characterization, Vol.62, No.6, p.588 – 592, 2011, ISSN 1044-5803. Dostupné v databázi Science Direct
- [18] BERGEON N., GUENIN G., ESNOUF C. Microstructural analysis of the stress-induced ε martensite in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy: Part I-calculated description of the microstructure. Materials Science and Engineering A242, p.77-86, 1998, ISSN 0921-5093

Jedinečné zařízení pro modelování a simulace v Dortmundu

Stahlmarkt

8/2014

ThyssenKrupp Steel Europe usídlil v dortmundské vestfálské huti část své oblasti Technologie a Inovace. Zařízení pro simulaci a modelování procesů při tváření za tepla poskytuje dodavatelům a výrobcům automobilů vyzrálé konstrukční díly a procesy. Dají se zde bez větších dodatečných nákladů vyrábět prototypy nebo sériové nástroje. Proces tváření za tepla zde může být exaktně seřízen. Zákazníci tak ušetří čas a náklady, protože nemusí zastavovat své velké výrobní linky, aby mohli provést potřebné pokusy. Zkušební provoz na výrobní lince se tím sice nedá nahradit ze 100 %, ale jeho tvánění se dá zřetelně zredukovat. Ve zkušebním zařízení pracují pece s teplotou až 1250 °C, jakož i lisovací a chladicí systémy, které jsou mnohem pružnější než by to bylo možné ve výrobním provozu.

Material Analysis of Refractory Nickel-Based Superalloy INCONEL 713LC

Materiálová analýza žárupevné niklové superslitiny INCONEL 713LC

Ing. Irena Vlčková, Ph.D.¹, Ing. Petr Jonšta, Ph.D.², prof. Ing. Zdeněk Jonšta, CSc.³, Ing. Karel Malaník, CSc.⁴

¹ VÚHŽ a. s., Laboratories and testing shops, 739 51 Dobrá 240, Dobrá, Česká republika

² VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY, a.s., Ruská 2887/101, Vítkovice, 703 00 Ostrava, Česká republika

³ VŠB-TU Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

⁴ RMTSC, Material & Metallurgical research Ltd., Ostrava, remote site VÚHŽ a.s., 739 51 Dobrá, Česká republika

Material analysis of turbine blades made of nickel superalloy Inconel 713LC was performed. Samples were taken from the concerned blades from the heel parts, both from the blades wherein the mechanical properties did not reach the prescribed values of $R_{p0.2} = 660\text{MPa}$, $A_5 = 3.5\%$, and from the blades that met the requirement of the specified values of mechanical properties. The aim was to evaluate the causes of failure to achieve the required level of mechanical properties in the case of some blades. All analyses were performed on broken samples from tensile tests. Structural phase analysis was performed using the technique of light microscopy and scanning electron microscopy. Purity of the material was assessed, as well as the occurrence of casting defects, the size of separated phases and consequently their morphology and distribution, including the identification of appropriate separated undesirable TPC phases. The fracture surfaces of the broken samples of tensile tests, detailed fractographic analysis was carried out. In all cases, the samples were used in the initial state, i.e., after casting. Metallographic analysis was performed using the light microscope OLYMPUS GX51 and electron microscopic analysis, including fractographic analysis on the scanning electron microscope Quanta FEG 450 with micro analytic system TRIDENT-APEX 4.

Key words: nickel superalloy, structural phase analysis, fractographic analysis

Byl proveden materiálový rozbor lopatek turbíny z niklové superslitiny INCONEL 713LC. Z předmětných lopatek byly odebrány vzorky z patních částí a to jednak z lopatek, kde mechanické vlastnosti nedosahovaly předepsaných hodnot $R_{p0.2} = 660\text{MPa}$, $A_5 = 3,5\%$ a jednak z lopatek, které splňovaly požadavek předepsaných hodnot mechanických vlastností. Cílem bylo posouzení příčin nedosažení předepsané úrovně mechanických vlastností u některých lopatek. Veškeré analýzy byly prováděny na vzorcích přetržených tahových zkoušek. Strukturně fázová analýza byla provedena technikou světelné mikroskopie a elektronové řádkovací mikroskopie. Byla hodnocena čistota materiálu, výskyt licích vad, velikost vyloučených fází a následně jejich morfologie a distribuce, včetně identifikace případně vyloučených nežádoucích TPC fází. Na lomových plochách přetržených vzorků tahových zkoušek byl proveden detailní fraktografický rozbor. Ve všech případech byly použity vzorky ve výchozím stavu, tzn. po odlití. Metalografická analýza byla provedena pomocí světelného mikroskopu OLYMPUS GX51 a elektronomikroskopické analýzy, včetně fraktografického rozboru, na řádkovacím elektronovém mikroskopu Quanta FEG 450 s mikroanalytickým systémem TRIDENT-APEX 4.

Klíčová slova: niklová superslitina, strukturně fázová analýza, fraktografická analýza

The term superalloy was first used shortly after the Second World War in an attempt to describe the group of alloys for turbochargers and air turbines, which required materials with excellent operating characteristics even at high temperatures. Although the use of heat-resistant nickel alloys in the petrochemical industry, in construction of high-temperature reactors of conventional energy devices [1], and technological equipment for metal processing is increasing, the main consumer of these materials, with the consumption of up to 80% of the total weight of superalloys produced in the world, is the industry producing gas turbines for aviation and stationary power plants [1, 3-6].

The high demands placed on materials operating in demanding conditions, create space for the use of nickel-based superalloys.

In the aerospace industry, nickel-based superalloys are often used in order to satisfy a series of extreme conditions, such as heat resistance at high temperatures, resistance to fatigue failure, resistance to aggressive impact of combustion products, etc. Significant position of superalloys in this area is reflected by the fact that they currently represent more than 50% of the weight of modern aircraft engines [2].

Advanced use of superalloys in turbines, supported by the fact that thermodynamic efficiency of turbines increases with the increasing temperatures at their input, has become part of the reason for the efforts to increase the maximum service temperature of superalloys [8, 9]. This increase was enabled both by advanced processing techniques resulting in the increase of the purity of alloys, as well as by mastering the technology of controlled crystallization and the subsequent production of monocrystalline products, and developing alloys with higher utility temperature, especially alloying elements such as Re, W, Ta, Mo [3]. Long service life and reliability of the concerned equipment during operation at high temperatures is directly linked to the stability of the structure of the particular superalloy at long-term high temperature exposure [10]. One type of nickel-based superalloys used in turbine components is the INCONEL type of superalloys. In our case, attention was given to material analysis of cast nickel superalloy Inconel 713LC used for turbine blades, which are among the most expensive parts of the turbine, therefore they require a lot of attention to ensure their lifetime [2].

Material and experimental technique

For material analysis, cast blades were used from commercially produced nickel-based superalloy Inconel 713LC. Its chemical composition is shown in the following Table I.

Tab. I Chemical composition of the nickel-based superalloy INCONEL 713LC (wt. %)

Tab. I Chemické složení niklové superslitiny INCONEL 713LC (hm. %)

C	Cr	Al	Mo	Ti	Nb	Zr	Ni
0.05	9.3	6.5	4.7	0.8	2.1	0.1	res.

For structural phase and fractographic analysis, broken samples from the tensile test were used; the samples were taken from the heel parts of the blades wherein the mechanical properties did not reach the prescribed values of $R_{p0.2} = 660\text{MPa}$, $A_5 = 3.5\%$, and, for comparison, from the blades that met the requirement of the specified values.

As additional information on the chemical constitution of the monitored nickel superalloy INCONEL 713LC, the median value of the level of electron vacancy at 3d

sphere $\bar{N}_v = 2.30$ is presented as informative. Following this figure, it can be stated that in accordance with the current experience, the evaluated nickel-based superalloy will probably have higher susceptibility to the formation of σ -phase belonging to the undesirable

TPC phases. The mean value $\bar{N}_v$ is defined by the equation

$$\bar{N}_v = \frac{\sum_{i=1}^n Mi}{(Nv)_i}, \quad (1)$$

where Nv is the individual value of electron vacancies for the particular element; Mi is the atomic fraction of

the particular alloying ingredient, n is the number of considered alloying elements in nickel-base superalloy matrix. [6].

Metallographic analysis was performed on the light microscope OLYMPUS GX 51, electron microscopic analysis, including X-ray microanalysis and fractographic analysis, on the scanning electron microscope Quanta 450 FEG with micro analytic system TRIDENT-APEX 4.

Metallographic analysis was performed on the macro- and micro-samples, both in a non-etched and etched state, electron microscopic analysis in the mode of backscattered electrons.

Description of the results and the discussion

In the images of the samples in an etched state, Fig 1 - unsatisfactory sample and Fig. 3 - satisfactory sample, a typical casting dendritic structure is obvious. With unsatisfactory samples, shrinkage porosity and also cracks appeared in the structure as propagating along the arms of the dendrites, as shown in Figure 2. It is also important that the cracks propagated outside the fracture surface and the breakage of the sample occurred outside the constriction (see Fig.1).

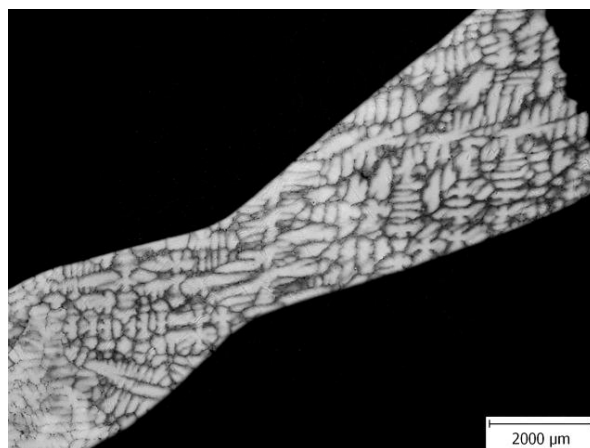


Fig. 1 Etched structure, magn. 12.5 x
Obr. 1 Mikrostruktura, leptáno, zv. 12.5 x

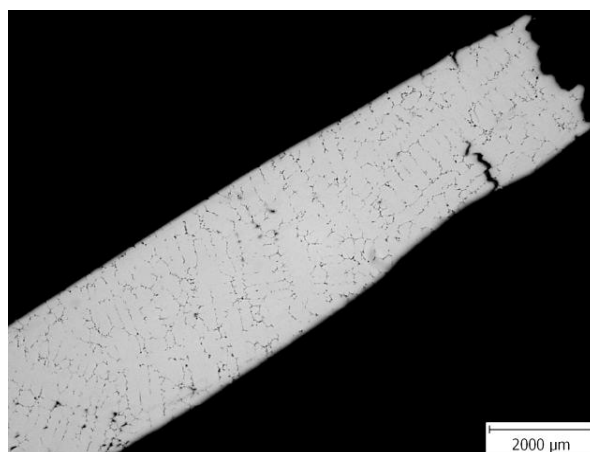


Fig. 2 Non-etched structure, magn. 12.5 x
Obr. 2 Mikrostruktura, neleptáno, zv. 12.5 x

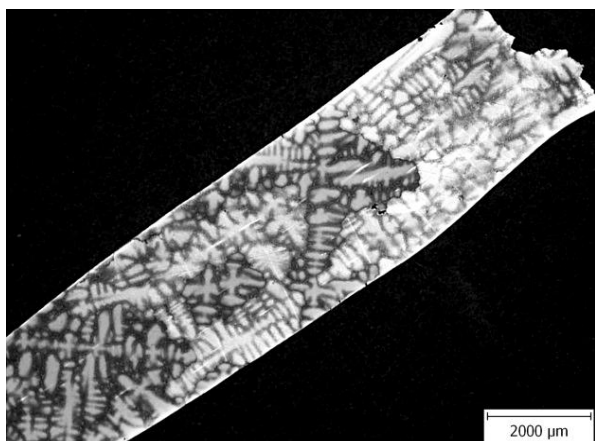


Fig. 3 Etched structure, magn. 12.5 x
Obr. 3 Mikrostruktura, leptáno, zv. 12.5. x

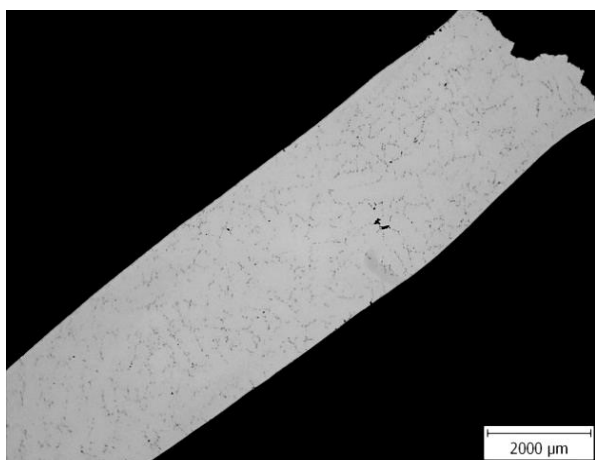


Fig. 4 Non-etched structure, magn. 12.5 x
Obr. 4 Mikrostruktura, neleptáno, zv. 12.5 x

Due to the fact that with the satisfactory samples, these facts were not detected (Figs. 3, 4), and the occurrence of shrinkage porosity was minor, it was possible to deduce that precisely these casting defects were the cause of the failure to achieve the strength properties and of the non-standard rupture. Fig. 5 shows unsatisfactory sample microstructure with significant crack.

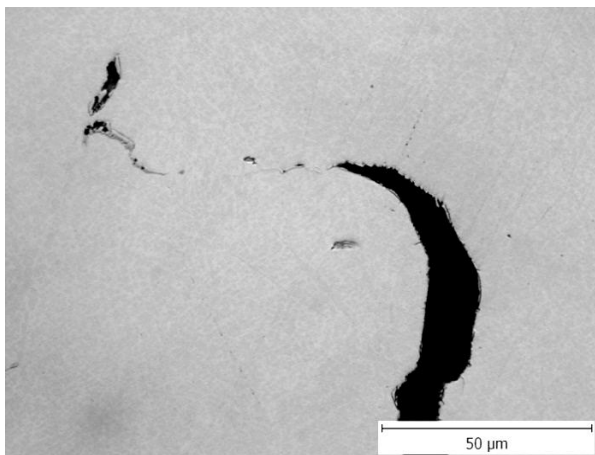


Fig. 5 Non-etched, crack, magn. 1 000x
Obr. 5 Trhlina, neleptáno, zv. 1 000 x

By means of electron microscopic analysis, using qualitative X-ray microanalysis, the individual phases were identified. Semi-quantitative X-ray microanalysis was performed only in the case of particles larger than 1 μm when there was not anymore significant distortion of the X-ray results by a signal from the surrounding matrix. The results of the analysis did not include C and B.

The processes of segregation during solidification resulted in the formation of significant chemical heterogeneities in the final microstructure. In the interdendritic areas, very numerous eutectic formations consisting mainly of coarse particles of the phase γ' were separated. In the immediate vicinity of the eutectics, other phases rich in Mo and Cr, or possibly Zr and Nb, as well as shrinkage porosity, were present in varying amounts.

Furthermore, in the metal matrix, particles of primary carbides of MC type containing varying amounts of carbide formers, namely niobium and titanium were inhomogeneously separated. [7] These carbides were mainly concentrated in the inter-dendritic areas and along the grain boundaries. The method of separating this phase somewhat varied in the individual samples. In the vicinity of the fracture surfaces of unsatisfactory samples, carbides were extensively cracked, which can also be understood as a contribution to the fracture initiation, as well as their unfavourable orientation perpendicular to the cross section of the sample.

It was important that the assumption was confirmed that at the discovered level of the mean value of the electron vacancy at 3d nickel sphere, the incidence of undesirable TPC phases, causing its brittleness, was not detected in the analyzed nickel-based superalloy.

Shrinkage porosity detected along the grain boundaries in unsatisfactory samples is shown in Fig. 6, the cracked carbides below the fracture surface in the same samples in Fig. 7. Distribution of MC carbides in the form of "Chinese script" and smaller blocks decorating the grain boundaries is presented in Fig. 8.

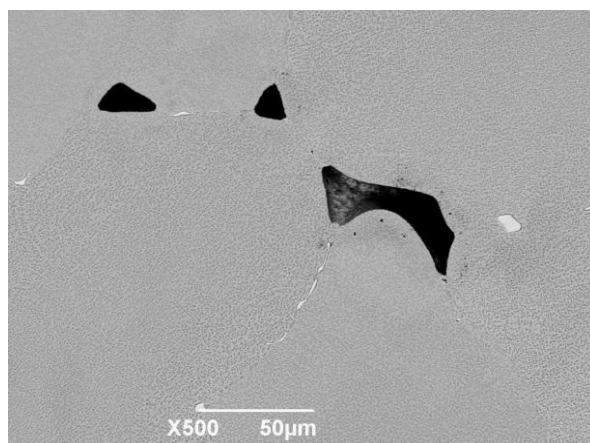


Fig. 6 Shrinkage porosity, magn. 500 x
Obr. 6 Řediny, zv. 500 x

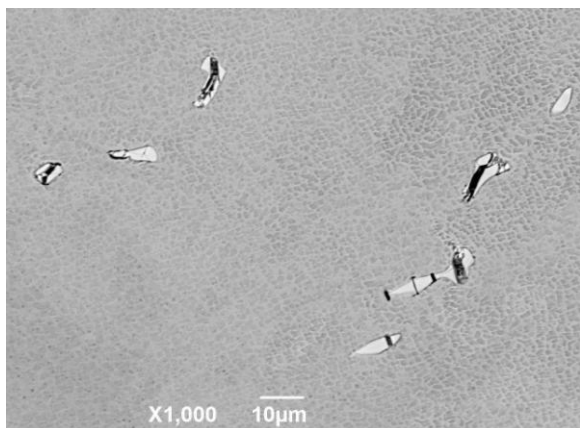


Fig. 7 Cracked carbides, magn. 1 000 x
Obr. 7 Popraskané karbidy, zv. 1 000x

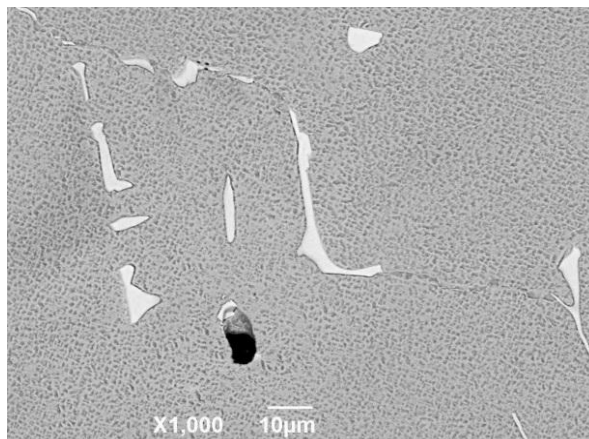


Fig. 10 Carbide distribution, magn. 1 000 x
Obr. 10 Rozložení karbidů, zv. 1 000 x

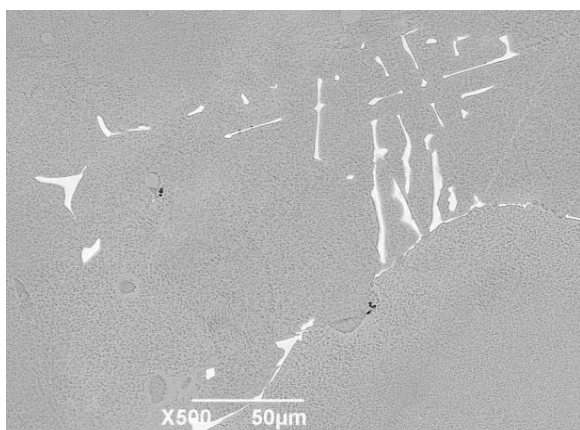


Fig. 8 Carbide distribution, magn. 500 x
Obr. 8 Rozložení karbidů, zv. 500 x

In general, individually precipitating carbides along the grain boundaries can inhibit slippage and improve the strength and creep resistance of nickel-base superalloy at high temperatures. Conversely, primary coarse MC carbides in the form of "Chinese script"[11], separated at the borders or within the grains, are considered to be the crucial factor reducing ductility during creep tests and therefore acting as creator of potential sites for initiation and propagation of micro-cracks [1,8].

Distribution of carbides with a minor incidence of shrinkage porosity in the sample with satisfactory strength properties is shown in Figs. 9 and 10.

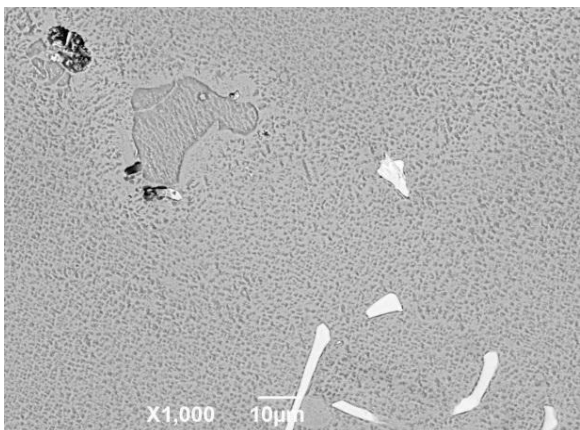


Fig. 9 Carbide distribution, magn. 1 000 x
Obr. 9 Rozložení karbidů, zv. 1 000 x

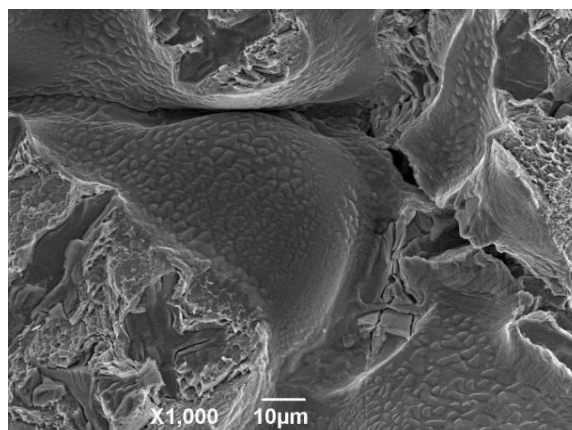


Fig. 11 Casting defects, magn. 1 000 x
Obr. 11 Lící vady, zv. 1 000 x

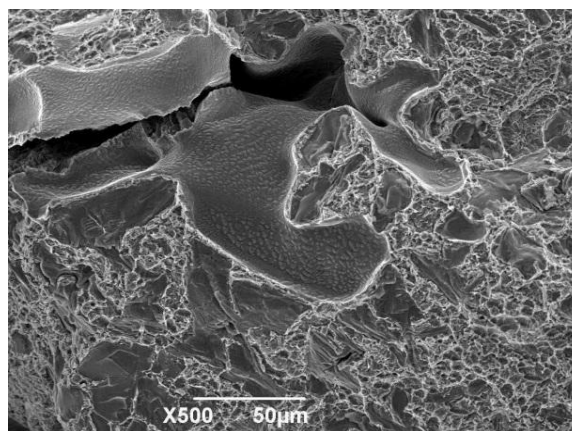


Fig. 12 Casting defects, magn. 500 x
Obr. 12 Lící vady, zv. 500 x

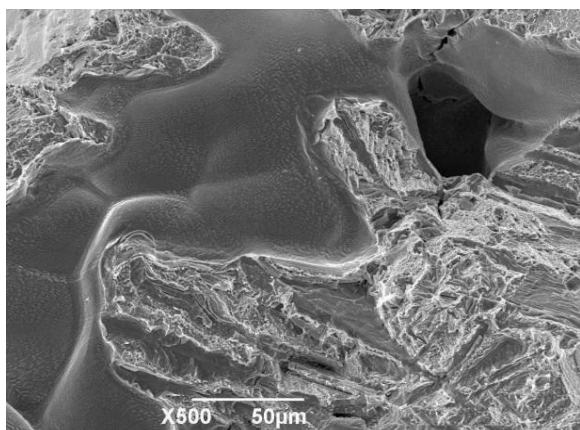


Fig. 13 Casting defects, magn. 500 x
Obr. 13 Lící vady, zv. 500 x

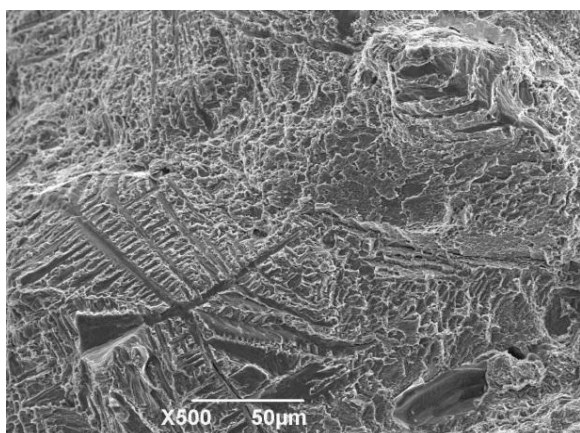


Fig. 14 Fracture surface, magn. 500 x
Obr. 14 Lomová plocha, zv. 500 x

Conclusions

Material analysis of the nickel-based superalloy INCONEL 713LC was performed on broken samples from tensile tests taken from the heel parts of the turbine blades in order to assess the causes of failures to achieve mechanical properties $R_{p0.2} = 660\text{MPa}$, $A_5 = 3.5\%$. For comparison, it was also performed on the samples of the blades meeting the required mechanical properties.

The concerned alloy was characterized by heterogeneous dendritic structure with distinct dendritic segregations. Given the state of the studied material and segregation characteristics of the nickel-based superalloys, the achieved level can be assessed positively.

It was very positive that during the performed structural phase analysis, TPC undesirable phases were not detected, namely σ phase, leading to embrittlement of the alloy.

The incidence of major casting flaws that led to the reduction of mechanical properties and subsequently to

degradation of the alloy was the unfavourable fact clearly confirmed by fractographic analysis.

From the above mentioned facts it is evident that the cause of failure to achieve the required level of mechanical properties was a combination of the aforementioned negative factors, especially the occurrence of casting defects, which were associated with the not complying casting technology at casting of the concerned turbine blades.

Acknowledgments

This work was created during the implementation of the project no. LO1203 "Regional Materials Technology Centre-sustainability program" funded by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

Literature

- [1] HERNAS, A., JONŠTA, Z., et.al.: Žárupevné oceli a slitiny [Refractory steels and alloys], 2nd edition, ES VŠB-TU Ostrava, 2009, 392 pp.
- [2] HRBÁČEK, K.: Výzkum a vývoj technologie přesného lité lopatek stacionárních plynových turbín, umožňující náhradu kovaných lopatek za lopatky lité [Research and development of precise casting technology for stationary turbine], Research report, Velká Bíteš, October 2005, 40 pp.
- [3] HRBÁČEK, K.: Současný stav výzkumu a vývoje superslitin na bázi niklu používaných v naší republice na části plynových turbín, turbodmychadel a odlitky pro sklářský průmysl. [Current state of research and development of nickel based super-alloys used in our country for components of gas turbines, turbo blowers and for castings for glass industry], Research report, Brno, 2004-10-15, 26 pp.
- [4] DONACHIE, M. J., DONACHIE, S. J.: Superalloys : a technical guide, 2nd edition. USA, 2002, 439 pp.
- [5] ROSS, E. W., SIMS, C. T.: Superalloy II, Jon Wiley and Sons, 1987, 97 pp.
- [6] SEO, S. M. et.al.: Met. And Mat. Transactions, 38A, 883 pp.
- [7] LIU, L., SOMMER, F., FU, H. Z.: Effect of solidification conditions on MC carbides in a nickel-base superalloy IN 738LC. Scripta Metallurgica et Materialia [online], Vol.30, 1st March 1994, 587-591 pp. DOI: 10.1016/0956-716X(94)90434-0
- [8] SHAO, CH. LIJ., ZHAO, M., LI, W., WU, J., KONG, S.: Study on Casting proces of K4537 Superalloy gas Turbine. Materials for Advanced Power Engineering 2006. Proc. Of the 8th Liège Conf., Part. I, Ed. Ennins, P., J., Vol. 53, 555, Julich. 2006
- [9] DALEO J.A., ELLISON, H.A., BOONE, D., H.: Jnl. of Engineering Gas Turbines and Power, 2002, Vol. 124, 571
- [10] OJO, O.A. RICHARDS, N.I., CHATURVEDI, M., C.: Scripta Materialia, Vol. 50, 2004, 641
- [11] SAUNDERS, N. et al.: In proceedings SUPERALLOYS 2004, Ed. Green, A., 2004, pp.849

Nové materiály pro trubky v přehřívacích kotlů pracujících s ultrapřehřátou párou

New Materials for the Superheater Tubes of Boilers Working with the Ultra-supercritical Steam

Dr. Ing. Zdeněk Kuboň¹

¹MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o, Pohraniční 693/31, 703 00 Ostrava-Vítkovice, Česká republika

Současné trendy ve zvyšování parametrů páry v moderních USC kotlích vyžadují nové materiály nejen pro membránové stěny, komory a parovody, ale také pro hady přehříváků a přihříváků. Nově vyvinuté austenitické oceli Super304H, TP347HFG a HR3C vykazují vynikající odolnost v prostředí páry, která je u prvních dvou ocelí výsledkem mj. i jejich jemnozrnné mikrostruktury. V příspěvku jsou uvedeny výsledky ověřování vlastností trubek z těchto ocelí včetně creepové odolnosti základního materiálu a svarových spojů, které ukazují slibnou úroveň dlouhodobé creepové pevnosti základního materiálu i svarových spojů a jsou doplněné některými novými poznatky o mikrostruktuře těchto ocelí.

Klíčová slova: Ocel Super304H, HR3C, svarový spoj, odolnost proti tečení, meze pevnosti při tečení, vývoj mikrostruktury, σ -fáze

Current trend in increasing steam parameters in ultra-supercritical (USC) boilers requires new materials not only for membrane walls, headers and pipelines, but also for superheater and reheater tubes. Newly developed austenitic steels Super304H, TP347HFG and HR3C exhibit superior resistance in steam thanks to their fine-grained microstructure, especially in case of Super304H and TP347HFG. The paper presents the results of verification of properties of these steels tubes including creep resistance of the base metal and welded joints, which show promising level of long-term creep strength of the base metal and weld joints, and these results are supplemented by some new knowledge about the development of the microstructure of these steels, especially sigma phase appearance.

The results of creep resistance evaluation of superheater tubes and their welded joints made of steel Super 304H stated in this article confirmed that the creep rupture strength will meet the permissible scatter band around the mean standardized values, which gave a very good prospect for their long-life operational work. The high values of creep rupture strength of weld joints then confirmed the assumption that these weld joints should not pose a limitation in the application of new grades of austenitic creep resistant steels in the USC boilers. The possible limitation then should represent the formation of brittle σ -phase appearing during creep exposure. Much more experimental work is, however, necessary in order to acknowledge the kinetics of this phase precipitation and its real effect on the long-term creep life of these superheater tubes and their weldments.

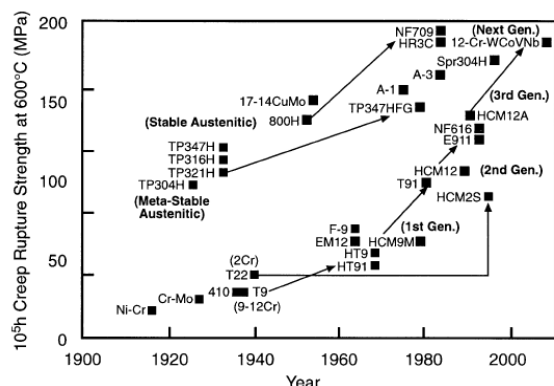
Key Words: Steel Super304H, HR3C, weldments, creep resistance, creep rupture strength, microstructure evolution, σ -phase

V souvislosti s instalacemi USC kotlů pracujících s ultra nadkritickými parametry páry (593 °C/25 MPa a vyššími) byla pozornost zaměřena na vývoj a inovace tří skupin materiálů: nízkolegovaných ocelí pro oblast ohřevu vody, modifikovaných chromových ocelí pro komory a parovody a také austenitických ocelí pro koncové stupně přehříváků, resp. přihříváků. Jako první byla na začátku 80. let minulého století vyvinuta v USA ocel P91 jako základní představitelka skupiny nových modifikovaných chromových ocelí až s dvojnásobně zvýšenými hodnotami meze pevnosti při tečení oproti předchozí generaci. Posun v oblasti ohřevu vody a její přeměny v páru v membránových stěnách kotle pak vyústil v použití nových značek nízkolegovaných ocelí T23 a T24, opět se značně zvýšenou žárupevností oproti

stávajícím značkám, třebaže jejich aplikace se v současné době potýká se značnými těžkostmi. Jako poslední pak byly inovovány také austenitické žárupevné oceli, u nichž se kromě zvýšené meze pevnosti při tečení ukázala také potřeba vyšší odolnosti proti vysokoteplotní oxidaci zejména na straně páry.

Problematika vývoje ocelí pro výstavbu nových energetických kotlů pracujících s ultrapřehřátou (USC) párou byla a ještě stále je v posledních již více než 20 letech velmi intenzívně a v širokém mezinárodním kontextu řešena. Výstupem těchto řešení je masivní aplikace nových značek ocelí do provozní praxe (P 91, P 92, T 23, T 24, aj.). Avšak v důsledku zvyšování výstupní teploty přehřáté páry na a nad 600 °C se

ukázalo, že ani dlouhodobě a úspěšně používané značky austenitických žárupevných ocelí nelze v těchto nových kotlích používat, protože nedokážou dlouhodobě odolávat zejména koroznímu napadení na straně páry o vysokých parametrech.



Obr. 1 Schéma vývoje nových značek žárupevných ocelí [1]
Fig. 1 Scheme of development of new types of creep-resistant steels [1]

Původní značky austenitických žárupevných ocelí (AISI 304H, AISI 316H, AISI 321, AISI 347) tak jsou v současných moderních kotlích nahrazovány novými austenitickými ocelmi s modifikovaným složením, z nichž mezi nejčastěji používané patří značky TP 347H FG [2], Super 304H (DMV 304H Cu) [3] a ocel HR3C (DMV 310N) [4]. První dvě značky vycházejí z koncepce složení 18Cr10Ni, zatímco poslední je modifikací původní vysocelgované oceli AISI 310 (25Cr20Ni). Vysoké žárupevnosti a také zvýšené odolnosti proti vysokoteplotní korozi je u těchto nových značek dosahováno kombinací doplňkového legování například mědi (Super 304H, niobem a dusíkem (TP 347 HFG a HR3C), často pak také ve spojení se záměrně vyvolanou jemnozrnnou strukturou. V některých případech se pro další zvýšení korozní odolnosti aplikuje zpracování vnitřního povrchu trubek pomocí tzv. „shot-peeningu“, čili kuličkování, kterým se na povrchu trubek a v jejich podpovrchových vrstvách vyvolá plastická deformace. V důsledku toho vzniká intenzivní deformační zpevnění, kterým se zmenší velikost zrn a zvýší hustota dislokací, čímž dojde k významnému usnadnění difuze chromu, a tedy jeho snazšímu doplňování do oxidací napadané povrchové oblasti. Uvádí se, že takto zpracované povrchy vykazují až několikanásobně větší odolnost proti nárůstu oxidických vrstev a jejich následné exfoliaci (odlupování).

1. Materiálové vlastnosti nových typů austenitických žárupevných ocelí

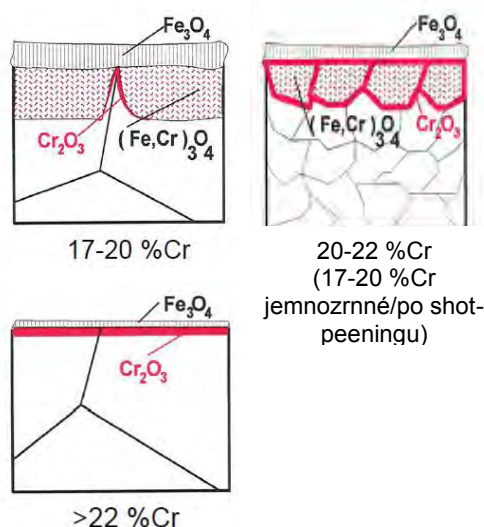
Korozivzdorné oceli obsahují jako hlavní legující prvek chrom, který je právě tím garantem vysoké odolnosti proti korozi. V austenitických nerezavějících ocelích se efektivní dolní hranice jeho obsahu pohybuje kolem 13 %, horní hranice pak jen zřídka přesahuje 25 %, což je dáno tendencí tvořit intermetalickou σ -fázi (Fe-Cr) nebo

chováním vysokochromových ocelí ve specifických agresivních prostředích. Mimo chrom rovněž podporují odolnost proti oxidaci křemík a hliník, přičemž spolu s chromem patří do skupiny prvků stabilizujících ferit. Pro dosažení stabilní austenitické struktury je tedy nutné vyvážit vliv prvků stabilizujících ferit prvky stabilizujícími austenit, což je zejména nikl, mangan a dusík. Nízké hodnoty meze kluzu, které jsou pro austenitické nerezavějící oceli typické, lze zvýšit přísadou dusíku nebo molybdenu a wolframu a dále prvky, které vytvářejí stabilní intragranulární precipitáty, které dokážou účinně bránit pohybu dislokací. Pro práci za zvýšených teplot a v oblasti převládající creepové deformace není obvykle vyžadována odolnost proti mezikrystalové korozi, a proto lze používat i nestabilizované značky s vyšším obsahem uhlíku. Stabilizované austenitické oceli (tedy s uhlíkem vázaným přebytkem silných karbidotvorných prvků – Ti, Nb) lze ovšem s výhodou využít pro zabránění růstu zrna při tepelném zpracování.

Praxe ukázala, že při provozním nasazení austenitických ocelí typu AISI 304(H) a AISI 316(H) v kotlích, kde se teplota stěny přehříváku může pravidelně pohybovat i nad 650 °C, dochází k významné exfoliaci, tedy odlupování oxidické vrstvy na vnitřní stěně trubky, v jejímž důsledku dochází k přehřátí a následnému creepovému lomu trubek [5]. K exfoliaci dochází v důsledku rozdílné roztažnosti materiálu trubky a korozní vrstvičky na jejím vnitřním povrchu. Kompaktnost této vrstvy pak způsobuje, že při náhlých změnách teploty dochází k odloupení celé nebo téměř celé tloušťky ochranné oxidické vrstvy najednou, nikoliv k postupnému odprašování, jako je to obvyklé u nízkolegovaných ocelí.

U vysoce legovaných ocelí pracujících při vysokých teplotách dochází při tvorbě ochranné oxidické vrstvy k permanentnímu ochuzování povrchové vrstvy oceli o chrom, který přechází do oxidu. Odolnost proti oxidaci tak závisí také na rychlosti doplňování obsahu chromu v této povrchové vrstvě, což se děje difúzí z matrice. Je proto zřejmé, že vyšší odolnosti proti oxidaci v prostředí páry o vysokých parametrech dosahují oceli jemnozrnné. Na obr. 2 je tento proces ukázán schematicky pro oceli s odstupňovaným obsahem chromu a je z něj patrné, že s rostoucím obsahem chromu se ochranná spinelová oxidická vrstva stává kompaktnější a také že v případě jemnozrnné struktury se hranice zrn i povrch obalují vrstvičkou čistého Cr_2O_3 , přes který jen velmi nesnadno prostupuje kyslík dále do matrice.

Jemnozrnné struktury lze dosáhnout buď kombinací nízkoteplotního tváření a tepelného zpracování nebo plastickou deformací povrchu pomocí povrchové úpravy kuličkováním, tzv. „shot-peeningu“ nebo „shot-blastingu“ [6].



Obr. 2 Charakter vrstvy oxidů na nerezavějících ocelích při 600 až 700°C [6]

Fig. 2 Character of oxide layers on stainless steels at temperatures 600-700°C [6]

V případě, že obsah chrómu v oceli překročí 25 %, není vliv velikosti zrna významný, protože obsah chrómu v matici je již dostatečně vysoký. Vliv velikosti zrna austenitické oceli na průběh oxidace v páře a její významné omezení vlivem jemnozrnné struktury je znám již dlouhou dobu, ovšem problém všech metod založených na povrchové úpravě je ten, že takto upravený povrch je ovlivněn reaustenitizací, ke které dochází při svařování.

Vývoj výše uvedených tří značek austenitických žárupevných ocelí započal v 80. letech 20. století, kdy bylo na základě zkušeností s použitím austenitických ocelí typu 18Cr10Ni v kotlích modifikováno jejich chemické složení. Za nejvýznamnější změnu

v chemickém složení lze považovat v případě oceli Super 304H přísadu 3 % mědi a dolegování niobem a dusíkem, přičemž měď jednak zvyšuje korozní odolnost, jednak také žárupevnost, protože se vylučuje v matici jako tzv. ϵ -fáze, tj. malé kulovité precipitáty, které významně zpevňují matici. U oceli TP 347 HFG jsou změny ve složení minimální, snad jen s výjimkou zvýšení poměru niobu kuhlíku. Lepších užitných vlastností se zde dosahuje speciálním tepelným zpracováním, které má za následek jemnozrnnou strukturu. Ocel HR3C pak má zvýšený obsah dusíku, který má mj. snížit náchylnost této oceli k tvorbě nežádoucí tvrdé a křehké σ -fáze [7] a oproti oceli 310S je i dolegována niobem s cílem zvýšit žárupevnost.

Jejich chemické složení je uvedeno v tabulce 1, základní mechanické a křehkolomové vlastnosti jsou pak shrnuty v tabulce 2, kde jsou také srovnány vybrané meze pevnosti při tečení. Vyvážené složení austenitických žárupevných ocelí z pohledu obsahů austenitotvorných a feritotvorných prvků pak znamená, že tyto oceli jsou převážně monofázové, pouze někdy s malým podílem δ -feritu.

V současné době nejsou tyto oceli stále ještě zahrnuty do evropských materiálůvých norem a používají se na základě německých materiálůvých listů [2-4]; naproti tomu v USA je již značka TP 347 HFG uvedena pod identickým označením v americké normě ASTM A213 a ocel HR3C má v téže normě označení TP 310 HCBN. Ocel Super 304H je pak stále vyráběna a dodávána podle ASME Code Case 2328.

Mikrostruktura těchto ocelí se skládá z austenitické jemnozrnné matrice, v níž jsou vyloučené částice karbidu $M_{23}C_6$ hlavně podél hranic zrn a dále jemně rozptýlené částice karbidu NbC v matici, který zůstává stabilní i po dlouhodobé expozici za vysokých teplot.

Tab. 1 Chemické složení nových typů austenitických žárupevných ocelí [hm. %]

Tab. 1 Chemical composition of new types of austenitic heat-resistant steels [mass %]

Značka	W.Nr.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	N	Al	B
Super 304 H	1.4907	0.07-0.13	max. 0.30	max. 1.0	max. 0.040	max. 0.010	17.0-19.0	7.5-10.5	2.5-3.5	0.30-0.60	0.05-0.12	0.003-0.030	0.001-0.010
347 HFG	1.4908	0.06-0.10	max. 0.75	max. 2.0	max. 0.040	max. 0.030	17.0-20.0	9.0-13.0	-	0.30-0.60	8xC, max. 1.0	-	-
HR3C	1.4952	max. 0.10	max. 1.50	max. 2.0	max. 0.030	max. 0.030	23.0-27.0	17.0-23.0	-	0.20-0.60	0.15-0.35	-	-

Tab. 2 Mechanické vlastnosti nových typů austenitických žárupevných ocelí

Tab. 2 Mechanical properties of new types of austenitic heat-resistant steels

Značka	W. Nr.	R _{p0.2}	R _{p1.0}	R _m	A	KV	R _{uT/650/10} ⁵	R _{uT/700/10} ⁵
		MPa			%	J	MPa	
Super 304 H	1.4907	min. 235	min. 270	590-850	min. 35	85	116	68
347 HFG	1.4908	min. 205	min. 240	550-750	min. 35	85	100	58
HR3C	1.4952	min. 295	min. 325	655-900	min. 30	85	114	66

Třebaže z pohledu nasazení v USC kotlích je nejdůležitější vlastností těchto materiálů odolnost proti oxidaci v páře o vysokých parametrech, jedná se stále o materiály nově používané, a proto je nutné provádět komplexní ověřování vlastností včetně dlouhodobé žírupevnosti jak základního materiálu, tak i svarových spojů.

2. Hodnocení creepových vlastností oceli Super 304H a jejich svarových spojů

Ověření creepových vlastností základního materiálu trubek i jejich svarových spojů bylo a stále je prováděno na oceli Super 304H, konkrétně se pak jedná o trubky $\varnothing 38 \times 6.3$ mm, jejichž přesné chemické složení a mechanické vlastnosti jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4.

Tab. 3 Chemické složení oceli Super 304H

Tab. 3 Chemical composition of tubes made of steel Super 304H

Obsah prvků [% hm]					
C	Mn	Si	P	S	Cr
0.08	0.81	0.25	0.030	0.001	18.3
Ni	Cu	Nb	N	B	Al
9.0	3.07	0.49	0.11	0.004	0.005

Tab. 4 Mechanické vlastnosti trubek z oceli Super 304H

Tab. 4 Mechanical properties of tubes made of Super 304H steel

$R_{m0.2}$	R_m	A_5	$R_{p0.2}$ (600°C)	KV (+20 °C)
[MPa]		[%]	[MPa]	[J]
326	627	46	239	30*

* stanoveno na zkušební tělese 2.5x10 mm

Tab. 5 Srovnání hodnot meze pevnosti při tečení za 10 000 hodin základního materiálu a svarového spoje oceli Super 304H [MPa]

Tab. 5 Comparison of creep rupture strength values at 10 000 hours of base metal and weldment made of steel Super 304H [MPa]

$R_u/T/10^4$	Po svaření			Po PWHT		
	650°C	700°C	750°C	650°C	700°C	750°C
ZM	172	102	59	165	97	56
svar	158	102	65	173	114	(79)
VDTÜV WB 550	160	101	61	160	101	61

Na posledním řádku tabulky 5 jsou pro srovnání uvedeny hodnoty meze pevnosti při tečení podle VDTÜV WB 550 [3], ze kterých je zřejmé, že žírupevnost jak základního materiálu trubek, tak i svarových spojů je v obou sledovaných stavech ve velmi dobrém souladu s požadovanými hodnotami. Jelikož v případě svarového spoje u varianty s aplikací PWHT není při teplotě 750 °C dosud k dispozici dostatečně dlouhodobá ukončená creepová zkouška, je tato hodnota uzavřena do závorek.

Skutečnost, že žírupevnost svarového spoje u těchto ocelí dosahuje (a v daném případě dokonce v rámci provedeného experimentu převyšuje) žírupevnost základního materiálu, není nikterak překvapivá, protože austenitické žírupevné oceli netrpí tolik na nežádoucí strukturní změny při svařování, jak je tomu zejména u nízkolegovaných Cr-Mo-V ocelí i chromových modifikovaných ocelí [10].

Svarové spoje byly zhotoveny pomocí automatizované technologie orbitálního svařování metodou 141 (TIG, GTAW) na orbitálním automatu Polysoude 250 s použitím přídatného materiálu – drátu THERMANIT 304HCu, vyvinutého speciálně pro tuto technologii. Část svarových spojů byla podrobena PWHT (tepelné zpracování po svaření), jehož teplota činila 1130 ± 10 °C. Pro posouzení vlivu, jaký může mít toto žíhání po svaření, které je identické s finálním tepelným zpracováním trubek, bylo hodnocení creepové odolnosti základního materiálu doplněno také o stav po tomto PWHT.

Všechny creepové zkoušky byly provedeny v souladu s normou ČSN EN ISO 204 [8] při teplotách 650, 700 a 750 °C. V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky hodnot meze pevnosti při tečení pro dobu do lomu 10 000 hodin, které byly zpracovány pomocí Seifertovy rovnice [9]:

$$\log R_{uT} = A_0 + A_1 P + A_2 P^2 \quad (1)$$

přičemž parametr P je definován jako:

$$P = [T \cdot (C + \log t_r) \cdot 10^{-4}] \quad (2)$$

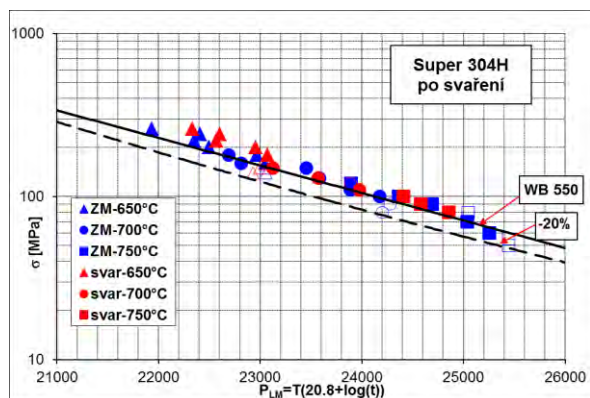
V těchto rovnicích je σ napětí v MPa, T absolutní teplota v K, t_r doba do lomu v hodinách, A_0 , A_1 , A_2 a C jsou konstanty.

Pro hodnocení creepové odolnosti tohoto svarového spoje bylo použito také přepočtu experimentálních výsledků na hodnoty Larson-Millerova parametru P_{LM} , který je uváděn ve tvaru [11]:

$$P_{LM} = T \cdot [\log(t_r) + C] \quad (3)$$

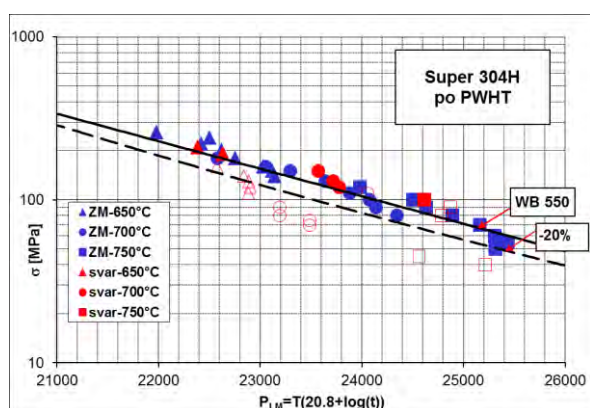
Konstanta C byla určena výpočtem metodou nejmenších čtverců z dat uvedených v materiálovém listu oceli Super 304H [3] ve výši 20,8.

Srovnání ukončených creepových zkoušek (plné značky, prázdné značí zkoušky doposud probíhající) jsou uvedena na obr. 4 a 5, kde plná čára představuje standardizované střední hodnoty meze pevnosti při tečení oceli Super 304H podle [3] a přerušovaná křivka vymezuje spodní hranici 20% rozptylu. V obrázcích jsou vždy uvedeny jak výsledky creepových zkoušek základního materiálu, tak i svarového spoje.



Obr. 1 Srovnání výsledků creepových zkoušek oceli Super 304H a jejího svarového spoje ve stavu po svaření pomocí L-M parametru

Fig. 4 Comparison of creep tests of base metal and weldment of Super304H steel in as-welded state by using L-M parameter

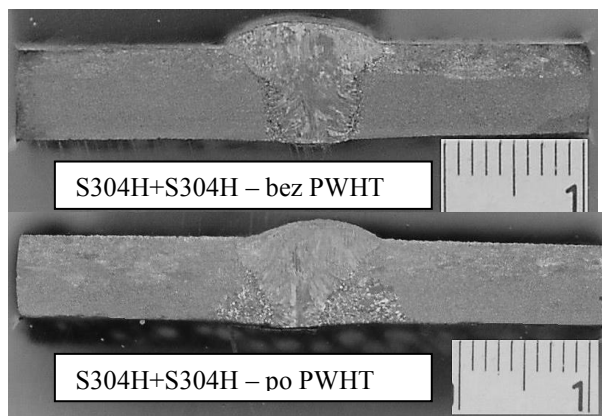


Obr. 5 Srovnání výsledků creepových zkoušek oceli Super 304H a jejího svarového spoje ve stavu po PWHT pomocí L-M parametru

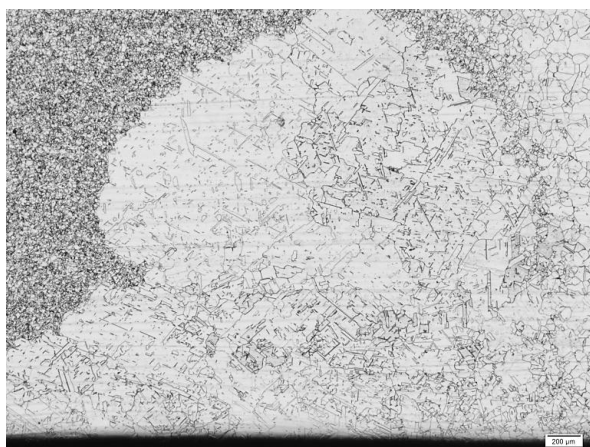
Fig. 5 Comparison of creep tests of base metal and weldment of Super304H steel after PWHT by using L-M parameter

3. Hodnocení struktury svarových spojů ve výchozím stavu a po creepové expozici

Hodnocení vlastností základního materiálu, ale hlavně svarových spojů z této oceli je průběžně doplňováno i o výsledky makrostrukturní a mikrostrukturní analýzy. U vzorku ve stavu po svaření bez aplikace PWHT byla na makrosnímku pozorována úzká tepelně ovlivněná zóna (TOZ), jak je vidět na obr. 6 nahoře. Naproti tomu u vzorku s aplikací PWHT TOZ na obou stranách ZM a zejména v kořenové oblasti tepelně ovlivněná zóna významně zhrubla (obr. 6 dole). Zatímco v základním materiálu dosahovala velikost zrna hodnot $G = 8(9)$ a u kořene svaru $G = 4(5)$, v této zhrublé oblasti běžně dosahovala velikost zrna $G = 1$ a ve výjimečných případech i $G = -4$ (obr. 7). Tento fenomén se objevuje i u obou značek výše uvedených žárupevných austenitických ocelí a ukazuje, že minimálně z pohledu odolnosti proti oxidaci kořene svaru a zřejmě i křehkolomových vlastností celého svarového spoje není alternativa s žiháním po svaření optimální.

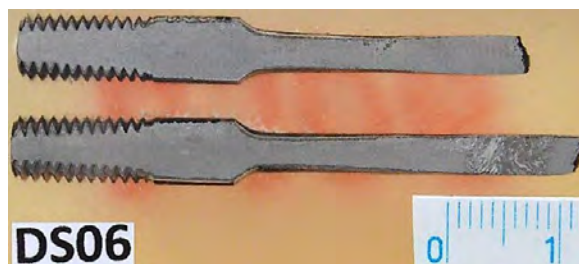


Obr. 6 Makrostruktura svarového spoje oceli Super 304H
Fig. 6 Macrostructure of Super 304H steel weldment

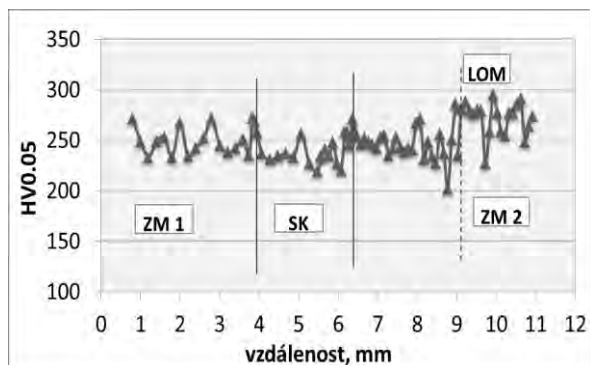


Obr. 7 Mikrostruktura zhrublé oblasti v kořeni svaru spoje oceli Super 304H po PWHT
Fig. 7 Microstructure of the coarsened zone in the root of Super 304H steel weldment after PWHT

Na obr. 8 a 9 je znázorněna makrostruktura a profil tvrdosti zkoušky tečení homogenního svarového spoje u oceli Super 304H po expozici $700^\circ\text{C}/110\text{ MPa}/6403\text{ h}$, která ukazuje, že k lomu došlo na rozhraní TOZ a základního materiálu v lokalitě se sníženou (byť ne absolutně minimální) tvrdostí.

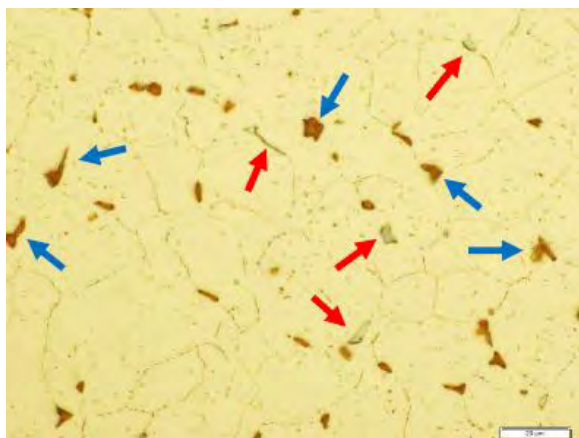


Obr. 8 Makrostruktura creepové zkoušky DS06 ($700^\circ\text{C}/110\text{ MPa}/6403\text{ h}$)
Fig. 8 Macrostructure of creep test DS06 ($700^\circ\text{C}/110\text{ MPa}/6403\text{ h}$)

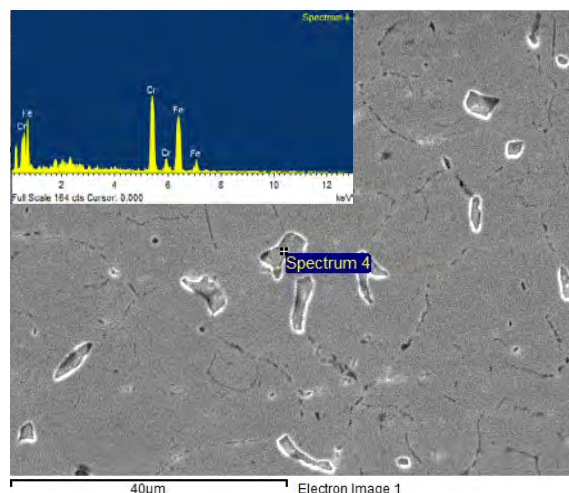


Obr. 9 Profil tvrdosti creepové zkoušky DS06
Fig. 9 Hardness profile of creep test DS06

Analýza mikrostruktury provedená u této prasklé creepové zkoušky odhalila v austenitické matici dvě různé fáze (obr. 10). Tyto fáze byly identifikovány jako δ -ferit (viz červené šipky na obr. 10) a σ -fáze (modré šipky), jejíž precipitace se zdá být upřednostňována po hranicích zrn. Přítomnost této fáze byla potvrzena rovněž EDS analýzou, která ukázala typické spektrum obsahující pouze chrom a železo – obr. 11. Sigma fáze je nemagnetická intermetalická fáze složená převážně ze železa a chromu, která se tvoří ve feritických a austenitických nerezavějících ocelích v širokém koncentračním rozmezí při expozici v rozmezí teplot 560 až 980 °C. Její výskyt způsobuje ztrátu tažnosti a houževnatosti, které se limitně blíží nule zejména při teplotách pod 120 až 150 °C [12]. Někdy se předpokládá, že její vliv na pokles houževnatosti je malý v rozsahu teplot, kde se tvoří. Proto, pokud dané komponenty pracují nepřetržitě při zvýšené teplotě, by její význam měl být rovněž malý. K praskání však může dojít v případě, že tyto komponenty byly zatíženy rázově nebo nadměrně namáhané například během údržby. Kinetika vzniku σ -fáze nebyla u těchto nových značek austenitických ocelí dosud podrobně popsána, ale podle prozatímních výsledků získaných u creepových zkoušek se dá očekávat, že se tato fáze může objevit již po několika tisících hodin provozní expozice těchto materiálů v USC kotlích.



Obr. 10 Mikrostruktura creepové zkoušky DS06 (červené šipky δ -ferit, modré šipky σ -fáze)
Fig. 10 Microstructure of creep test DS06 (red arrows δ -ferrite, blue arrows σ -phase)



Obr. 11 Částice σ -fáze a její EDS spektrum
Fig. 11 Particles of σ -phase and their EDS spectrum

Závěr

Hodnocení odolnosti proti tečení trubkových hadů a jejich svarových spojů vyrobených z oceli Super 304H potvrdilo, že hodnoty meze pevnosti při tečení by měly ležet v dovoleném pásmu rozptylu okolo průměrných standardizovaných hodnot, což dává velmi dobré vyhlídky pro jejich dlouhou životnost. Creepové zkoušky svarových spojů pak potvrdily předpoklad, že ani svarové spoje by neměly znamenat významné omezení při jejich uplatňování v USC kotlích. Jediné omezení by tak mohl zřejmě představovat vznik křehké σ -fáze, která se objevuje během creepové expozice především na hranicích zrn. Ovšem jak kinetika precipitace této fáze, tak i její skutečný vliv na dlouhodobé creepové vlastnosti trubkových hadů přehříváků USC kotlů a jejich svarových spojů, budou muset být předmětem dalšího rozsáhlého ověřování a experimentů.

Poděkování

Autor článku vyjadřuje své poděkování za finanční podporu projektu FR-TI3/458 poskytnutou v rámci programu IMPULS (MPO ČR).

Literatura

- [1] VISWANATHAN, R.-ROMANOSKY, R.-RAO, U.-PURGERT, R.-JOHNSON. H. Boiler Materials for USC Plant. EPRI, 2003
- [2] VdTÜV-Werkstoffblatt 547 - Warmfester Walz- und Schmiedestahl X8CrNi19-11 (1.4908), 12/2009
- [3] VdTÜV-Werkstoffblatt 550 - Warmfester Walz- und Schmiedestahl X10CrNiCuNb18-9-3 (1.4907), 12/2010
- [4] VdTÜV-Werkstoffblatt 546 - Warmfester Walz- und Schmiedestahl X6CrNiNbN25-20 (1.4952), 12/2009
- [5] LARSEN, O. H. Austenitic steels—mechanical properties, exfoliation, availability. *Material and Quality Assurance*. VGB Workshop. May 13-15 2009, Copenhagen. Doc. No 541576
- [6] OTSUKA, N.- FUJIKAWA, H. Scaling of Austenitic Stainless Steels and Nickel-Base Alloys in High-Temperature Steam at 973 K. *Corrosion*: Vol. 47, April 1991, No. 4, pp. 240-248

- [7] CHI, C.-YU, H.-XIE. X. Advanced austenitic heat-resistant steels for Ultra-Super-Critical (USC) fossil power plants. *Alloy Steel-Properties and Use*. 2011, pp. 171-200
- [8] ČSN EN ISO 204. *Kovové materiály - Zkoušení tečení jednoosým tahem – Zkušební metoda*. ČNI, říjen 2009
- [9] SEIFERT, W. Statistische Kenngrößen aus der Auswertung von Zeitstandversuchen. In. *Warmfeste metallische Werkstoffe*, Zittau, Kammer der Technik, 1987, p. 129
- [10] FRANCIS J. A.-MAZUR, W.- BHADOSHIA, H. K. D. H. Type IV cracking in ferritic power plant steels. *Materials Science and Technology*. Vol. 22, 2006, No. 12, pp. 1387-1395
- [11] LARSON, F. R.-MILLER, J. *Trans. ASME*, Vol. 74, 1952, p. 765-775
- [12] HAU, J. L.-SEIJAS, A. Sigma Phase Embrittlement of Stainless Steel in FCC Service. Paper 06578, *NACE Corrosion*, 2006, San Diego (CA)

ArcelorMittal Ostrava investovala 200 milionů do modernizace středojemné válcovny

Tisková zpráva AMO

29. 9. 2014

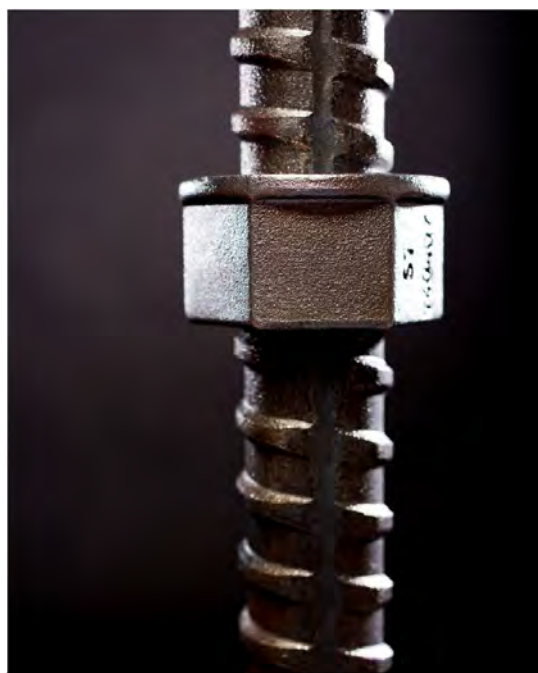
Společnost ArcelorMittal Ostrava investoval 200 mil. Kč do modernizace své středojemné válcovny a zahajuje výrobu unikátního produktu se značkou AMTB, který je určen pro stavební obor. Výrobkem jsou tyče opatřené po celé délce speciálním průběžným závitem, který umožňuje našroubování matic a dalšího příslušenství. AMTB tyče naleznou uplatnění ve stavebních konstrukcích, při ražbě podzemních děl a při všech geotechnických konstrukcích, tedy ve veškerých důlních dílech, tunelech či podzemních stavbách. Uplatní se jako betonářská ocel, ale jsou vhodné i pro speciální užití, jako například pro kotvení ve skále či spínání horninových masivů. Protože tyče není nutné pro spojení svařovat či drátovat, jejich instalace je rychlejší, čímž se na stavbách a v dolech uspoří čas i materiál.

Na vývoji řešení se podílela řada odborníků z oblasti výzkumu a vývoje hutního a strojního inženýrství včetně specialistů z oddělení výzkumu a vývoje ArcelorMittal Ostrava. Středojemná válcovna bude vyrábět AMTB tyče v průměrech 15 – 75 mm a v délkách 1 – 24 m. Díky novým investicím zvládne válcovna vyrábět i větší

průměry a délky

tyčí než u dosavadní řady betonářské oceli. Ta se doposud vyráběla pouze do průměru 32 mm a délek do 15,4 m..

Středojemná válcovna je součástí závodu 14 – Válcovny ve společnosti ArcelorMittal Ostrava. Její válcovací trať je dlouhá jeden kilometr. V době svého vzniku v 80. letech byla co do výše investic druhou největší akcí v Československu, hned za jadernou elektrárnou Temelín. Pořizovací cena válcovny byla 7 mld. Kčs. Válcovna dnes vyrábí široký sortiment za tepla válcovaných dlouhých výrobků: jemnou a střední profilovou ocel základních tvarů, tyče pro výztuž do betonu v žebírkovém provedení, rovnoramenné úhelníky o rozměrech 40 – 90mm, U profil do rozměru 120 mm a některé speciální profily. Nový sortiment v podobě AMTB tyčí znamená vyšší přidanou hodnotu výrobků a zlepšuje podmínky podniku pro konkurenční schopnost. ArcelorMittal Ostrava se tak stane jediným tuzemským výrobcem jednoho z nejpoužívanějších betonářských a kotevních systémů na světě.



Tyče MAMBT 4



Tyče MAMBT 7

Predúprava oxidických sterov cínu a hliníka pre hydrometalurgické spracovanie

Pre-treatment of Tin and Aluminium Oxide Drosses for Hydrometallurgy

Ing. Agnesa Doráková, PhD¹, prof. Dr. Tamás Kékesi, DSc¹

¹Univerzita v Miškovci, Ústav metalurgie a zlievarenstva, Miskolc-Egyetemváros 3515, Maďarsko

Tavenie kovov a kovových zliatin s nízkou teplotou likvidu, ako je cín a hliník, má v dôsledku oxidácie a zachytávania kovov za následok tvorbu heterogénnych sterov na ich povrchu. Tieto dva kovy sa často tavia, či už v sekundárnej výrobe, alebo v špeciálnych aplikáciách. Takto získané vzorky sterov boli podrobené SEM analýze a oxidický zvyšok sa podrobil hydrometalurgickému spracovaniu na získanie využiteľných produktov. Kov zachytený v oxidickej zmesi bol vopred odstránený tepelným spracovaním. Jemné kovové a oxidické častice boli následne oddelené sitovaním. Aby bol oxid ciničitý (SnO_2) získaný z cínových sterov vhodný na hydrometalurgické spracovanie, musí sa podrobiť buď alkalickému pretaveniu alebo karbotermickej redukcii. Cínové stery boli po karbotermickej redukcii lúhované v 6M HCl a neupravené hliníkové stery sa lúhovali v H_2SO_4 s koncentráciou 5,10 a 20 g.dm⁻³. Za optimalizovaných podmienok môže kyslé lúhovanie sterov previesť 60 – 80 % cínu z jeho pôvodného obsahu do rozpustnej formy. V prípade prác autorov bol tento postup účinnejší a miera konverzie cínu bola 80 – 90 %. Po lúhovaní hliníkového steru získaného z tavenia hliníkového šrotu ostalo v nerozpustnom zvyšku iba 10 % hliníka pravdepodobne vo forme $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Kľúčové slová: hliníkový ster, cínový ster, predúprava, hydrometalurgia, rozpúšťanie

The heterogeneous dross arising from the oxidation during the processing of low melting metals, like tin and aluminium need not necessarily generate a hazardous residue if suitable methods can be applied to extract the valuable metals present in either metallic or oxidised forms. It is possible to achieve this goal even in the absence of standard metallurgical technologies by bringing the dross into solution by acid leaching.

Tin dioxide constitutes the component which causes difficulties. In our experiments, the raw tin dross was further oxidised so that the examinations could be focused on the behaviour of the difficult component. Although, SnO_2 is resistant to all the conventional lixiviants, it can be converted to a suitable chemical form by carbothermic reduction with coke powder at 800 ~ 1000 °C in less than 30 minutes. Hot hydrochloric acid could extract more than 90% of the original tin content from the tin dross after the reducing pre-treatment. The aluminium dross also contains significant portions of the metal; however it is generally removed by mechanical technologies, applying fine grinding and sieving. The residual powder can be used in steel making, but the demand is relatively low and the requirements for the physical and chemical properties are high. Therefore much of this residue ends up in special disposal sites. However, application of acid leaching can dissolve the remaining metal and the aluminium oxide. With economy in mind, application of 20% sulphuric acid under vigorous stirring at room temperature is a suitable method to dissolve ~ 90% of the original aluminium content of the residue from aluminium dross processing in approximately 30 minutes. The tin chloride solution can be utilized for tin recovery by electrowinning, in order to recycle the valuable metal to the soldering technology. On the other hand, the aluminium-sulphate solution can be used to produce various aluminium compound products.

Key words: aluminium dross, tin dross, pre-treatment, hydrometallurgy, solubilization

Vo väčšine prípadov majú kovy na rozdiel od svojich oxidov nižšiu teplotu tavenia. Cín a hliník sú kovy s relatívne nízkou teplotou tavenia, ktoré majú široké využitie. Najmä pri tavení a elektrolýze, ktoré pre oba kovy prebiehajú odlišným priemyselným postupom prebieha povrchová oxidácia, ktorá vedie k tvorbe trosky a sterov, ktoré sa skladajú z pevných oxidov a zachyteného kovu. Technológia vlnového spájkovania, ktorá je široko používaná v modernom elektronickom priemysle vytvára stery na báze oxidu ciničitého obsahujúce vysoké percento cínu. Výroba sekundárneho hliníka je založená na pretavovaní získaného šrotu, pričom tvorba sterov môže spôsobiť značné straty kovu.

Tieto stery sú obvykle spracovávané technológiami kombinujúcimi účinky vysokej teploty a mechanickej sily na odstránenie väčšiny kovového podielu v tekutej forme. Roztavený cín je potom lisovaný z horúceho steru tlakom, často pôsobia na materiál aj odstredivými silami [1]. Zostatkový cínový ster ešte stále obsahuje značné množstvo kovu, ktorý môže byť odstránený kontrolovaným tavením a stiahnutím ľahšieho oxidového prášku. Získaný kov môže byť recyklovaný [2], ale oxid ciničitý nemá priame využitie a spôsobuje straty pri získavaní kovu.

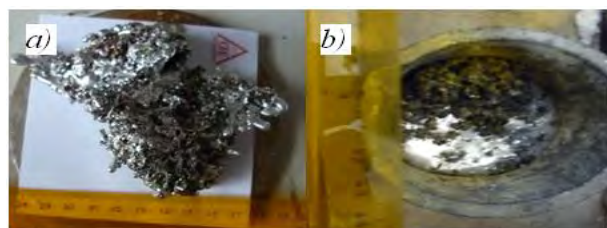
Na druhej strane, hliníkové stery vznikajúce z tavenia hliníkového šrotu v zlievarňach sú pomiešané s alkalickými chloridovými soľami, aby sa uľahčilo uvoľňovanie roztavených hliníkových kvapiek z oxidového obalu. Horúce hliníkové stery stiahnuté z povrchu kovového kúpeľa sa obvykle fyzicky spracujú v špeciálnych lejárskych panvách, aby sa odstránilo a recyklovalo čo najviac roztaveného kovu. Oxidický podiel len veľmi ťažko uvoľňuje kov. Dynamické sily pomáhajú narušeniu oxidických vrstiev, zatiaľ čo prídavok soli mení povrchové napätie a znižuje reoxidáciu [3, 4].

Zvyšný materiál obsahujúci malé percento kovu sa obvykle skladá z relatívne stabilných oxidov a zo zostávajúcej kovovej frakcie. Tá sa do určitej miery zvyčajne získava ďalším mechanickým spracovaním, ktoré pozostáva z jemného mletia a sitovania [5, 6]. Konečný oxidický zvyšok obsahuje už len veľmi málo kovu a jeho ďalšie spracovanie by bolo neekonomické. Preto je zvyčajne transportovaný na bezpečne postavenú a chránenú skládku. Nové predpisy v oblasti životného prostredia budú mať za následok stratu motivácie k ďalším procesom mechanického spracovania jemnozrnných zostatkových sterov po horúcom spracovaní. Preto je nutné navrhnúť také postupy spracovania zvyškových oxidov, aby sa pri likvidácii nebezpečného odpadu zabránilo ich skládkovaniu.

V prípade, ak by oxidy zo spracovania týchto dôležitých kovov s nízkym bodom tavenia mohli byť rozpustné, konečný zvyšok by mohol byť odstránený. Hydrometalurgickým spracovaním sa môže získať zodpovedajúce množstvo kovu. Na to, aby sa získal vhodný postup, je nevyhnutné najprv preskúmať zvyškové stery.

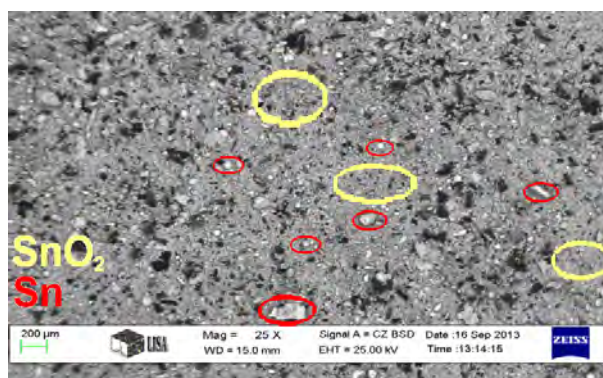
Experimentálny postup

Cínový ster získaný od výrobcu elektroniky je znázornený na obr. 1a. V laboratóriu sa väčšina zachyteného kovu odstránila riadeným tavením a sťahovaním steru (obr. 1b), čo viedlo k tvorbe sekundárnych sterov, ktoré ešte obsahovali významný podiel cínu. Vzhľadom k tomu, že obsah kovového Sn v stere sa ťažšie lúhuje v kyseline chlorovodíkovej a SnO₂ matrix je väčšinou inertný ku všetkým rozpúšťadlám [7], primárnym cieľom výskumu bolo obohatenie SnO₂. Oxidáciou sekundárnych sterov vo vyhrievanom tégliku (obr. 1c) sa pripravila oxidická surovina potrebná na experimenty. Napokon sa zoxidovaný ster pomlel v keramickej trecej miske a krehké oxidické častice boli oddelené od zostatkového kovu sitovaním cez 0,2 mm sito (obr. 1d).



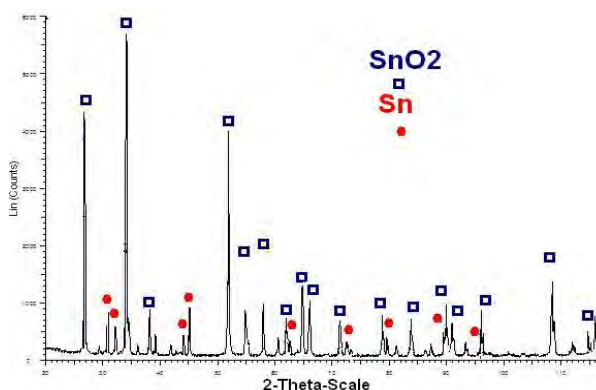
Obr. 1 Predúprava cínového steru pre testovanie (a-ster, b - získaný kov a sekundárny ster, c - oxidácia, d - jemný oxidický prášok)

Fig. 1 Pre-treatment of the soldering tin dross to produce the raw material for testing (a –raw dross, b – extracted metal and secondary dross, c – oxidation, d – fine oxide powder)



Obr. 2 SEM vopred upraveného SnO₂ prášku

Fig. 2 The SEM image of the pre-treated SnO₂ powder

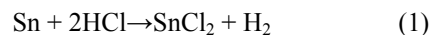


Obr. 3 RTG difraktogram upraveného cínového steru

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the treated tin dross

Pomocou RTG difrakčnej analýzy znázornenej na obr. 3 sa stanovili dve fázy SnO₂ a Sn. Dominancia SnO₂ formy bola preukázaná aj pomocou SEM na obr. 2. Kovová fáza predstavuje iba niekoľko percent z celkovej hmotnosti rozptýlenej v SnO₂ práškovej matici.

Na kvantitatívne stanovenie koncentrácie zvyškového kovu v elementárnej forme môže byť použitá metóda vývoja plynného vodíka zo špecifickej reakcie v silnej kyseline alebo zásade. Na rozpustenie kovového cínu je najlepšia voľba 6M HCl.

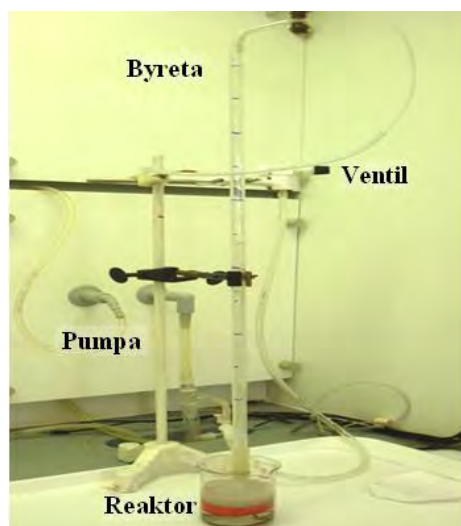


Analýza bola vykonaná rozpustením 0,5 g vzorky (predupravenej v achátovej trecej miske na porušenie

oxidických povlakov kovových zrníček) v špeciálnom reaktore. Vzorka sa umiestnila do filtračnej látky, ktorá bola uložená v strede reaktora nad miešadlom a plyn sa zhromažďoval v obrátenej byrete s objemom 50 cm³ napojenej na odsávaciu pumpu. Pre väčšie objemy vodíka bola byreta znovu naplnená za použitia vákua generovaného pomocou vývevy, ktorá bola napojená k hornej časti vývevy cez ihlový ventil. Rozdiel vnútorného tlaku na úrovni konečného roztoku v byrete a tlakom pár 6M HCl sa brala do úvahy podľa nasledujúceho vzorca (2):

$$c_{Me} = \left[\sum_i \left(V_i \cdot \frac{p_0 - gh_i - p_{H_2O}}{p_0} \right) \cdot \frac{298}{T} \cdot \frac{A_{Me}}{n \cdot 24 \cdot 1000} \right] \cdot \frac{100}{m} \quad (2)$$

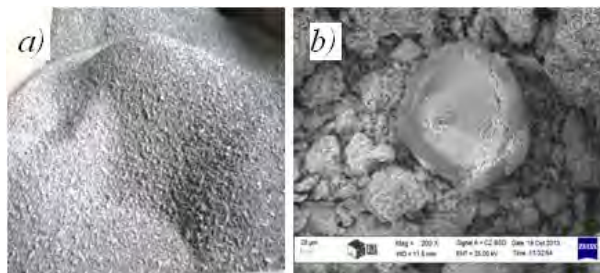
kde V_i je parciálny tlak plynu zhromaždeného v jednom kroku (dm³), p_0 je atmosférický tlak (101 325 Pa), ρ je hustota (kg.m⁻³), g je zrýchlenie (m.s⁻²), h_i je výška menisku v byrete nad úrovňou voľného roztoku (m) v každom kroku, p_{H_2O} je tlak pár (Pa) roztoku pri teplote T , A_{Me} je atómová hmotnosť skúmaného kovu, n je stechiometrický pomer vyvíjaného H₂ ku kovu a m je hmotnosť vzorky (g), ktorá reaguje s roztokom. Zariadenie je znázornené na obr. 4.



Obr. 4 Reaktor na analýzu množstva kovu v práškových vzorkách
Fig. 4 Reactor for the analysis of the metal content in the powder sample

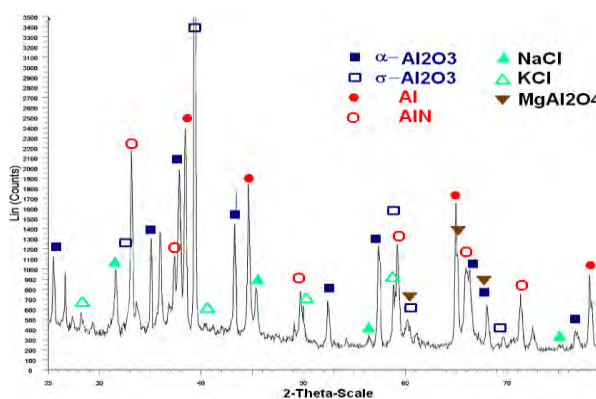
Touto metódou sa preukázalo 16 % cínu v predupravenom SnO₂ stere. Keďže tento materiál sa vyznačuje oxidickou maticou, akýkoľvek pokus o hydrometalurgické spracovanie si vyžaduje konverziu SnO₂ [7]. V tomto kroku môže byť efektívna karbotermická redukcia, pričom kovová zložka ostane bez zmeny.

Ster z tavenia hliníka bol dopredu spracovaný mletím a sitovaním vo firme Salker s.r.o. Hungary, čím sa získal zvyškový oxidický prášok znázornený na obr. 5. RTG difrakciou na obr. 6 sa identifikovali hlavné prítomné fázy.



Obr. 5 Makro (a) a mikrofotografie (b) z predupravených hliníkových sterov
Fig. 5 Macro (a) and micrographs (b) of the pre-treated aluminium dross

Roentgenova difrakčná analýza práškoveho steru poukázala na prevahu Al₂O₃ v rôznych kryštálových štruktúrach, spolu s významným množstvom zvyškového kovového hliníka, solí [8] a tiež spinelov MgAl₂O₄.

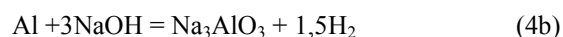


Obr. 6 RTG difraktogram priemyselne upraveneho hlinikoveho steru
Fig. 6 XRD analysis of the industrially treated aluminium dross

Mechanickým spracovaním bol obsah kovu odstránený iba do určitej miery. Zvyšková koncentrácia Al bola meraná objemom vodíka uvoľneného z reakcie so 6M NaOH. V prípade hliníkových sterov bol vybratý ako reagent hydroxid sodný, pretože je vhodný nielen na rozpustenie kovového hliníka, ale aj ako účinné činidlo na odstránenie oxidickej vrstvy pokrývajúcej kovové častice (3):



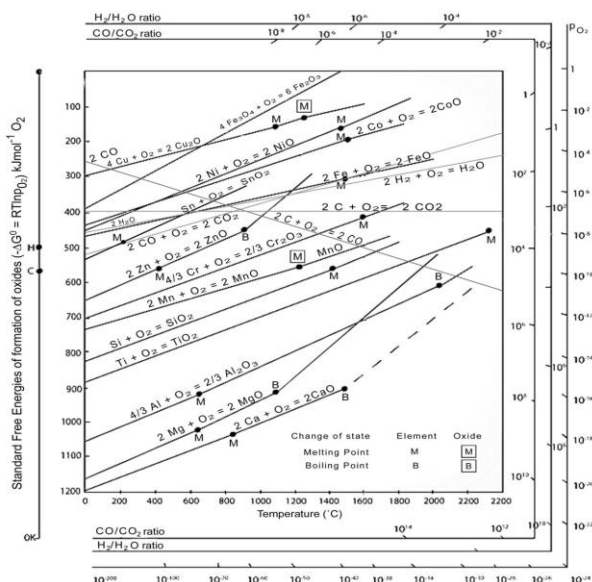
Pri reakcii hliníka s hydroxidom sodným sa produkuje vodík (4).



V mechanicky upravennom stere sa touto metódou stanovila koncentrácia zvyškového hliníka na 19 %. Surovina bola pripravená na hydrometalurgické spracovanie vo svojej pôvodnej forme.

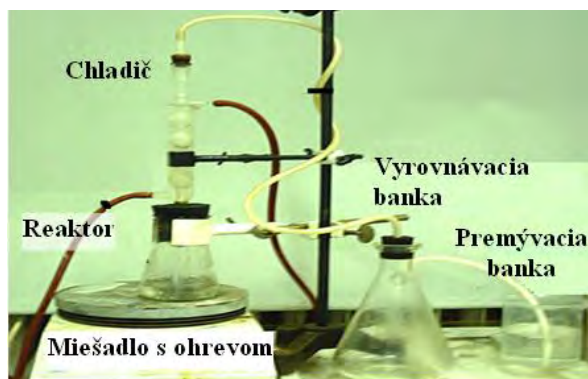
Aby sa SnO₂ zložka z cínových sterov stala prístupnou pre lúhovanie, bola skúmaná spôsobom karbotermickej

redukcie. Tá môže viesť k tvorbe kovu a čiastočne redukovaných produktov, ktoré sa ľahšie rozpúšťajú. Obr. 7 ukazuje, že redukcia SnO_2 je prakticky možná, to isté však nie je možné očakávať od oxidu hlinitého. Aj keď $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sa ťažšie rozpúšťa, jeho redukcia je zbytočná z dôvodu jej vysokej stability a odolného charakteru. Je praktickejšie nájsť potrebnú koncentráciu kyseliny na dosiahnutie efektívneho vylúhovania hliníka zo steru.



Obr. 7 Zmena Gibbsovej voľnej energie oxidačných reakcií [9]
Fig. 7 The Gibbs free energy changes of oxidation reactions [9]

Redukcia SnO_2 bola vykonaná pri teplote 800 a 1000 °C po dobu 30, 60 a 120 minút v peci Heraeus TIK 6,5/8 v hlinených grafitových téglikoch s keramickým krytom. Jemne mletý ster o hmotnosti 5 g sa dôkladne zmiešal s päťnásobkom stechiometrického množstva jemného práškoveho koksu s obsahom 87 % uhlíka. Redukovaný produkt sa pomlel a presitoval, rovnako ako stery východiskového materiálu. Jemná frakcia (<0,45 mm) bola skúmaná pomocou SEM, EDS a RTG analýz.



Obr. 8 Reaktor použitý na rozpúšťanie upravených vzoriek cínových sterov
Fig. 8 The reactor used for dissolution of the treated tin dross samples

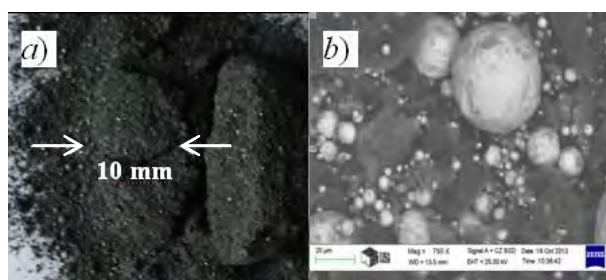
Praktickým rozpúšťadlom pre oba kovy je kyselina sírová, ale pre rozpúšťanie cínu sa preferuje silná a teplá kyselina chlorovodíková [10]. Lúhovanie cínových

sterov sa vykonávalo v špeciálnom uzavretom reaktore vybaveného spätným chladičom (obr. 8).

Koniec lúhovania bol indikovaný ukončením tvorby vodíka. Vzhľadom k tomu, že hliníkové stery obsahujú rozpustné oxidy, nebol tento indikátor v prípade Al relevantný. V tomto prípade bolo lúhovanie sledované periodickým vzorkovaním. Lúhovanie sa vykonávalo počas 2 hodín pri teplote okolia (23 °C), za intenzívneho miešania. Objem roztoku bol 100 cm³ a návažok vzorky bol 10 g.

Výsledky a diskusia

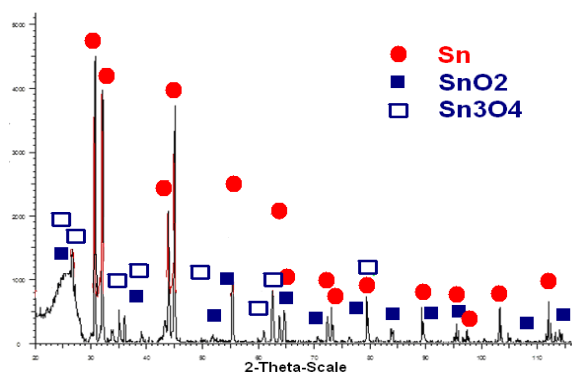
Na obr. 9 je ilustrovaný produkt po redukcii cínových sterov pri najvhodnejších redukčných podmienkach.



Obr. 9 Vzhľad (a,b) jemnej frakcie získanej zo steru karbotermickou redukciou (1000 °C, 2 hod)

Fig. 9 The appearance (a,b) of the fine fraction obtained from the tin dross by strong carbothermic reduction (1000 °C, 2 h)

Vizuálne porovnanie SEM snímkov na obr. 2 a 9 ukazuje, že konverzia východiskového materiálu SnO_2 na väčšinou kovovú formu bola úspešná. RTG difraktogram znázornený na obr. 10 ukazuje, že hlavnou fázou po redukcii je získaný kovový cín. Porovnaním difraktogramov upraveného cínového steru a steru po redukcii (obr. 3 a 10) je zrejme, že pomer SnO_2/Sn bol obrátený redukčným postupom. Obsah SnO_2 v redukovanom materiáli je dostatočne znížený a aj čiastočne redukované oxidy ($\text{SnO} \cdot \text{Sn}_2\text{O}_3$) sa ukázali len nepatrne. Tieto zistenia potvrdzujú termodynamickú realizovateľnosť zaznamenanú na obr. 7. Pomer kovovej fázy by mohol byť zvýšený pomocou teploty a času redukcie.



Obr. 10 RTG difraktogram produktu získaného po redukcii Sn-sterov
Fig. 10 X-ray diffraction pattern of the product obtained from the reduction of tin dross

Lúhovanie vyredukovaného produktu so 6M HCl zaistilo rozpúšťanie kovového cínu reakciou (1). Prítomnosť kovového cínu bola indikovaná aj pozorovaním intenzívneho vývoja plynu. Počas reakcie sa mohlo rozpustiť aj malé množstvo čiastočne redukovaného SnO_2 . V reaktore zostalo iba málo nerozpustného zvyšku, ktoré zodpovedá silikátovým nečistotám zachyteným v materiáli počas ohrevu a mletia. ICP analýza vzoriek potvrdila rozpúšťanie cínu navrhnutým postupom. Aby bolo možné posúdiť účinnosť procesu, získané množstvo cínu bolo vzťahované k celkovému analyzovanému obsahu cínu (71,6 %) - jemného zoxidovaného prášku spracovaného redukciami a lúhovaním. Výťažnosti získané z redukcie pri rôznych prevádzkových podmienkach sú uvedené v tabuľke 1.

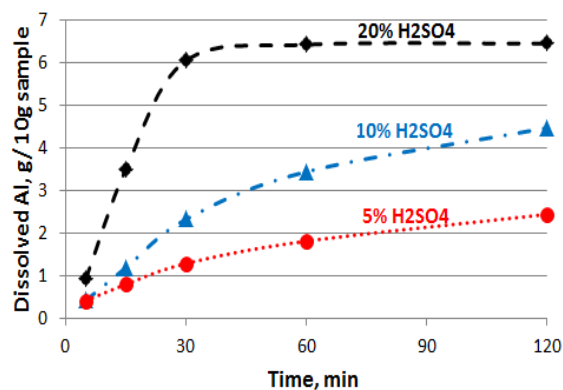
Tab. 1 Výťažnosti po lúhovaní cínu zo steru v 6M HCl, ktoré boli predtým redukované za rôznych podmienok

Tab. 1 Tin recovery from the dross by 6M HCl leaching after different reducing steps

Podmienky redukcie Teplota /čas [°C /hod]	Výťažnosť Sn, [%]	Priemerná výťažnosť Sn, [%]
1000/2	95,9	97,0
1000/1	98,3	
1000/0,5	96,8	
800/2	93,4	94,48
800/1	94,8	
800/0,5	95,3	

Je zjavné, že aj kratšia doba redukcie bola dostatočná, ale vyššia teplota bola účinnejšia v konverzii nerozpustnej SnO_2 na formu rozpustnú v kyseline. Rýchlosť konverzie predupravených materiálov pri rovnakej teplote je možné považovať za paralelnú, pretože proces redukcie dosiahol maximum už po 30 minútach. Rozdiely sú v praktickom chybovom rozpätí. Ďalšie zahrievanie by mohlo mať za následok straty spôsobené nepriaznivou konverziou, alebo odparovaním na povrchu vsádzky, kde by mohla nastať lokálna reoxidácia. Vzhľadom k priemerným hodnotám výťažností môžeme konštatovať, že predúpravou sterov je možné úplne premeniť Sn zložku cínových sterov do rozpustnej formy. Takto získaný roztok $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$ je vhodný na elektrolytickú extrakciu cínu [10]. Produkt z katódy môže byť recyklovaný do spájkovacích kúpeľov ako čistý cín alebo môže byť použitý aj na iné špeciálne účely. Takto by sa mohol cenný vedľajší produkt moderného elektronického priemyslu využiť bez tvorby značného odpadu.

V prípade hliníkových sterov bol materiál získaný z priemyselnej predúpravy priamo lúhovaný v kyseline sírovej s koncentraciou 5, 10 a 20 %. Výsledky lúhovacích experimentov sú uvedené na obr. 11 a sú vyjadrené v závislosti hmotnosti rozpusteného hliníka analyzovaného v roztoku v pomere ku 10 g vzorky steru od času.

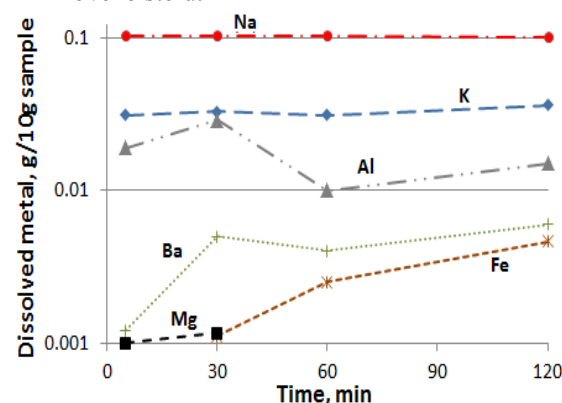


Obr. 11 Rozpúšťanie Al z predupraveného steru v kyseline sírovej s rôznou koncentraciou

Fig. 11 Dissolution of Al from the industrially pre-treated dross material in sulphuric acid of various concentration

Hliník sa z mechanicky predupraveného steru takmer kompletne rozpustí po 30 minútach lúhovania v 20% H_2SO_4 . Vzhľadom k tomu, že tuhý zvyšok z tohto kroku vážil 1,08 g a analyzovaná koncentrácia hliníka v stere bola 19 %, hmotnosť rozpusteného Al_2O_3 je 8,6 g. Materiálová bilancia je približne správna, aj keď analýza hliníka v roztoku môže obsahovať ~ 10 % technické nadhodnotenie (TO - chyba). Z priebehu kinetických kriviek vyplýva, že kovový hliník aj hliník vo forme oxidu je možné priamo vylúhovať kyselinou sírovou pri teplote okolia (23 °C). Po odstránení TO chyby bola skutočná účinnosť vylúhovania hliníka z mechanicky predupraveného steru ~ 91 % z celkového obsahu hliníka. Ak sa toto množstvo kovu rozpustí, získaný roztok $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ sa môže použiť na výrobu špeciálnych hliníkových zmesí. Nebezpečný odpad z technológie spracovania hliníka, hliníkový ster, môže byť týmto spôsobom prakticky odstránený.

Pred samotným lúhovaním hliníkových sterov v kyseline sírovej, je vhodné odstrániť v nich obsiahnuté soli lúhovaním vo vode. Týmto spôsobom sa odstránia nielen soli, ktoré boli pridané pri tavení hliníka, ale aj chloridy iných kovov. Toto môže mať v praxi vplyv na kvalitu solí získaných regeneráciou hliníkových sterov. Na obr. 12 je vidieť vplyv doby lúhovania vo vode na zmenu koncentrácie vybraných kovov v 10 g hliníkového steru.



Obr. 12 Rozpustnosť kovov z predupraveného steru vo vode v závislosti od času

Fig. 12 Dissolution of metal ions from the industrially pre-treated dross material in water in dependence on time

Vo vodnom prostredí sa môže rozpúšťať aj bárium, kvôli jeho prítomnosti vo forme BaCl_2 . Avšak pri spracovaní v kyseline sírovej sa tvorí zrazenina BaSO_4 . Preto je obsah Ba v rozpustnej forme o dva rády nižší, cca 0,0001 g / 10 g oproti obsahu Ba po lúhovaní vo vode. Kyslé lúhovanie však zvyšuje obsah rozpusteného Fe, K a Na nad 0,1 g / 10 g.

Záver

Heterogénne stery vznikajúce oxidáciou pri spracovaní kovov s nízkym bodom tavenia, ako sú cín a hliník, nemusia vytvárať nebezpečný odpad. Použitím vhodnej metódy predúpravy pre jednotlivé stery je možné zvýšiť účinnosť následného kroku ich hydrometalurgického spracovania na využiteľné produkty.

V cínových steroch predstavuje SnO_2 zložku, ktorá svojou inertnosťou pri lúhovaní spôsobuje ťažkosti. V experimentoch boli práce zamerané na skúmanie správania sa oxidu ciničitého. Aj keď je SnO_2 odolný voči všetkým bežným rozpúšťadlami, môže byť prevedený na vhodnú chemickú formu pomocou karbotermickej redukcie práškovým koksom pri teplote 800 ~ 1000° C za menej ako 30 minút. Po redukcii cínového steru sa pomocou horúcej (~80°C) 6M kyseliny chlorovodíkovej môže získať viac ako 90 % z pôvodného obsahu cínu. Získaný roztok chloridu cínateho sa môže použiť na elektrolýzu, a tak by sa mohol tento cenný kov spájkovacej techniky recyklovať.

Hliníkové stery taktiež obsahujú významné množstvo kovu. Ten sa väčšinou odstraňuje mechanickými spôsobmi, použitím jemného mletia a sitovania. Zvyšný prášok môže byť použitý vo výrobe ocele. Dopyt je však vzhľadom na vysoké požiadavky na fyzikálne a chemické vlastnosti práškov relatívne nízky. Aj z tohto dôvodu končí značné množstvo jemnozrnného steru na špeciálnych skládkach. Avšak kyslým lúhovaním sa zostávajúci kov aj rozpustná forma oxidu hlinitého dostane do roztoku. Použitím 20 % kyseliny sírovej za intenzívneho miešania pri teplote okolia sa za 30 minút rozpustí ~ 90 % z pôvodného obsahu hliníka

z hliníkových sterov. Roztok síranu hlinitého sa môže použiť na výrobu rôznych zlúčenín hliníka. Ak sa ešte pred samotným kyslým lúhovaním stery podrobia lúhovaniu vo vode, môžu sa získať aj soli NaCl a KCl, ktoré sa dajú opätovne využiť vo výrobe hliníka.

Pod'akovanie

Tento výskum bol pôvodne založený na výsledkoch Programu TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 a získal ďalšiu podporu v rámci projektu TÁMOP-4.2.2/A-11/1-KONV-2012-0019, ktorý je spolufinancovaný z Plánu rozvoja Nové Maďarsko a z Európskeho sociálneho fondu.

Literatúra

- [1] URL: <<http://www.solderrecovery.com>> [cit. 2014-1-14]
- [2] RIMASZÉKI, G., KULCSÁR, T., KÉKESI, T.: Forrasztási ónhulladék hasznosítása sósavas oldatok alkalmazásával. In: *Bányászati és Kohászati Lapok*, 2011, 144/3, s. 29-33. ISSN: 0522-3512
- [3] SULLY, A.H., HARDY, H.K., HEALS, T.J.: An investigation of thickening and metal entrapment in a light metal melting flux. In: *Journal of the Institute of Metals*, 1953-54, Vol. 82, pp. 49-58
- [4] ROY, R., SAHAI, Y.: The Role of Salt Flux in Recycling of Aluminium. In: Welch, B.J. (Ed.), *Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Society*. 1998, pp.1237-1243
- [5] MIŠKUFOVÁ, A., HAVLÍK, T.: *Spracovanie a recyklácia hliníkových odpadov*. Equilibria 2013, Košice, ISBN 978-80-8143-080-0
- [6] BRUCKARD, W.: Recovering aluminium metal from dross. [online] URL: <http://www.minerals.csiro.au/main/extpages/pdfs/process_feb05.pdf>
- [7] WRIGHT, P.: *Extractive Metallurgy of Tin*, Elsevier Press, 1967
- [8] KRONE, K.: *Aluminium Recycling*, VDS, Düsseldorf, 2000
- [9] GILCHRIST, J.D.: *Extraction Metallurgy*, Elsevier; 2Rev Ed., 1979
- [10] RIMASZÉKI, G., KULCSÁR, T., KÉKESI, T.: Application of HCl solutions for recovering the high purity metal from tin scrap by electrolysis. In: *Hydrometallurgy*, 2012, Vol.125-126, pp.55-63

Vrstevnatý materiál pro lehké konstrukce

Konstruktion

12. 8. 2014

S materiálem nazvaným Tribond vyvinul Thyssenkrupp Steel Europe AG ocel, která spojuje vysokou pevnost s vysoce zvýšenou absorpcí energie. Tribond je vrstevnatým materiálem: uvnitř sestává z mangan-borové oceli MBW 1500, venku z vrstev MBW 500. Ocel MBW 1500 náleží s pevností 1500 MPa k nejpevnějším ocelím, a zajišťuje proto, že cestující ve vozidlech jsou při bočním nárazu dobře chráněni. Materiál MBW 500 naproti tomu má mnohem nižší pevnost, dosahuje hodnoty 500 MPa, tlumí však částečně energii bočního nárazu. Tribond otevírá také nové oblasti pro tváření za tepla. Až dosud se daly za tepla tvářené konstrukční součásti nasazovat obzvlášť dobře pro nejpevnější strukturní konstrukční součásti, u kterých absorpce energie nehrála velkou roli. Pro absorpci energie musí být zhotovena kombinace s měkčím materiálem, například tak, že se k sobě svaří různé materiály, nebo se při tváření za tepla ustaví správným vedením tepla pevnostní gradient. Vrstevnatý kompozitní materiál spojuje obě možnosti a dodatečná opatření se mohou vynechat, a tak snížit nákladovost technologie.

Vliv „U“ vrubu na tranzitní teplotu penetračních testů T_{SP}

Effect of „U“ shape Notch on Small Punch Transition Temperature T_{SP}

Ing. Ondřej Dorazil¹, prof. Ing. Karel Matocha CSc.¹, Ing. Ladislav Kander, Ph.D.¹, prof. Kaishu Guan², Yifen Xu²

¹ MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Pohraniční 693/31, 703 00 Ostrava Vítkovice, Česká republika

² School of Mechanical Engineering, East China University of Science and Technology, 30 Meilong Rd., Shanghai 200 237, China

V příspěvku jsou shrnuty výsledky získané při studiu vlivu orientace penetračního disku dle CWA 15627 a vlivu disku s „U“ vrubem o hloubce 0,2 mm na tranzitní teplotu penetračních testů T_{SP} materiálu porušené kované příruby o průměru 820 mm z oceli A530 grade LF2. Bylo prokázáno, že použití vrubovaných zkušebních disků posunuje u všech sledovaných orientací (axiální, tangenciální, radiální) tranzitní teplotu T_{SP} k vyšším hodnotám. Zatímco u nevrubovaných zkušebních disků nebyl vliv orientace zkušebního disku na tranzitní teplotu T_{SP} pozorován, u zkušebních disků s vrubem byl vliv orientace disku na tranzitní teplotu T_{SP} zaznamenán.

Klíčová slova: penetrační test, lomová energie penetračního testu E^{SP} , tranzitní teplota penetračního testu T_{SP} , zkušební těleso tvaru disku, empirická korelační závislost

The paper summarizes the results obtained when studying the effect of orientation of the penetration disc according to the CWA 15627, and the effect of the disc with a "U" notch 0.2 mm in depth on transition temperature of Small Punch tests T_{SP} of the failed forged flange 820 mm in diameter made of steel grade A530 LF2. It has been shown that the use of notched test disc shifts the transition temperature T_{SP} to higher temperatures for all monitored orientations (axial, tangential, radial). While for the test discs without notch the effect of the test disc orientation on the transition temperature T_{SP} was not observed, the effect of the orientation of the disc on transition temperature T_{SP} for notched test discs was observed.

Key words: penetration test, small punch fracture energy E^{SP} , transition temperature of penetration test T_{SP} , disc shape test specimen, empirical correlation

Penetrační testy patří mezi zkušební metody umožňující stanovit aktuální mechanické vlastnosti z malého množství zkušebního materiálu odebraného z vnějšího nebo vnitřního povrchu kritických míst dlouhodobě provozovaných zařízení bez nutnosti jejich následných oprav. Princip penetračního testu je detailně popsán v práci [1]. V současné době je metoda penetračních testů používána dle CWA 15627 [2] pro stanovení [3]:

- meze kluzu materiálu
- meze pevnosti materiálu
- FATT (tranzitní teplota pro 50 % houževnatého lomu)
- lomové houževnatosti
- charakteristik tečení

Dle CWA 15627 Part B existují dva významně odlišné přístupy ke stanovení pevnostních charakteristik a lomové houževnatosti z výsledků penetračních testů:

1. Empirické korelace mezi výsledky penetračních testů a výsledky standardizovaných zkoušek.
2. Metody využívající matematického modelování pomocí metody konečných prvků a neuronových sítí.

Tranzitní teplota FATT je však doposud stanovována pouze z empirických korelací mezi tranzitní teplotou FATT, stanovenou z výsledků standardizovaných zkoušek Charpy V, a tranzitní teplotou penetračních testů T_{SP} , stanovenou z výsledků penetračních testů v rozmezí teplot -193 až +20 °C. Tranzitní oblast penetračních testů je však posunuta k výrazně nižším teplotám vzhledem k tranzitní oblasti stanovené na standardizovaných zkušebních tělesech Charpy.

Tranzitní teplota T_{SP} je dle CWA 15627 definována jako teplota odpovídající polovině součtu maximální a minimální lomové energie vypočtené metodou nejmenších čtverců z teplotní závislosti stanovené z experimentálně naměřených dat v tranzitní oblasti [2]. Zásadní rozdíl mezi penetračními testy a standardizovanou zkouškou rázem v ohybu spočívá v tom, že pro penetrační testy je CWA 15627 doporučeno používat zkušební tělesa tvaru disku o průměru 8 mm a tloušťce 0,5 mm bez vrubu. Především u houževnatých materiálů je pak teplotní závislost lomové energie v tranzitní oblasti velmi strmá a je blízká teplotě kapalného dusíku. Postup doporučený v CWA pro stanovení T_{SP} může tak vést k významným

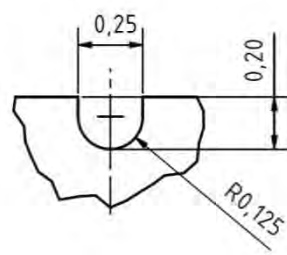
chybám při jejím stanovení [3]. Snaha posunout tranzitní teplotu T_{SP} k vyšším teplotám vedla k návrhu zkušebních disků s vrubem. Avšak použití ostrého kruhového vrubu s poloměrem čela vrubu menším než $5\mu\text{m}$ nevedlo k posuvu tranzitní teploty T_{SP} blíže k tranzitní teplotě FATT stanovené z výsledků zkoušek rázem v ohybu Charpy V [4].

Tranzitní teplota T_{SP} a tedy i empirická korelace FATT vs. T_{SP} může být ovlivněna následujícími faktory [5-9]:

1. typem materiálu,
2. orientací zkušebního disku,
3. poloměrem hemisférického razníku,
4. mikrostrukturními nehomogenitami materiálu,
5. použitím zkušebních disků s vrubem,



Obr. 1 Zkušební těleso tvaru disku s „U“ vrubem v ose roviny disku [5]
Fig. 1 Disc test specimen with „U“ notch in the axis of disc plane [5]

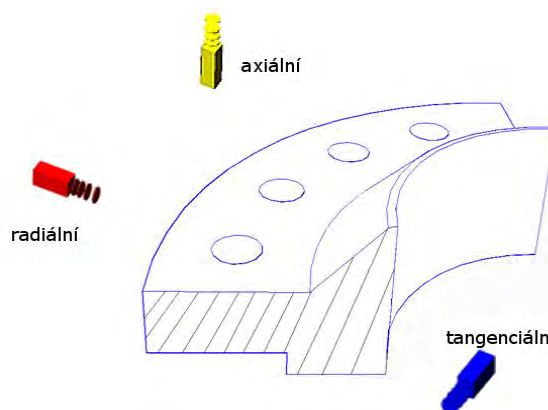


V rámci studijního pobytu tří studentů doktorského studia ze School of Mechanical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai ve společnosti MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o. byl studován vliv orientace zkušebního disku o průměru 8 mm a tloušťce 0,5 mm a vliv zkušebního disku s „U“ vrubem na tranzitní teplotu penetračního disku T_{SP} u materiálu kované příruby o $\varnothing$ 822 mm z oceli A350 grade LG2 [10], která se porušila při pneumatické zkoušce křehkým lomem.

V předloženém příspěvku jsou uvedeny teplotní závislosti lomové energie penetračního testu a tranzitní teploty penetračních testů T_{SP} stanovené pro tři orientace zkušebních disků (axiální, radiální, tangenciální) (viz obr. 2) a pro zkušební disky bez vrubu a s „U“ vrubem v ose roviny disku dle obr. 1.

6. postupem pro stanovení lomové energie E^{SP} ,
7. rychlostí zatěžování.

V rámci bilaterálního projektu v programu MŠMT KONTAKT II č. LH12199 „Porovnání zkušebních postupů pro stanovení mechanických vlastností pomocí penetračních testů mezi EU a Čínou“, jehož řešení bylo zahájeno v 4/2012 a bude ukončeno ve 12/2014, bylo navrženo zkušební těleso tvaru disku s „U“ vrubem v ose roviny disku o hloubce 0,2 mm (viz obr. 1). První výsledky ukázaly, že použití zkušebního tělesa s takto navrženým vrubem posunuje významně tranzitní teplotu T_{SP} k vyšším teplotám a teplotní závislost lomové energie je rovněž méně strmá [5].



Obr. 2 Schematické znázornění odběru zkušebních disků z porušené kované příruby
Fig. 2 Schematic drawing of test specimen withdrawal from the damaged forged flange

1. Zkušební materiál

Chemické složení materiálu porušené příruby z oceli A350 je uvedeno v tab. 1 [10].

Tab. 1 Chemické složení materiálu porušené příruby [hm. %]
Tab. 1 Chemical content of material of the damaged flange [wt. %]

C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Ni	Cu	V	Nb
0,20	0,86	0,20	0,015	0,025	0,12	0,05	0,098	0,14	<0,001	<0,001

Chemické složení splňuje požadavky normy ASTM A350/A350M pro ocel A350 grade LF2. Pevnostní a

plastické vlastnosti stanovené zkouškou tahem jsou uvedeny v tab. 2 [10].

Tab. 2 Pevnostní a plastické vlastnosti materiálu porušené příruby při laboratorní teplotě
Tab. 2 Strength and plastic properties of material of the damaged flange at the laboratory temperature

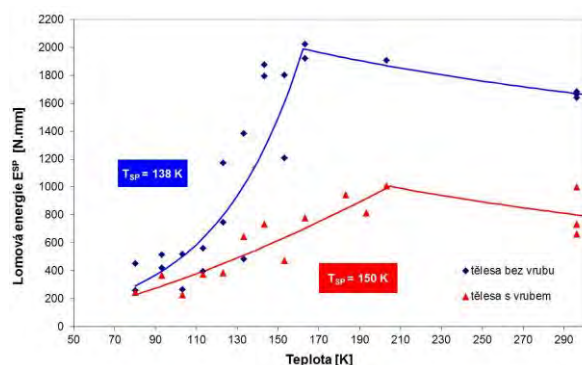
	$R_{p,0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
axiální směr	241	474	10,8
tangenciální směr	262	502	26,4
radiální směr	258	499	25,6
Norma pro A350-LF2	≥ 250	485-655	≥ 22

Pevnostní a plastické vlastnosti v axiálním směru nesplňují požadavky normy ASTM pro ocel A350-LF2.

2. Penetrační testy

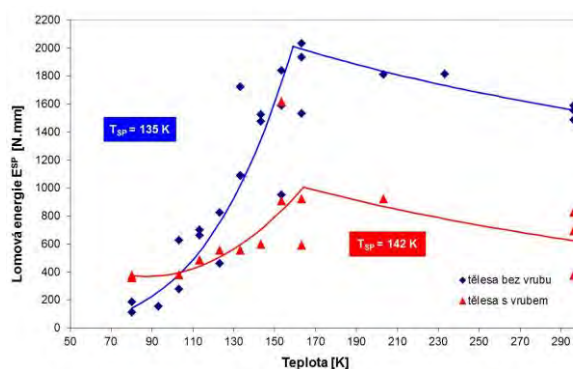
Penetrační testy v rozmezí teplot -193 až +24 °C byly prováděny razníkem s hemisférickou plochou o průměru 2 mm na servomechanickém zkušebním zařízení LabTest 5.10ST rychlostí pohybu příčnicku 1,5 mm/min. V průběhu každého testu byla snímána závislost síla – posunutí příčnicku. Po ukončení každého testu byla vypočtena lomová energie E^{SP} dle kap. 7.2 CWA 15627.

Na obr. 3 – 5 jsou porovnány teplotní závislosti lomové energie stanovené pro sledované orientace zkušebního disku na zkušebních tělesech bez vrubu a s vrubem.



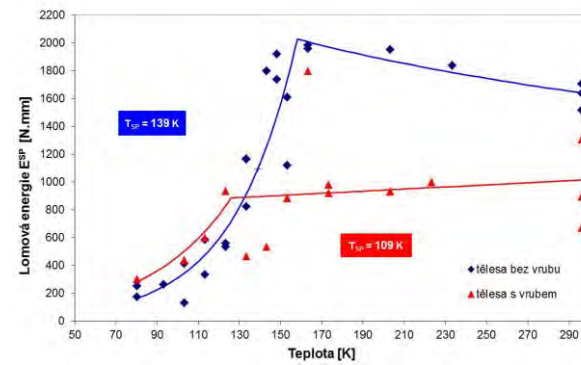
Obr. 3 Teplotní závislosti lomové energie E^{SP} stanovené pro zkušební disky v radiálním směru

Fig. 3 Temperature dependences of SP fracture energy E^{SP} determined for test discs in radial direction



Obr. 4 Teplotní závislosti lomové energie E^{SP} stanovené pro zkušební disky v tangenciálním směru

Fig. 4 Temperature dependences of SP fracture energy E^{SP} determined for test discs in tangential direction



Obr. 5 Teplotní závislosti lomové energie E^{SP} stanovené pro zkušební disky v axiálním směru

Fig. 5 Temperature dependences of SP fracture energy E^{SP} determined for test discs in axial direction

V tab. 3 jsou uvedeny pro sledované orientace zkušebních disků tranzitní teploty T_{SP} stanovené dle CWA 15627 a tranzitní teploty T_{SP} stanovené na zkušebních discích s „U“ vrubem.

Tab. 3 Vliv orientace a „U“ vrubu na tranzitní teplotu T_{SP} oceli A350 LF2

Tab. 3 Influence of orientation and of “U” notch on transition temperature T_{SP} of the steel A350 LF2

Orientace zkušebního disku	Použitý zkušební disk	
	dle CWA 15627	disk s „U“ vrubem
axiální	139 K	109 K
tangenciální	135 K	142 K
radiální	138 K	150 K

Jak vyplývá z tab. 3, použití vrubovaných zkušebních disků posunuje pro všechny sledované orientace disku tranzitní teplotu T_{SP} k vyšším teplotám. Zatímco u zkušebních disků dle CWA 15627 nebyl vliv orientace

zkušebního disku na tranzitní teplotu T_{SP} pozorován, u zkušebních disků s „U“ vrubem o hloubce 0,2 mm byl vliv orientace disku na tranzitní teplotu T_{SP} zaznamenán.

Závěr

Na základě experimentálně stanovených teplotních závislostí lomové energie penetračních testů E_{SP} u materiálu porušené kované příruby o průměru 820 mm z oceli A350 LF2 lze učinit následující závěry:

- Použití vrubovaných zkušebních disků posunuje pro všechny sledované orientace disku tranzitní teplotu T_{SP} k vyšším teplotám.
- Zatímco u zkušebních disků dle CWA 15627 nebyl vliv orientace zkušebního disku na tranzitní teplotu T_{SP} pozorován, u zkušebních disků s "U" vrubem o hloubce 0,2 mm byl vliv orientace disku na tranzitní teplotu T_{SP} zaznamenán.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl při řešení projektu LH 12199 "Porovnání zkušebních postupů pro stanovení mechanických vlastností pomocí penetračních testů mezi EU a Čínou" v rámci program MŠMT KONTAKT II.

Literatura

- [1] MATOCHA, K.: *Hodnocení mechanických vlastností konstrukčních ocelí pomocí penetračních testů*. [Monografie]. Ostrava: VŠB- TU Ostrava & MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., 2010, ISBN 978-80-248-2223-5
- [2] CEN WORKSHOP AGREEMENT "Small Punch Test Method for Metallic Materials" CWA 15627:2007 D/E/F, December 2007
- [3] HURST, R., MATOCHA, K.: Experiences with the European Code of Practice for Small Punch Testing for Creep, Tensile and Fracture Behaviour. In: *3rd Int. Conf. SSTT, Determination of Mechanical Properties by Small Punch and other Miniature Testing Techniques*, Castle Seggau near Graz, Austria, 2014, pp. 1-26, ISBN 978-80-260-6722-1
- [4] TURBA, K., GÜLCIMEN, B., LI, Y., BLAGOEVA, D., HÄHNER, P., HURST R.: Introduction of a new notched specimen geometry to determine fracture properties by small punch testing. *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 78, Issue 16, November 2011, pp. 2826-2833
- [5] MATOCHA, K., KANDER, L., FILIP, M., DORAZIL, O.: Zkušenosti s hodnocením tranzitního chování oceli z výsledků penetračních testů. *Hutnické listy*, roč. LXVI, 2013, č. 6, s. 44-50, ISSN 0018-8069
- [6] HURST R.C., MATOCHA K.: Where are we now with the European Code of Practice for small punch testing? In: *2nd Int. Conf. SSTT, Determination of Mechanical Properties by Small Punch and other Miniature Testing Techniques*, Ostrava, 2012, pp. 4-18
- [7] BULLOCH, J.H.: Toughness Losses in Low Alloy Steels at High Temperatures: An Appraisal of Certain Factors Concerning the Small Punch Test. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 75, 1998, pp. 791-804
- [8] MATOCHA, K., FILIP, M., KARTHIK, V., KUMAR, R. V.: Results of the Round Robin Test for Determination of T_{SP} of P22 Steel by Small Punch Tests. In: *2nd Int. Conf. SSTT, Determination of Mechanical Properties by Small Punch and other Miniature Testing Techniques*, Ostrava, 2012, pp. 227- 232
- [9] GAI, X., SATO, Y.S., KOKAWA, H., ICHIKAWA, K.: Ductile-Brittle Transition of Steel Electron Beam Weld Metal in Small Punch Test. *Science and Technology of Welding and Joining*, Vol. 7, 2002, No. 4, pp. 204-211
- [10] GUAN, K., XU, T., XU, Y., YU, C.: Comparison of mechanical properties with different sampling positions from in-service component by small punch test. In: *2nd Int. Conf. SSTT, Determination of Mechanical Properties by Small Punch and other Miniature Testing Techniques*, Ostrava, 2012, pp. 159 – 170, ISBN 978-80-260-0079-2

Projekt století Černobyl

Stahlmarkt

8/2014

Dne 26.4.1986 došlo ke katastrofě v atomové elektrárně v Černobylu. Betonový sarkofág, zřízený po katastrofě, je dnes již tak poškozen, že hrozí zřícením. Od roku 2010 se proto pracuje na nové ochranné obálce. Použijí se vysokofrekvenčně indukčně svařované ocelové trubky od Salzgitter Mannesmann Line Pipe. Na místě pracuje přes 2000 dělníků z 22 zemí, aby se koncem roku 2015 mohla nad reaktor nasunout vzduchotěsná dvoudílná ochranná obálka o výšce 108 m s rozpětím 257 m, jako největší pohyblivá stavební konstrukce na světě. Požadována byla speciální ocel s cíleně nastaveným obsahem fosforu. Takové složení oceli může na světě garantovat jen několik málo výrobců. V září 2011 opustilo celkem 1122 kusů svařovaných trubek o celkové délce 24 km a převážně o průměru 406 mm provozní prostory v Německu a byly nákladními auty a železniční dráhou dopraveny do Pordenone v Itálii. Zde proběhla prefabrikace trubek na jednotlivé segmenty, které byly v průběhu roku 2012 dodány na Ukrajinu. Na financování projektu se podílí 40 zemí.

Recenzované výzkumné články

Injektáž prachového uhlí do vysokých pecí v Třineckých železárnách, a.s.

Pulverized Coal Injection into Blast Furnaces in Třinecké Železářny, a.s.

Ing. Radek Olszar, PhD., MBA¹, Ing. Kazimír Hlisnikowski¹, Ing. Petr Faruzel¹

¹TŘINECKÉ ŽELEZÁŘNY, a.s., Průmyslová 1000, Staré Město, 739 61 Třinec, Česká republika

Na konci roku 2013 do zkušebního provozu bylo uvedeno zařízení pro injektáž prachového uhlí (PCI) do vysokých pecí v Třineckých železárnách, a.s. (TŽ). Náběh této technologie způsobil významný zásah do technologie výroby surového železa, jelikož znamenal výrazný nárůst využití náhradních paliv ve vysokopecním procesu v ČR. První část tohoto článku je věnována historii využití náhradních paliv v TŽ od roku 1968 až po současnost, druhá část je zaměřena na samotný náběh technologie PCI, především pak na konkrétní změny a opatření, které byly s ohledem na zprovoznění této technologie provedeny. V poslední části jsou stručně sumarizovány provozní výsledky od náběhu PCI v listopadu 2013 až po srpen 2014, kdy úroveň injektovaného prachového uhlí dosáhla hodnoty 150 kg/t surového železa.

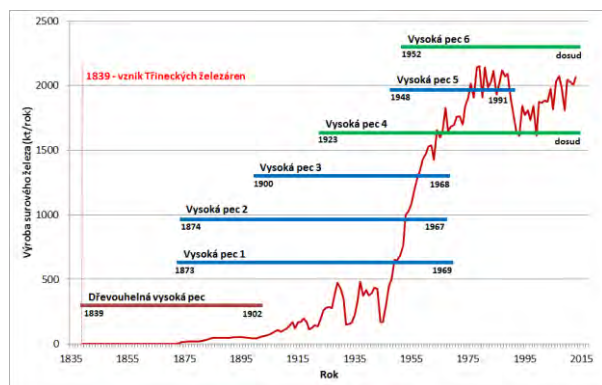
Klíčová slova: injektáž prachového uhlí, vysoká pec, náhradní palivo

At the end of the year 2013 the test operation of pulverized coal injection (PCI) into blast furnaces (BF) started in the company Třinecké Železářny, a.s. (TŽ). Nowadays pulverized coal is the most used alternative fuel for blast furnaces worldwide, but in the past also other alternative fuels were used in TŽ and therefore the first part of this paper is focused on the history of alternative fuels in TŽ. Start of PCI in conditions of TŽ was a big challenge especially for BF engineers, who had to solve this big change in BF operation. Main part of this paper deals with important decisions and changes in technology of pig iron production, which had to be made before the first injection and also during the start-up phase. These technological changes are described in the second part of the paper, focusing mainly on the quality requirements to the coke and iron carriers, burden distribution management, usage of oxygen, monitoring of the blast furnace operation, etc.. The last part of the paper briefly summarizes the initial operation experience from November 2013 until August 2014. At the end of this period the pulverized coal injection rate of 150 kg/t hot metal was achieved without any technological problems on the blast furnaces. The best proof of successful work of the investment and technological team are the current results of fuel consumption and stable BF operation.

Keywords: pulverized coal injection, blast furnace, alternative fuel

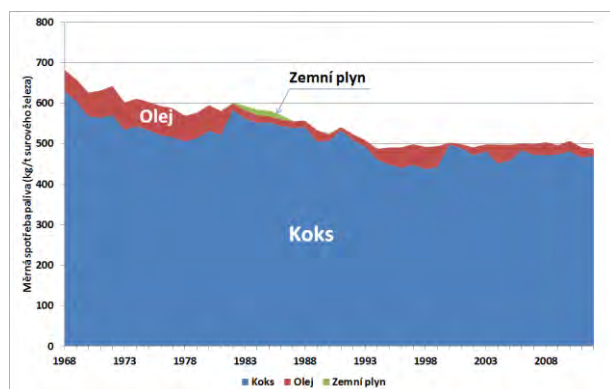
Výroba surového železa a oceli patří mezi odvětví s nejvyššími nároky na spotřebu energie, kdy se na celosvětové spotřebě energie v průmyslu podílí přibližně 10 %. Produkce surového železa ve vysoké peci, jakožto energeticky nejnáročnějším agregátu v metalurgickém procesu, vyžaduje spotřebu energie v množství 12 – 16 GJ/t surového železa. Snižování nákladů na energii je možno dosáhnout dvěma základními způsoby, a to buď optimalizací procesu za účelem snížení absolutní hodnoty spotřeby energie anebo částečnou náhradou drahého metalurgického koksu, který je základním energetickým zdrojem ve vysoké peci (VP), alternativními zdroji.

Celková produkce surového železa v historii TŽ až do současnosti je zobrazena na obr.1. V TŽ bylo v průběhu historického vývoje používáno nejprve dřevěné uhlí, a to až do zastavení dřevouhelné vysoké pece v roce 1902. Černouhelný koks byl používán od roku 1873, kdy byla uvedena do provozu 1. koksová vysoká pec. Rovněž další vysoké pece, tj. č. 2. až č. 6, pracovaly již s koksem (vysoká pec č. 4. a č. 6. je v provozu do současnosti), přičemž dalšími palivy byly od roku 1962 těžké topné oleje a v 80. letech minulého století i zemní plyn (obr. 2). Za zmínku stojí i zkoušky prosazování antracitu v nedávném období či šungitu před několika lety.



Obr. 1 Výroba surového železa v období 1839 – 2013, historické a současné vysoké pece

Fig. 1 Iron production in the period 1839 – 2013, historical and actual BF's



Obr. 2 Specifická spotřeba paliva na vysokých pecích

Fig. 2 Specific fuel consumption on BF's

Zásadní změnu ve využívání alternativních paliv přinesl rok 2013, kdy bylo zastaveno využívání oleje a naopak na konci listopadu bylo zahájeno injektování prachového uhlí.

Injektáž prachového uhlí v TŽ

Projekt injektáže prachového uhlí do vysokých pecí v TŽ byl schválen dozorcí radou v závěru roku 2011, zároveň byl ustanoven řídicí tým projektu vedený Ing. Radkem Olszarem, PhD., MBA. Po výběrovém řízení byl podepsán kontrakt s lucemburskou firmou Paul Wurth, která byla hlavním dodavatelem technologie. Kromě ní se na stavbě podílela celá řada domácích i zahraničních firem. Samotná výstavba zařízení byla zahájena v září 2012, k uvedení do zkušebního provozu došlo koncem listopadu 2013 a uvedení do trvalého provozu (kolaudace) proběhlo v červnu 2014.

Základní zařízení injektáže prachového uhlí je umístěno v areálu provozu koksova (obr. 3). Propojení s vysokými pecemi zajišťují 2 potrubní trasy dlouhé cca 350 m. Na vysokých pecích jsou umístěny pouze dynamické distributory prachového uhlí.



Obr. 3 Mlýn PCI

Fig. 3 PCI plant - millhouse

Pro přísun a úpravu uhlí ve velké míře je využíváno původní zařízení koksovy, tj. vykládací jáma uhlí a krytá skládka uhlí, která byla zrekonstruována pro potřeby provozu zařízení PCI. Rovněž byla postavena nová pásová doprava, která zajišťuje přísun uhlí z kryté skládky do vlastního zařízení PCI („mlýnice“), a zařízení pro separaci cizích předmětů ze surového vsázkového uhlí.

Hlavní zařízení pro injektáž prachového uhlí („mlýnice“) zahrnuje zařízení pro mletí a sušení uhlí a zařízení pro pneumatickou dopravu uhlí do vysokých pecí. Uhlí se mele v kolovém mlýnu na zrnitost 90 μm a vysušuje na zbytkovou vlhkost max. 1,5 %. Skladuje se v zásobníku o objemu 650 m^3 , který je společný pro obě vysoké pece. K sušení uhlí se využívají spaliny, které vznikají spalováním vysokopecního plynu. Mleté uhlí je dopravováno přes dopravní zásobníky, 2 pro každou vysokou pec. Jako nosný plyn se využívá dusík a prachové uhlí je dopravováno v tzv. husté fázi.

V prostorách každé vysoké pece je umístěn dynamický distributor (obr. 4), který rozděljuje dopravované práškové uhlí a umožňuje regulaci jeho množství na jednotlivé trysky. Vitr foukaný do vysokých pecí je obohacován kyslíkem na sací straně turbodmychadel. Celkový obsah kyslíku se pohybuje na úrovni 24 %. S ohledem na požadované množství injektovaného PCI nebyla využita technologie injektáže kyslíku přímo do trysky (oxycoal) [1].



Obr. 4 Dynamické distributory prachového uhlí na vysokých pecích
Fig. 4 Dynamic distributors of powder coal on BF's

Opatření pro optimální náběh a provoz PCI

Využití náhradních paliv sebou přináší nejen pozitivní ekonomický efekt, ale také nutnost přizpůsobit jejich využití i samotnou technologii. Pokud je míra využití náhradních paliv na nižší úrovni, není nutné přijímat výrazná technologická opatření. Ovšem využití PCI v množství 150 kg/t surového železa si již vyžádalo nutnost komplexně řešit problematiku technologie výroby po zavedení injektáže. Z toho důvodu byl ustaven technologický tým, který tuto problematiku komplexně řeší.

Mezi nejdůležitější změny přijaté tímto týmem bylo například rozhodnutí, že pokles teploty spalování bude řešen především obohacením větru kyslíkem, a to z důvodu kladného vlivu kyslíku na chod pece, zvýšení výhřevnosti vysokopecního plynu a také z důvodu aktuálního stavu horkovětrných traktů. Důsledkem injektáže PCI a obohacení větru kyslíkem došlo vlivem vyšší výhřevnosti VP plynu k navýšení dosahované teploty větru přibližně o 60 °C na úroveň 1180 °C.

Pro provoz PCI byly dále zajištěny rudné suroviny s vyšším obsahem železa, aby došlo ke snížení měrného množství strusky pod 330 kg/t. S ohledem na vysoký podíl drobných frakcí (do 5 mm) v rudné části vsázky, byly provedeny úpravy v třídění aglomerátu a podíl těchto částic poklesl cca o 1 %. Aktuálně probíhá rekonstrukce třídírny pelet a kusových rud, jejíž ukončení se předpokládá v polovině roku 2015. Touto investicí taktéž dojde ke snížení podílu drobných frakcí na vstupu do VP.

U koksové vsázky byly stanoveny požadované parametry, např. množství popela pod 10,4 %, pevnost M40 nad 78 % a CSR, která udává pevnost koksu po reakci s CO₂ za vysokých teplot [2], nad úrovní 56,4. Aktuální dosahované skutečné hodnoty jsou podstatně lepší.

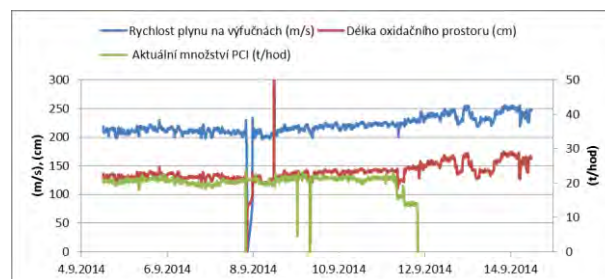
Pro náběh zařízení PCI byl zvolen jeden druh uhlí, pro který byl stanoven Hardgrove index min. 55.

V budoucnosti se počítá s využíváním více druhů uhlí, pro jejich provozní ověření jsou ovšem nutné delší výrobní kampaně.

Obě pece byly vybaveny zařízením SOMA pro měření teploty plynu pomocí akustických signálů nad povrchem vsázky. Taktéž byly zrekonstruovány plynočistírny a zaveden změněný způsob úpravy plynočistírenských vod.

Systém zavážení VP

Obecně lze říci, že správné řízení zavážení VP je alfabou i omegou optimální práce VP. Injektáž PCI a obohacení větru kyslíkem znamená především výraznou změnu plynodynamických poměrů v oxidačních prostorech VP (obr. 5) a změnu prodyšnosti sloupce vsázky vlivem omezení prosazování metalurgického koksu.



Obr. 5 Rychlost plynu a délka oxidačních prostorů v úrovni výfučů, aktuální množství dmýchaného PCI

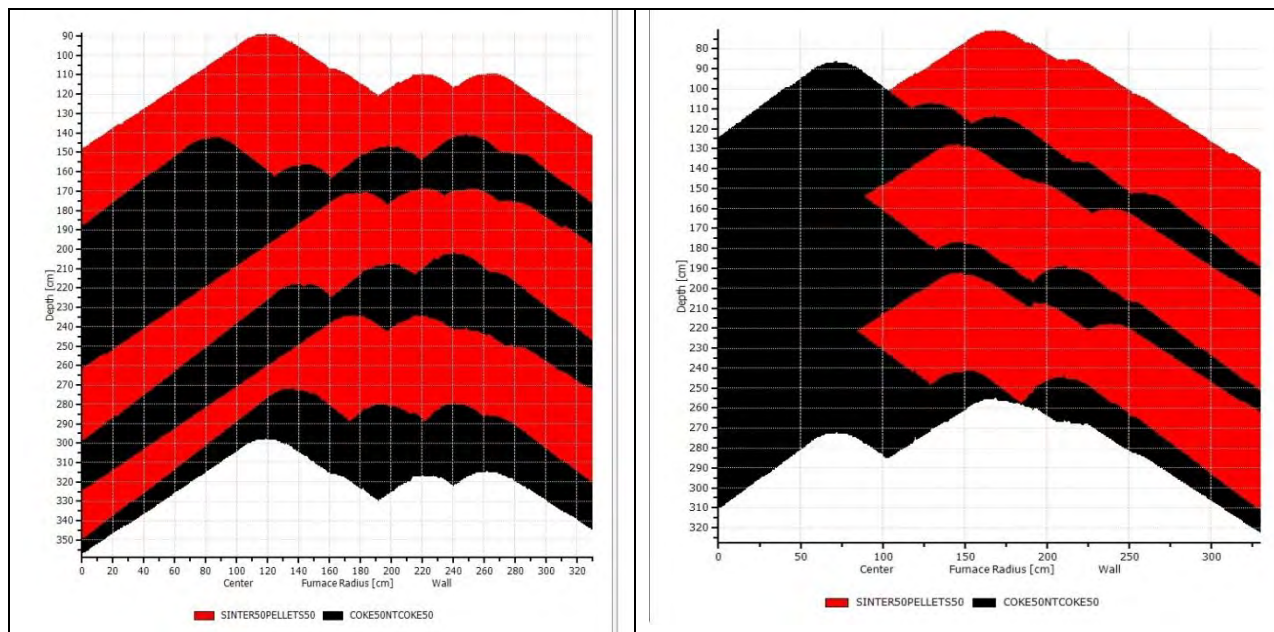
Fig. 5 Tuyere level – blast velocity, raceway length, current volume of blast PCI

V TŽ jsou obě VP vybaveny bezzvonovou sazebnou s možností zavážení na 23 (u VP 4), respektive 20 (u VP 6) kružnic. Vsázkový materiál je na sazebnu dopravován pomocí skipu. Využívá se 2 nebo 3složkový program zavážení, zpravidla v pořadí 2x ruda, 2x koks, 1x ruda, 1x koks. Každá složka je vždy zavážena na 6 zvolených kružnic a na každou kružnici připadá stejné množství materiálu.

Přípravě vhodného sypání byla věnována značná pozornost a sypání bylo tak průběžně přizpůsobováno množství injektovaného PCI (obr. 6), kdy základní

snahou všech změn sypaní bylo podpořit proudění ve středové části VP. Pro vizualizaci jednotlivých změn

v sypaní byl použit modelový systém firmy SVAI. Dále byly provedeny změny ve způsobu zavážení různých druhů koksu do pece.



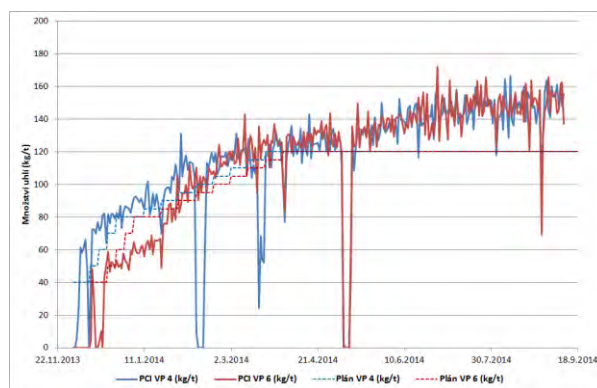
Obr. 6 Zavážení bez PCI (vlevo) a se 150 kg PCI/t (vpravo), černá = koks, červená = ruda
Fig. 6 Burden distribution without PCI (left) and with 150 kg PCI/t (right), black = coke, red = ore

Cílem všech těchto opatření bylo především: posílení vnitřního chodu, docílení úzké kohezivní zóny, přísun kvalitnějšího koksu do centrální části vysoké pece a snížení ztrát chlazením.

Náběh zařízení

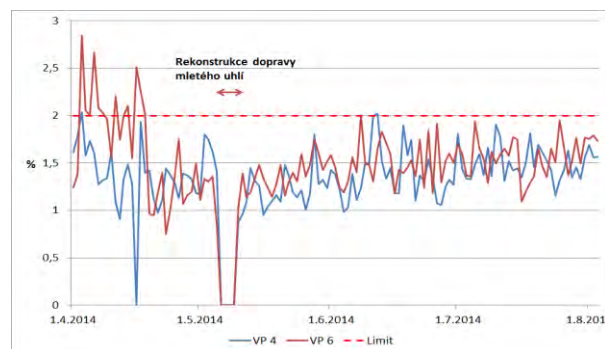
Po funkčních zkouškách byla injektáž uhlí do VP 4 zahájena dne 28. 11. 2013 a zhruba za dva týdny i do VP 6. Připravený harmonogram postupného zvyšování množství injektovaného uhlí byl úspěšně dodržován (obr. 7). Během náběhu zařízení PCI došlo k problémům s pneumatickou dopravou uhlí, a to vlivem přílišné segregace částic mletého uhlí a znečištění vsázkového uhlí nemagnetickými cizími předměty. Po provedené rekonstrukci dopravy mletého uhlí z hlavního filtru do zásobníku mletého uhlí bylo zamezeno segregaci částic mletého uhlí a situace se podstatně zlepšila. Problémem zůstává příliš velké znečištění uhlí cizími předměty, jako jsou plasty a textil.

Z důvodu počátečních problémů s pneumatickou dopravou prachového uhlí po dobu náběhu byla sledována rovnoměrnost injektovaného množství uhlí. Obr. 8 zobrazuje směrodatnou odchylku množství uhlí, která klesla po provedení rekonstrukce dopravy uhlí. V současné době, kdy je již množství uhlí trvale regulované v závislosti na množství větru, je směrodatná odchylka vyšší než při konstantně zadaném množství uhlí, které se používalo těsně po rekonstrukci dopravy uhlí.



Obr. 7 Plánované a skutečné množství injektovaného uhlí do vysokých pecí 4 a 6

Fig. 7 Start-up of PCI for BF 4 and BF 6, plan/real data



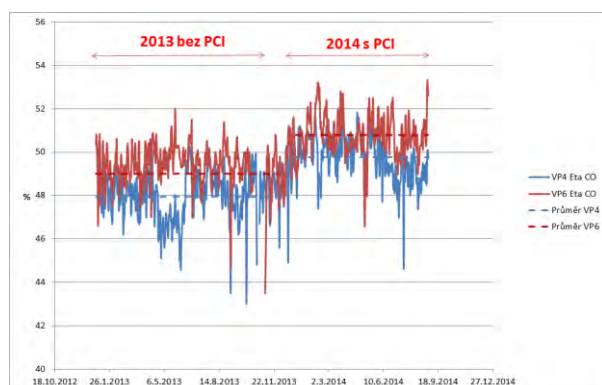
Obr. 8 Směrodatná odchylka množství injektovaného uhlí do vysokých pecí 4 a 6

Fig. 8 PCI amount standard deviation before and after reconstruction of the coal delivery system

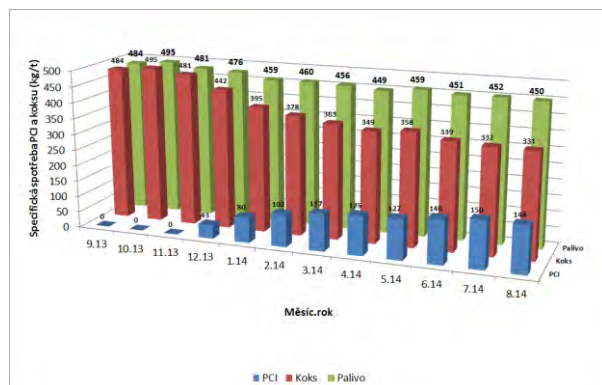
Vyhodnocení změn vybraných parametrů VP procesu po zavedení PCI

Jak již bylo napsáno výše, v souvislosti s náběhem PCI byly provedeny zásadní změny v řízení technologie procesu, a to především změna filozofie sypaní vsázky do vysoké pece, změna řízení tepelného stavu a řízení obohacování větru kyslíkem.

Tyto změny nejenže vedly k dosažení stabilního chodu VP při injektáži na úrovni 150 kg/t, ale dále se pozitivně projeví také na dalších parametrech VP, např. na odvozech tepla, využití plynu nebo snížení spotřeby paliva, což v konečném důsledku znamená další optimalizaci vysokopecního pochodu (obr. 9, 10).



Obr. 9 Nárůst využití plynu
Fig. 9 Increase of gas utilization



Obr. 10 Specifická spotřeba uhlí (PCI), koksu a paliva ve sledovaném období
Fig. 10 Specific consumption of PCI, coke and fuel in the monitored period

Z výše uvedených grafů jednoznačně vyplývá, že zavedení technologie PCI a přijatá technologická opatření s tím spojená se velmi pozitivně projeví jak v průběhu technologického procesu, tak i v ekonomice výroby surového železa, jelikož prachové uhlí je výrazně levnější než drazé nakupovaný metalurgický koks. Rektifikovaná spotřeba paliva se při použití koeficientu záměny 0,8 (tzn. 1 kg prachového uhlí nahradí 0,8 kg koksu) pohybuje na úrovni 450 – 460 kg/t.

Do roku 2013 používané alternativní palivo, topný olej, nebyl používán k regulaci tepelného stavu. Regulace množství PCI se naopak dnes používá jako velmi užitečný nástroj pro řízení tepelného stavu pece, hlavně s ohledem na kratší reakční dobu oproti změně koksové vsázky.

Závěr

Výstavba zařízení injektáže prachového uhlí výrazně zlepšila nejen ekonomiku výroby surového železa, ale přispívá také ke zlepšení životního prostředí. Zavedením injektáže PCI se TŽ přidaly k celosvětovému trendu zvyšování využití náhradních paliv při výrobě surového železa, a dále tak pozvedly vlastní technologickou vybavenost na úroveň ostatních technicky vyspělých světových producentů. Přijaté úpravy v koncepci řízení technologie výroby ve VP se projeví jako správné, a přispěly tak k dalšímu zefektivnění této investice. Cílem do budoucna je pomocí další postupné optimalizace tohoto nového zařízení a samotného řízení technologie dále vylepšovat provozní výsledky, a podporovat tak konkurenční schopnost TŽ v dodávkách hutních výrobků.

Literatura

- [1] ISHII, K. Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation. *Elsevier*, 2000, 324 s. ISBN 0080546358
- [2] SEETHARAMAN, S. Treatise on process metallurgy. *Newnes*, Vol. 3: Industrial Processes, 2013, 1810 s. ISBN 0080969895
- [3] BABICH, A. aj. Ironmaking. *RWTH Aachen University*, 2008, 402 s. ISBN 3-86130-997-1

Fit pro budoucnost

SMS group newsletter

2/2014

ArcelorMittal Gent a Paul Wurth stanovují měřítka pro zvyšování efektivity u vysokých pecí. Modernizace zařízení na dmýchání uhelného prachu dovoluje zlepšené vedení procesu, umožňuje úspory koksu a dusíku a s tím spojený pokles nákladů na výrobu surového železa. Ocelárna ArcelorMittal v Gentu je poměrně mladý podnik. Postavena byla v letech 1964 – 1968. Byla první pobřežní ocelárnou lucemburské skupiny ARBED. Výrobu surového železa v huti reprezentují 2 vysoké pece, které byly zprovozněny v letech 1967/1968 a vyrábějí přes 4 mil. t ocelářenského surového železa ročně, které je zpracováváno v konvertorové ocelárně. Vysoké pece jsou vybaveny všemi moderními technologiemi.

Ochrana liciho proudu během odlévání oceli do ingotů

Protection of Casting Stream during Casting of Steel Ingots

Ing. Tomáš Huczala¹, Ing. Bohuslav Chmiel¹, Ing. Daniel Kokotek¹, prof. Ing. Karel Michalek, CSc.²,
doc. Ing. Marketa Tkadlečková Ph.D.²

¹TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Průmyslová 1000, 739 61 Třinec-Staré Město, Česká republika

²VŠB-TU Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Príspevek se věnuje možnosti použití a vyhodnocení aplikace ochrany liciho proudu pomocí argonu dmýchaným keramickým kroužkem umístěným na licím kůlu během odlévání ocelových ingotů na elektroocelárně v TŘINECKÝCH ŽELEZÁRNÁCH, a.s. Elektroocelárna vyrábí ušlechtilé oceli včetně ocelí vysocelegovaných a nástrojových. Ingoty jsou dále válcovány na třineckých tratích do dlouhých výrobků. Čistota oceli je v dnešní době velice důležitý kvalitativní parametr vyráběné oceli, obzvláště v případě ocelí určených do náročných podmínek. Nekovové částice přítomné v oceli snižují životnost a mechanické vlastnosti oceli. Hlavně makrověštky, které svou velikostí přesahují 50 μm (u ložiskových a pružinových značek nad 20 μm), způsobují degradaci vlastností. Mezi hlavní zdroje makrověšek patří reoxidace kovu, ke které dochází během odlévání oceli v prostoru mezi licí pánví a licím kulem. V této práci je řešena konstrukce ochrany liciho proudu, verifikace charakteru proudění argonu ochranou liciho proudu numerickou simulací a provozního vyhodnocení účinnosti ochrany liciho proudu.

Klíčová slova: Odlévání ingotu, reoxidace, ochrana liciho proudu

The article presents usage and evaluation of protection of casting stream during casting of ingots at the electric steel plant in TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY. Electric steel plant produces high-grade steels including high alloyed and tool steels. Ingots are then rolled at the Třinec rolling mills into long products. Cleanliness of steel is nowadays very important qualitative parameter of produced steel, especially in case of steels designed for challenging conditions. Non-metallic particles present in steel reduce service life and mechanical properties of steel. Especially macro inclusions, which exceed more than 50 μm (or 20 μm in the case of bearing and spring steels), cause degradation of properties. Metal re-oxidation, which appears in the space between the casting ladle and casting pile, belongs to the main sources of macro inclusions. The presented work deals with design of protection of the casting strand from the viewpoint of simplicity and efficiency. Numeric simulation was used for estimation of position and geometry of direction of argon supply. Efficiency of casting stream was tested by measuring the oxygen content in vicinity of the casting stream g. Subsequently the influence of protection of casting stream was evaluated from the viewpoint of the steel quality. No unique steel parameters were found, which would confirm significant differences in steel quality. Nevertheless, usage of casting strand position lead to a decrease of nitrogen in steel. -Reduction of macro-inclusions in steels was also observed.

Key words: Ingot casting, reoxidation, casting strand protection

V ocelářské praxi se používá pojem **čistota oceli**, která určitým způsobem charakterizuje kontaminaci vnitřního objemu ocelového ingotu nekovovými nečistotami – vměstky. V průmyslovém měřítku výroby oceli je takřka nemožné vyrobit ocel bez obsahu nekovových vměšek. Lze však technologii řídit, resp. zabezpečit okrajové podmínky procesu tak, aby bylo možné vměstky eliminovat, resp. modifikovat na méně škodlivé typy.

V metalurgické praxi je významné rozdělení nekovových nečistot dle velikosti na: **mikrověštky a makrověštky**. Hranice mezi mikro a makrověškami není jednoznačně stanovena. Nicméně za makrověštky jsou považovány ty, které dosahují velikosti větší než 100 μm. V novodobém hutním průmyslu (kdy se veškeré kvalitativní parametry snižují) mohou do této

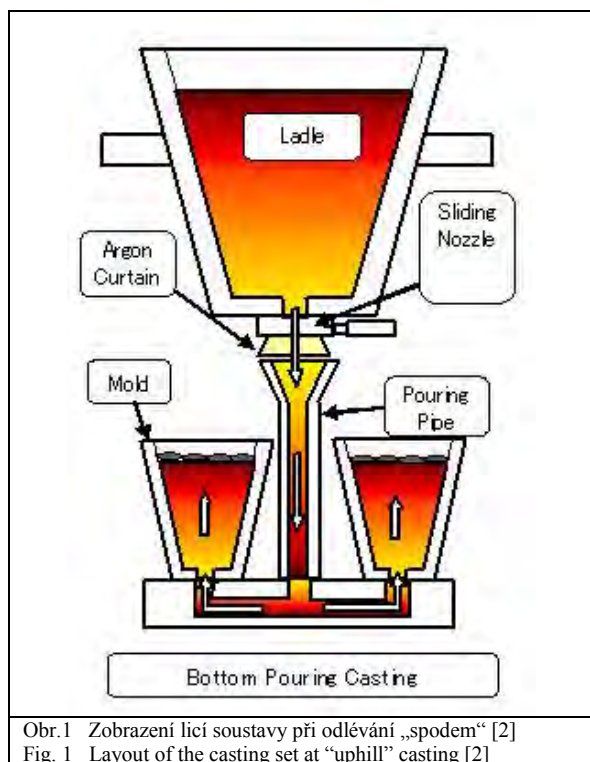
kategorie spadat vměstky už od velikosti větší než 20 μm. Identifikace makrověšek je pro primární výrobu kovu důležitá, protože mají mnohem škodlivější vliv na následné technologické operace a kvalitu oceli než mikrověštky.

Další rozdělení z pohledu údobí vzniku vměšek je rozdělení vměšek na endogenní a exogenní. Exogenní vměšky vznikají např. při kontaktu taveniny s okolní atmosférou nebo erozí a korozí žárovzdorných materiálů během zpracování tekuté oceli. Mezi hlavní procesy, kdy dochází ke vzniku makrověšek, tedy patří [1]:

- a) reoxidace kovu
- b) pohlčení strusky
- c) eroze žáromateriálu

Reoxidace kovu je považována za jeden z hlavních zdrojů exogenních vměstků. Během lití ingotů spodem dochází k nasávání vzduchu oceli mezi pávní a licím kulem, následné reakci vzdušného kyslíku s doprovodnými prvky v oceli a vzniku vměstků většinou většího rozměru. S rostoucí velikostí vměstků dochází obecně k poklesu odolnosti vůči mechanickému namáhání, obzvláště u cyklicky pracujících výrobků (pružinové, nástrojové oceli atd.).

K eliminaci negativního vlivu přisávání vzduchu do licího proudu je využívána např. jeho ochrana plyným argonem viz.obr.1 [2].



1. Návrh zařízení ochrany licího proudu

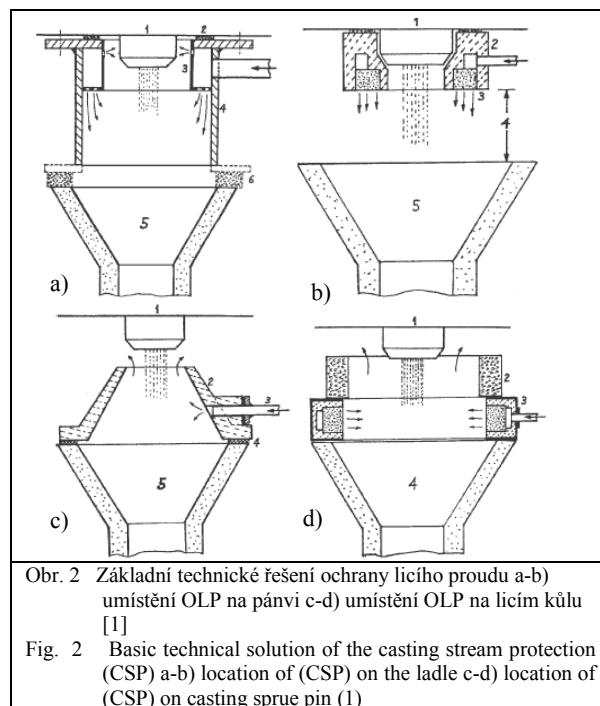
Mezi hlavní způsoby ochrany licího proudu (dále jen OLP) oceli proti kontaktu se vzduchem patří: dmýchání argonu výlevkou licí páneve, umístění „boxu“ na licí kůl chránící licí proud, profukování licí soustavy před litím argonem a lití ve vakuu. Na obr.2 je zobrazeno několik modifikací používaných metod chránění licího proudu. Principiálně se jedná o umístění stínícího boxu na licí kůl a dmýchání argonu do prostoru licího proudu přes box, nebo zařízením umístěným na pávní.

V podmínkách elektroocelárny TŽ, a.s. byla v první fázi testována OLP (varianta A), která byla umístěna na licí pávní podle obr.2b.

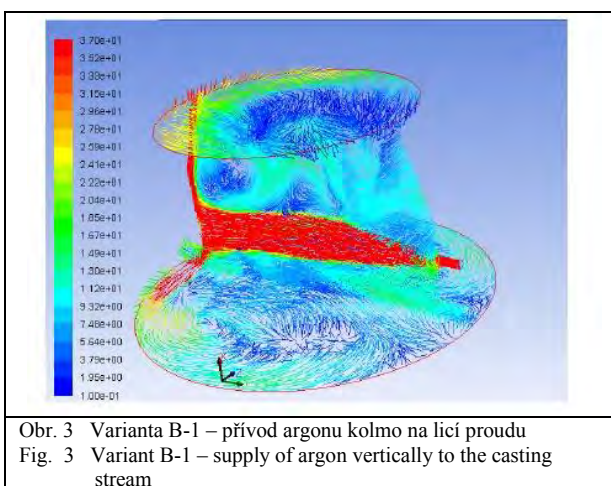
Jak je diskutováno v kapitole níže, toto konstrukční řešení nepřineslo uspokojivou účinnost a přinášelo další technologické problémy. Bylo proto uvažováno o konstrukčním řešení dle principu zobrazeném na obr.2c. Jedná se o situaci, kdy je OLP umístěna na samotném licím kule (varianta B). Výhodou je možnost přípravy

jednotlivých prvků OLP mimo licí páneve, proto je zde větší časový prostor pro pečlivou přípravu OLP.

Pro návrh přívodu argonu do OLP byla použita metoda numerické simulace. Cílem bylo nalezení optimálního úhlu přívodu argonu do ochranného límce a objemového průtoku argonu.

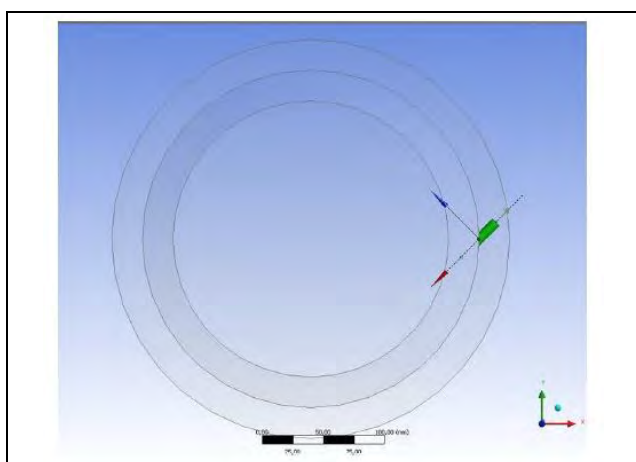


Z testovaných variant je pro názornost na obr. 3 a 4 zobrazena nejméně účinná varianta B-1 a nejúčinnější varianta B-2. U varianty B-1 je argon přiváděn do prostoru ochranného límce kolmo na licí proud, u varianty B-2 naopak argonový přívod umístěn tangenciálně pod úhlem 45°.

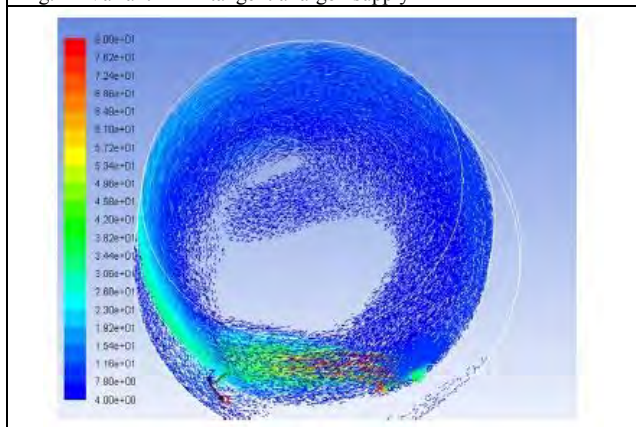


Při kolmém přívodu dle obr.3 dochází k prudkému kontaktu proudu argonu s licím proudem, k ochlazení oceli a účinnost vytvoření ochranné inertní clony je málo efektivní. Dochází ke vzniku silných turbulencí umocněných zvyšujícím se průtokem argonu, což se může projevit v lokálním nasávání vzduchu.

Na obr.5 jsou zobrazeny proudnice během dmýchání argonu pro variantu B-2, kdy je přívod argonu tangenciální. Proud argonu kopíruje kruhový tvar límce a postupuje směrem nahoru, kde vytváří účinnou clonu proti reoxidaci oceli, aniž by docházelo k přímému kontaktu argonu s licím proudem. Aby nedocházelo k nasávání vzduchu z okolní atmosféry, je potřeba zajistit určitý přetlak. Pro zajištění optimální hodnoty přetlaku je potřeba minimalizovat otevřený prostor mezi OLP a okolní atmosférou a optimalizovat průtok argonu. Pro variantu B-2 bylo dle numerické simulace, (za podmínek, kdy horní prostor OLP není kryt), stanoveno optimální množství argonu přitékajícího do OLP na 16 m³/hod (267 l/min). Daný průtok poskytuje maximální ochranu licího proudu proti reoxidaci a zároveň nedochází ke zbytečné ztrátě argonu.



Obr.4 Varianta B-2 – přívod argonu tangenciálně
Fig. 4 Variant B-2 – tangential argon supply



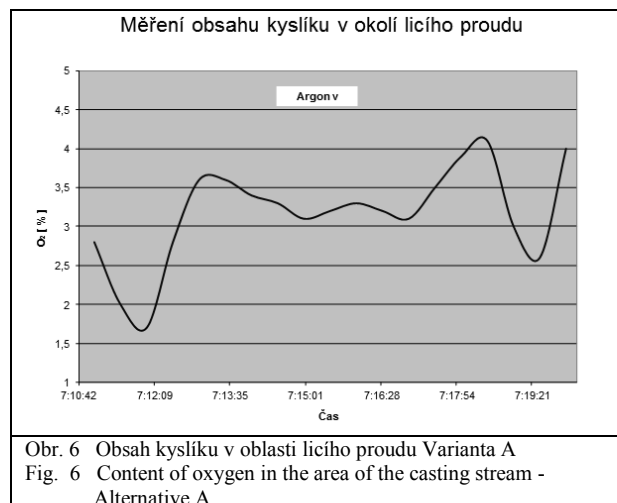
Obr.5 Varianta B-2 - výsledky numerické simulace
Fig. 5 Variant B-2 - results of numeric simulation

2. Ověření účinnosti navržené ochrany licího proudu

V první fázi probíhalo ověřování účinnosti ochrany licího proudu měřením obsahu plynného kyslíku v blízkosti samotného licího proudu. Byl použit přístroj Servomex 5100 i.s., který nasává přes keramickou trubicí plyny v okolí měřicího bodu a vyhodnocuje

obsah kyslíku. Po zahájení odlévání oceli z licí pánve do licího kůlu licí sestavy ingotu byla měřicí keramická tyč vsunuta do prostoru licího proudu mezi pánví a licí kůlem a měřen obsah kyslíku v průběhu lité.

V případě varianty A, kdy byla ochrana licího proudu součástí výlevky licí pánve (obr. 2b), byly i při konstantním průtoku argonu naměřeny hodnoty kyslíku v okolí licího proudu přibližně kolem 3 % (viz obr. 6). Tato hodnota je považována za vysokou a nezaručuje maximální účinnost OLP ani při vysokém průtoku argonu.

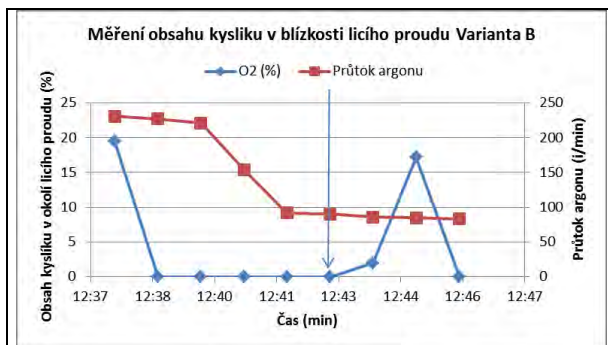


Obr. 6 Obsah kyslíku v oblasti licího proudu Varianta A
Fig. 6 Content of oxygen in the area of the casting stream - Alternative A

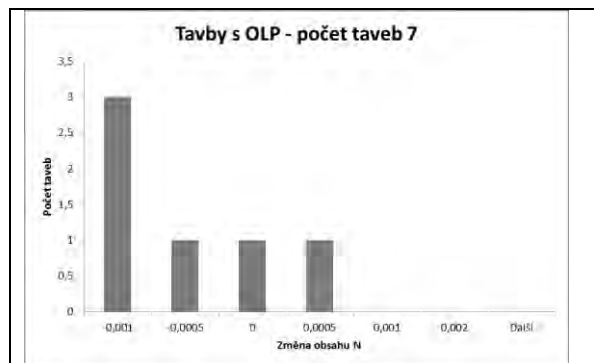
Na obr. 7 je znázorněno měření obsahu kyslíku kolem licího proudu v případě použití varianty B-2 s tangenciálním přítokem. Z něj je patrné, že po vložení měřicí tyče do prostoru licího proudu docházelo k postupnému poklesu obsahu kyslíku. Postupný pokles hodnoty kyslíku je způsoben určitým dopravním zpožděním, kdy jsou analyzované plyny transportovány do samotného měřicího zařízení. Poté klesla hodnota kyslíku na nulovou hodnotu do doby opětovného vytážení měřicí tyče pro ověření správnosti měření. Tyč byla následně opět vsunuta do prostoru licího proudu, přičemž hodnota kyslíku klesla opět na nulovou hodnotu.

Současně byla ověřována optimální hodnota průtoku kyslíku. Optimální hodnota průtoku argonu byla stanovena na 100 l/min, kdy obsah kyslíku nabýval nulových hodnot. Rozdíl měřených hodnot v průtoku oproti numerické simulaci, kdy byla jako optimální hodnota doporučována cca 267 l/min, byl pravděpodobně dán faktem, že horní prostor OLP byl izolován proti vniknutí vzduchu samotnou licí pánví (spodní částí pánve a šoupátkovým mechanismem).

Funkčnost OLP byla tímto prokázána a pro vybraný sortiment (např. nástrojové oceli) byla zavedena u 100 % taveb.



Obr. 7 Obsah kyslíku v oblasti lícího proudu Varianta B-2
Fig. 7 Content of oxygen in the area of the casting stream - Variant B-2



Obr. 9 Srovnání rozdílu obsahu dusíku v tekuté oceli a hotovém výrobku po odlití s OLP
Fig. 9 Comparison of difference between nitrogen content in liquid steel and final product after casting, with CSP

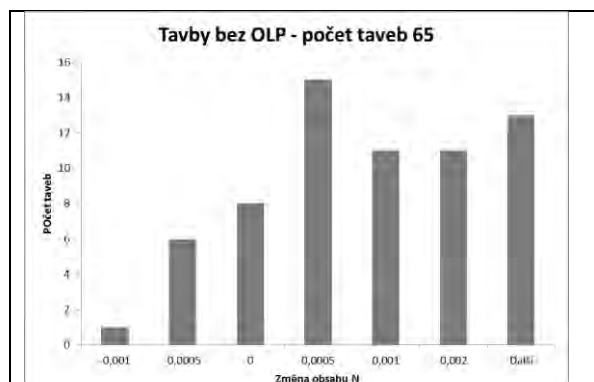
Konečné řešení OLP v provozních podmínkách je zobrazeno na obr. 8.

Zavedení OLP v provozních podmínkách by mělo přinést následující výhody:

1. snížení celkového obsahu kyslíku v oceli,
2. prevence nárůstu obsahu dusíku během lití (pick-up N₂)
3. snížení obsahu nekovových vměstků exogenního charakteru vzniklých reoxidací (makrovměsky 50-500 µm).



Obr. 8 Ochrana lícího proudu v provozních podmínkách
Fig. 8 Protection of casting stream in industrial conditions



Obr. 10 Srovnání rozdílu obsahu dusíku v tekuté oceli a hotovém výrobku po odlití bez OLP
Fig. 10 Comparison of difference between nitrogen content in liquid steel and final product after casting without CSP

ad 3) Pro ověření vlivu OLP na mikročistotu oceli byla využita data z vyhodnocování chemického složení vměstků pomocí elektronového řádkovacího mikroskopu u ploché oceli ČSN 19569, která je určena pro náročný dřevozpracující průmysl. U těchto metod je analyzována plocha 0,25x0,25 mm a jsou vyhodnoceny vměsky velikosti od 1 do 10 µm a vměsky nad 10 µm. Hlavním nedostatkem této metody je malá plocha zkoumaného vzorku, a tedy její malá „representativnost“. Pozornost byla zaměřena na vměsky větší než 10 µm. V případě použití OLP 70 % hodnocených taveb neobsahovalo v měřené oblasti vměsky větší než 10 µm, jak je patrné z obr. 11.



Obr. 11 Procentuální počet taveb s daným počtem vměstků větších než 10 µm s použitím OLP
Fig. 11 Percentage share of heats with given number of inclusions bigger than 10 µm, with use of the CSP

ad 1) V podmínkách elektroocelárny není možné měřit obsah kyslíku v lázni před litím. Elektroocelárna nedisponuje TOS (total oxygen sampler) vzorkovačem a stanovení kyslíku z tekuté oceli současnou metodou odběru do kokilky přináší zkreslené výsledky [3]. Pro ověření bude nutno provést speciální měření včetně měření aktivity kyslíku.

ad 2) Rozbor nárůstu obsahu dusíku byl proveden u odlévání ingotu ze značek ocelí určených pro elektrodový drát. Obsah dusíku byl stanoven před litím a následně až z hotového drátu. Přestože v hodnoceném souboru je malý počet vzorků s použitím OLP, lze pozorovat, že při použití OLP dochází k menšímu nárůstu obsahu dusíku v konečném výrobku oproti tavným bez OLP (obr. 9 a 10).

V situaci, kdy OLP použita nebyla, došlo k nárůstu počtu vměstků nad 10 μm a pouze 60 % taveb nevykazovalo vměstky větší než 10 μm – viz obr. 12. Je však nutno poznamenat, že metoda měření pomocí řádkovacího mikroskopu není v tomto případě příliš vhodná, právě kvůli malé analyzované ploše. Pro důkladnější hodnocení by bylo potřeba ověřit ještě jiné vhodné metody elektronové mikroskopie.



Obr. 12 Procentuální počet taveb s daným počtem vměstků větších než 10 μm bez použití OLP
Fig. 12 Percentage share of heats with given number of inclusions bigger than 10 μm , without use of the CSP

Běžné nedestruktivní metody, např. pomocí ultrazvuku, nepostihují vady na válcích menší než cca 1 – 2 mm. Přesto naše dlouhodobé sledování tohoto parametru u sortimentu široké oceli ČSN 1569 válcované na univerzální stoličce ukazuje, že od zavedení OLP (zhruba před rokem) došlo ke snížení výskytu ultrazvukových nálezů při interní kontrole. Pro použití OLP a její účinnost je důležité dodržování technologické kázně při přípravě a samotném použití OLP (např. nastavení správného průtoku inertního plynu). Proto byla na provoz elektroocelárny vytvořena regulační stanice se záznamem do informačního systému. Pro každou tavbu pak je zaznamenán nejen průběh lití (licí rychlost), ale i průtok inertního plynu do OLP.

Závěr

V rámci trvalého zlepšování kvality oceli na elektroocelárně TŽ, a.s. bylo provedeno otestování

současné ochrany liciho proudu a následná modifikace tohoto zařízení. Pro návrh tvaru a umístění byly využity numerické simulace, pomocí kterých byl navržen prvotní směr a průtok argonu na vstupu do OLP. Následně byl měřen obsah kyslíku v okolí liciho proudu. Byly porovnány účinnosti původních a nových návrhů tvaru OLP. Následně byl ověřen vhodný průtok argonu, kdy bylo zjištěno, že průtok kolem 100 l/min je dostatečný.

V konečné fázi byl vyhodnocován vliv OLP na samotnou kvalitu oceli. Byl vyhodnocen menší nárůst obsahu dusíku po odlití oceli pro svařovací dráty. Vliv na mikročistotu (vměstky nad 10 μm) byl ověřován u nástrojové oceli ČSN 1569, kde se ukázalo mírné snížení výskytu těchto vměstků. Tento trend není tedy jednoznačně prokázán, ale z dlouhodobého sledování vnitřní kvality oceli pomocí ultrazvukové metody došlo od zavedení OLP ke snížení výskytu zmetků.

Problematika vývoje technologie je řešena v rámci výzkumného projektu MPO TIP-FR3/373 Výzkum a vývoj nových subleburitických nástrojových ocelí na zpracování dřeva se zvýšenou výkonností a projektu MPO TIP-FR-TI3/374 Výzkum a vývoj progresivních legovaných materiálů při výrobě bezešvých trub válcovaných za tepla pro oblast energetického strojírenství.

Literatura

- [1] ZHANG, L., THOMAS, B.G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. *ISIJ International*, vol. 43, 2003, č. 3, s. 271-291
- [2] CHOH, T.B., IWATAKA, K., INOUE, M. Estimation of Air Oxidation of Teeming Molten Steel. *ISIJ International*, vol. 23, 1983, č. 7, s. 598-607
- [3] FILA, P., BALCAR, M., SVATOŇ, J., MARTÍNEK, L., ŠVÁBENSKÝ, V. Vliv způsobu odběru vzorku tekuté oceli na obsah kyslíku. In: *Metal 2008*, TANGER, Hradec nad Moravicí, 2008

Nová elektrotechnická ocel

AMI Communications

3. 7. 2014

Skupina ArcelorMittal vyvinula novou jakost oceli pro elektrotechniku. Významnou měrou k tomu přispěl výzkum společnosti ArcelorMittal Frýdek-Místek, která je jedním z pouhých pěti producentů transformátorové oceli v Evropě. Nová jakost orientované elektrooceli byla představena na největší světové výstavě elektrotechniky v Berlíně. Na vývoji s výrobní společností spolupracovaly i další firmy a instituce z moravskoslezského regionu, jako je mateřská společnost ArcelorMittal Ostrava, ostravská výzkumná firma ITA a Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.

Nová jakost orientované elektrooceli je určena především pro velké rotační stroje, např. větrné elektrárny. Kombinace tloušťky materiálu a elektromagnetických vlastností umožní výrobcům těchto zařízení snížit hmotnost generátorů, a tím redukovat náklady na nosné konstrukce.

Štúdium príčin vzniku prievalov pri plynulom odlievaní ocelí

Study of Breakout Formation at Continuous Casting of Steel

doc. Ing. Rudolf Mišičko, CSc.¹, Ing. Sandra Ahmidat Fedáková¹, Ing. Jaroslav Duška², Ing. Zdenek Kakalejčík¹

¹Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch, Letná 9, Košice, Slovenská republika

²U.S.Steel Košice, s.r.o., Slovenská republika

V práci je urobená analýza príčin vzniku prievalov na ZPO. Analyzovaný prieval, ktorému predchádzal mikroprieval, vznikol pri odlievaní nízkouhlíkovej ocele pri nestabilných podmienkach odlievania. Prieval bol výsledkom synergického pôsobenia: vysokého prehriatia ocele, zmien rýchlosti liatia a šírky bramy, nesymetrickým liatím a použitím nevhodného liaceho prášku. Bezprostrednou príčinou mikroprievalu bolo vydutie povrchovej kôry a vzduchová medzera, ktorá vznikla v rohu v kryštalizátore. Na prievalovej brame boli namerané extrémne veľké rozdiely hrúbky povrchovej kôry, deformácie a vydutia povrchovej kôry, výrony na rovnakých miestach ako u mikroprievalu. O rovnomernosti narastania hrúbky povrchovej kôry v kryštalizátore rozhodujú prvé etapy jej tuhnutia blízko meniska. Kritickými miestami sú rohové oblasti na úzkych stenách.

Kľúčové slová: Prieval, mikroprieval, prievalová brama, hrúbka povrchovej kôry

Paper gives an analysis of the causes of breakout of continuously cast steel slab. The current intelligent molds have embedded sophisticated breakout systems that reduce the number of breakouts to a minimum. However, the breakouts still occur and are considered as the most serious operation problem of continuous casting (CC). Production downtime is associated with the repair and replacement of damaged machine parts, start of new casting sequence, disruption of production flow and drop of CC production. It is therefore very important to find out the causes of breakouts. Analyzed breakout occurred at casting of LC steel after an increase of the casting speed from 1.0 m/min to 1.3 m/min and then to 1.52 m/min. At the same time the slab width was reduced from 920 mm to 915 mm. Superheat of steel was 34°C. The breakout system had generated a bleeder alarm just before the breakout occurred. Reduction of casting speed to 0.3 m/min did not prevent occurrence of breakout. Analysis of breakout slab has found that at distant area before breakout the bleeder was the same as just before the breakout. The immediate cause of bleeder was surface bulging and air gap, which occurred in the mold corner. It was found that the breakout was the result of the synergistic action of the high superheat of the steel, the casting speed changes, the modulation width of the mold, asymmetric casting through the nozzles and use of badly chosen mold-flux. This resulted extremely large differences in the thickness of the shell surface, deformation, bulging and bleeders of the narrow face, cavities, slag film in steel surface, cold joints and character of macro- and microstructure at the slab breakout. Critical place of the breakout and bleeder was the corner region on the left wall. Potential risk of bleeders and breakouts are stages of unstable casting during changes of casting speed, modulation of mold width, etc.

Key words: breakout, bleeder, breakout slab, shell thickness on breakout shell

Zariadenie na plynulé odlievanie ocele (ZPO) pozostáva zo zložitých strojných, elektrotechnických a informačných systémov, ktoré sú integrované do závodných systémov riadenia. Nevyhnutné kontroly strojného zariadenia, výmeny medzipánve, kryštalizátora a ponorných výlevok, mikroprievaly a prievaly narušujú plynulosť výroby a znižujú výročnosť ZPO.

Za najväčší problém prevádzky ZPO je považovaný prieval. Pri prievali vytečie tekutá oceľ do linky ZPO a poškodí strojné sekcie sekundárnej zóny chladenia. Prieval súčasne predstavuje významné bezpečnostné riziko pre obsluhu ZPO. Prestoje súvisiace s opravou, výmenou strojných častí a nábehom novej liacej sekvencie znižujú produkciu a narušujú výrobný tok [1].

Revolučnými systémami pri riadení a kontrole procesov tuhnutia predliatku v kryštalizátore, ktoré výrazne znížili počet prievalov, sú protiprievalové systémy (PPS). Primárnou funkciou PPS je nepretržité monitorovanie a vyhodnocovanie teplôt v doskách kryštalizátora pomocou snímačov – termočlánkov, ktoré sú najčastejšie umiestnené v dvoch horizontálnych radoch v hornej polovici dosiek kryštalizátora. Teplotný model využíva pokles a nárast teplôt z PPS k prepočtu rozloženia súčiniteľov prestupu tepla po obvode a výške kryštalizátora. Prostredníctvom dynamického modelu sa hodnoty týchto súčiniteľov dostanú do predikčného systému. Pri stabilných podmienkach odlievania sú hodnoty teplôt v hornom rade termočlánkov vyššie ako v dolnom rade. Pri poruchách odlievania, napr. pri znížení odvodu tepla, pri prudkých zmenách hladiny

oceľ, pri pretrhnutí povrchovej kôry apod. sa teploty dolného radu termočlánkov (jednej alebo viacej dvojíc) upozorní PPS obsluhu varovným signálom – alarmom a automaticky zníži rýchlosť odlievania. Riadiaci systém ZPO obmedzí plnenie kryštalizátora z medzipánve a zároveň reguluje chladenie v jednotlivých zónach sekundárneho chladenia [2-7].

Snahy neustále znižovať výskyt defektov a prievalov viedli k vývoju inteligentných kryštalizátorov, ktoré snímajú úroveň hladiny oceľ v kryštalizátore, zaisťujú oscilácie kryštalizátora a trenie v kryštalizátore, nálep kovu, dodržiavanie teploty liacich práškov na povrchu tekutej oceľ, odvod tepla a iné [3, 4, 8].

Inovácie kryštalizátorov pokračujú aj v súčasnosti. Integrácia merania v kryštalizátore na báze optických vlákien vedie k revolučnému zlepšeniu získavania signálu, čím sa dosahuje [9]:

- vyššie rozlíšenie merania teploty v podmienkach miesta a času,
- vyššia presnosť merania,
- voľné usporiadanie termočlánkov po výške a šírke,
- celková elektromagnetická necitlivosť,
- odstránenie údržby a renovácie v priebehu celej doby životnosti medených dosiek.

V kryštalizátore prebiehajú nepretržité procesy: prúdenie tekutej oceľ, tuhnutie oceľ na stenách kryštalizátora, tavenie liaceho prášku a tvorba tekutej trosky, infiltrácia roztavenej trosky do medzery medzi kryštalizátor a povrchovú kôru a prenos tepla z tekutej oceľ do kryštalizátora. Hlavnou úlohou kryštalizátora je zabezpečiť vytvorenie povrchovej kôry rovnomernej a dostatočnej hrúbky bez povrchových a vnútorných defektov. K tomu je nutné optimalizovať pre danú akosť oceľ a odlievajú prierez rýchlosť odlievania, liaci prášok, hĺbku ponorenia a geometriu výtokových otvorov ponornej výlevky, prietok argónu cez zátku medzipánve, kmitanie kryštalizátora, chladenie kryštalizátora.

Nerovnomernosti hrúbky povrchovej kôry, ktoré sú častou príčinou prievalov, vznikajú v princípe v dôsledku nerovnomerného prenosu tepla a teda rozdielnych tepelných tokov po obvode kryštalizátora alebo nestabilného prúdenia oceľ v kryštalizátore. Konkrétnymi príčinami týchto stavov sú [6]:

- zanášanie výtokových otvorov ponornej výlevky,
- excentrický liaci prúd v kryštalizátore,
- nevhodná konica kryštalizátora,
- distordia kryštalizátora,
- pretrhnutie liacej kôry,
- prudké zmeny hladiny oceľ v kryštalizátore,
- prudké zmeny rýchlosti odlievania,
- heblovanie (odstraňovanie usadenín z výtokového uzla)
- náhle zmeny prietoku argónu.

približia k teplotám horného radu. Pri prekročení teplôt termočlánkov, ktoré predikujú možnosť vzniku prievalu, Na vzniku prievalu sa väčšinou podieľa niekoľko faktorov. Medzi najnebezpečnejšie patria [10, 11]: vysoké prehriatie oceľ, vysoká liacia rýchlosť, nesprávne mazanie medzi povrchovou kôrou a kryštalizátorom, neefektívne prúdenie vody v kryštalizátore, nesprávna geometria kryštalizátora. Cieľom nášho príspevku bolo urobiť analýzu príčin vzniku prievalov na ZPO, analyzovať prievalovú a predprievalovú bramu, určiť príčiny vzniku prievalu a jeho súvislosť s mikroprievalom.

Experimentálny materiál a experimentálne metódy

Experimentálnym materiálom bola hlbokotážná nízkouhlíková oceľ určená pre obalovú techniku, ktorej chemické zloženie je nasledovné: 0,077 % C, 0,396 % Mn, 0,009 % Si, 0,012 % P, 0,009 % S, 0,042 % Al, 0,003 % N (všetky hodnoty uvedené v hm. %).

Pri odlievaní tejto oceľ nastal prieval na úzkej stene ľavej strany bramy, ktorému predchádzal mikroprieval na tej istej strane. Aktuálna teplota oceľ v medzipánve bola 1562 °C. Pred prievalom bola zvyšovaná rýchlosť odlievania z 1,0 m/min na 1,3 m/min. a znižovala sa šírka bramy z 920 mm na 915 mm. Potom bola rýchlosť druhýkrát zvyšovaná na 1,52 m/min. Po dvoch minútach stabilného liatia PPS identifikoval mikroprieval – bleeder (výron) a generoval alarm s automatickým znížením rýchlosti na 0,3 m/min. Napriek okamžitým opatreniam nastal prieval. Vypočítaná teplota likvidu oceľ bola 1528 °C, takže oceľ bola odlievaná s prehriatím 34 °C. Pred prievalom bol generovaný ten istý typ alarmu v rohu kryštalizátora na ľavej strane pri rýchlosti 1,52 m/min. Vzorky pre analýzu boli odobrané z prievalovej bramy (zliatku z kryštalizátora), ak ukazuje obr.1, a z mikroprievalu na predprievalovej brame (obr. 2).



Obr. 1 Prievalová brama
Fig. 1 Breakout slab



Obr. 2 Mikroprieval
Fig. 2 Bleeder

Prievalová brama bola následne rozrezaná na rovnaké menšie časti, na ktorých bola hodnotená hrúbka a štruktúra povrchovej kôry.

Na odobraných vzorkách boli urobené makroskopické, mikroskopické a elektrónomikroskopické analýzy, pri ktorých boli použité: mikroskop Leica WILD M32, svetelný mikroskop Olympus TH4-200 a elektrónový mikroskop JEOL JSM-35 CF s EDX analyzátorom INCA X-SIGHT. Vzorky pre metalografickú analýzu boli pripravené štandardným postupom mechanického brúsenia, leštenia a leptania v HNO_3 , Nitalom a pomocou leptadla Rosenhein.

Výsledky experimentov

Analýza vzoriek mikroprievalu

Odber vzoriek z mikroprievalu znázorňuje schéma na obr. 3.



Obr. 3 Schéma odberu vzoriek z mikroprievalu
Fig. 3 Cut-outs from the bleeder sample

Začiatok mikroprievalu – výronu bol pozorovaný v rohu úzkej steny bramy na vzorke 3B (obr. 4).



Obr. 4 Povrch na úzkej stene bramy – začiatok výronu, vzorka 3B
Fig. 4 Slab surface on the narrow face – start of shell tearing, sample 3B



Obr. 5 Povrch na úzkej stene bramy – pokračovanie výronu, vzorka 3A
Fig. 5 Slab surface on the narrow face – continuation of shell tearing, sample 3A

Výron zasiahol do vzdialenosti cca. 12 mm a na širokej stene sa prejavil pozdĺžnou depresiou. Pokračovanie výronu dokumentuje obr. 5. Šírka výronu je rovnaká ako u vzorky 3B, deformácia rohu bramy je výraznejšia a na širokej stene sa prejavuje ryhou, ktorá zasahuje do hĺbky 2 - 3 mm, obr. 6.

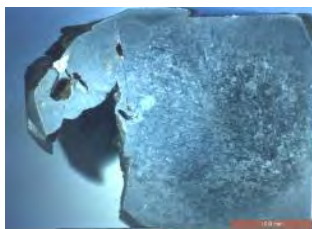


Obr. 6 Pohľad na roh širokej steny, vzorka 3A
Fig. 6 View of the wide side corner, sample 3A



Obr. 7 Priečný rez úzkej steny bramy, vzorka 2B
Fig. 7 Cross section of the slab narrow face, sample 2B

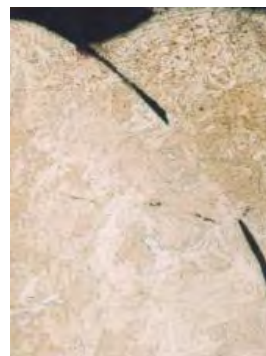
Z priečného rezu rohu bramy na obr. 7 je zrejmé, že výron sa rozšíril už do vzdialenosti 20 mm, pričom jeho profil je nepravidelný a podpovrchové oblasti obsahujú dutiny. Obr. 7 odpovedá stavu tesne pred výstupom povrchovej kôry z kryštalizátora. Akonáhle povrchová kôra vyšla z kryštalizátora, zdeformovaný profil rohu umožnil výronu určitého množstva tekutého kovu, ktorý ale stuhol vďaka intenzívnemu chladeniu vodou pod kryštalizátorom, čo zabránilo vzniku rozsiahlejšieho výronu a prievalu (obr. 8). Výron v tomto reze zasahuje do vzdialenosti 15 mm a od povrchu úzkej steny ho oddeľujú studené spoje. Vo výrone sa nachádzajú defekty – dutiny. Makroštruktúra vo výrone je zreteľne iná („zakalená“) ako základná štruktúra bramy. Najväčší rozsah výronu dokumentuje priečný rez vzoriek 1B1 a 1B2, znázornený na obr. 9.



Obr. 8 Priechý rez výronu, vzorka 2A
Fig. 8 Cross section of the bleeder, sample 2A



Obr. 9 Pohľad na mikroprieval, vzorka 1B
Fig. 9 View of the bleeder, sample 1B



Obr. 12 Hranica výronu na širokej stene, vzorka 3B
Fig. 12 Border of the bleeder at wide face, sample 3B

Vydutie povrchovej kôry na úzkej stene dosahuje 8 mm. Tekutý kov vytekal po etapách, postupne, cez vzduchovú medzeru, ktorá sa vytvorila v rohových častiach, a to aj na širokej stene, čo potvrdzujú vrstvy studených spojov, dutiny a charakter makroštruktúry povrchovej vrstvy (obr. 10). Detailný záber studeného spoja, ktorý tvorí hranicu medzi jemnozrnnou štruktúrou povrchovej vrstvy na širokej stene a orientovanou štruktúrou v objeme je uvedený na obr. 11. Studené spoje boli pozorované aj na priečných rezoch iných vzoriek (obr. 12 a 13).



Obr. 10 Detail studených spojov a defektov v povrchovej kôre na širokej stene, vzorka 1B1
Fig. 10 Detail of cold joint and defects at shell surface on wide face, sample 1B1

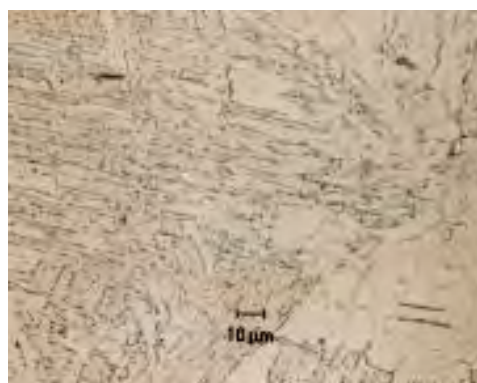


Obr. 11 Detail studeného spoja, vzorka 1B1
Fig. 11 Detail of cold joint, sample 1B1



Obr. 13 Studené spoje, vzorka 2 A
Fig. 13 Cold joints, sample 2A

Mikroštruktúra vo výrone bola tvorená acikulárnym feritom s rozdielnou veľkosťou feritických útvarov (obr. 14 a 15).

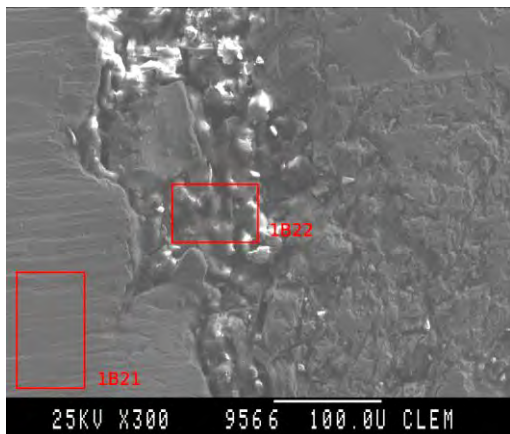


Obr. 14 Štruktúra vo výrone, vzorka 3A2
Fig. 14 Bleeder structure, sample 3A2

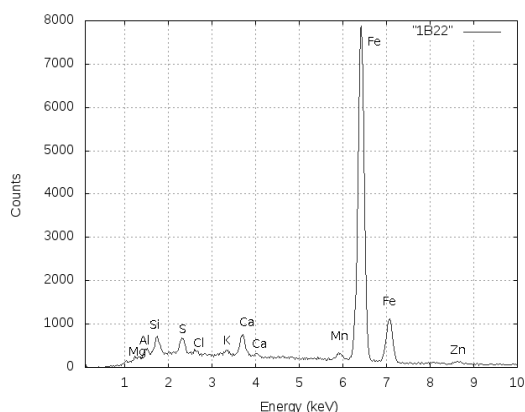


Obr. 15 Štruktúra vo výrone vzorka 3A2
Fig. 15 Bleeder structure, sample 3A2

Vo väčších vzdialenostiach od povrchu úzkej steny vznikla feritická štruktúra s drobnými časticami cementitu alebo štruktúra acikulárneho feritu. Vzorka 1B1 (obr.10); bola podrobená elektrónomikroskopickej analýze, pri ktorej bolo zistené, že v dutinách a trhlinách sa nachádza zmes skryštalizovaného kovu a liaceho prášku (obr. 16 – 19). EDX analýza potvrdila prítomnosť Fe, Mn, S, Si, Mg, Ca, Al, Na, K, čo sú prvky obsiahnuté v oceli a v liacom prášku.



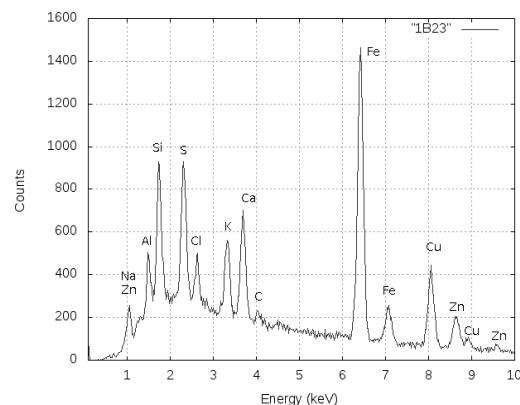
Obr. 16 REM z oblasti dutiny, vzorka 1B1
Fig. 16 SEM of the cavity area, sample 1B1



Obr. 17 EDX spektrum z oblasti dutiny, vzorka 1B1
Fig. 17 EDX spectrum of the cavity area, sample 1B1



Obr. 18 REM z oblasti trhliny, vzorka 1B1
Fig. 18 SEM of the crack area, sample 1B1



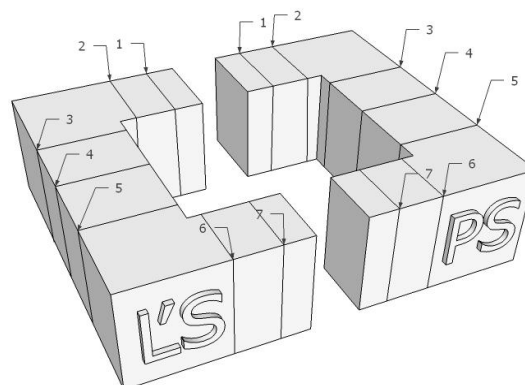
Obr. 19 EDX spektrum z oblasti trhliny, vzorka 1B1
Fig. 19 EDX spectrum of the crack area, sample 1B1

Analýza prievalovej bramy

Hrúbka povrchovej kôry na prievalovej brame bola hodnotená na vzorkách tvaru „U“ vyrezaných z oblasti úzkych stien ľavej strany (LS) a pravej strany (PS) zliatku z kryštalizátora. Celkom bolo analyzovaných 16 vzoriek (obr. 20). Miesta merania hrúbky kôry sú vyznačené na obr. 21.



Obr. 20 Rezy úzkych stien zliatku z kryštalizátora
Fig. 20 Cut-outs from shell of the breakout



Obr. 21 Miesta meraní hrúbky povrchovej kôry
Fig. 21 Layouts of the thickness measurements of shell surface

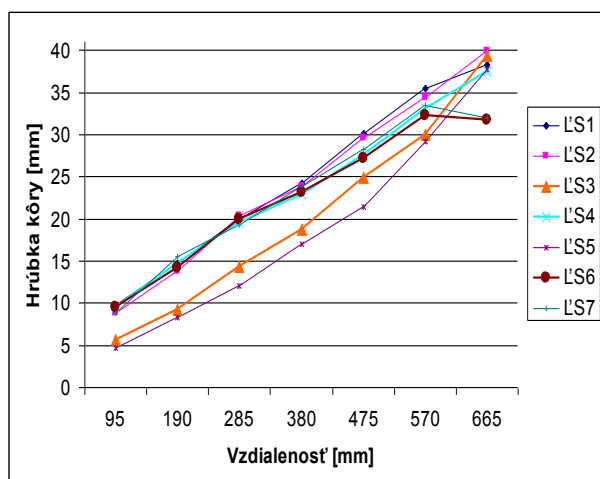
Výsledky meraní hrúbky povrchovej kôry sú zhrnuté v tab. 2 a 3 a na obr. 22 pre ĽS a obr. 23 pre PS.

Tab. 2 Výsledky merania hrúbky povrchovej kôry na ĽS
Tab. 2 Results of the thickness measurements of breakout shell on left side

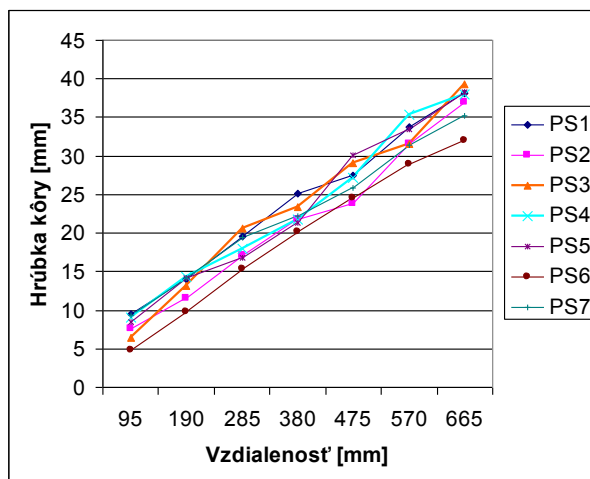
ĽS - miesto merania [mm]									
č.	1	2	3	4	5	6	7	Δh	[%]
1	9,7	8,7	5,6	9,5	4,6	9,4	8,8	5,0	52
2	14,7	13,7	9,2	14,6	8,2	14,5	15,5	7,2	46,7
3	19,9	20,3	14,3	19,6	12,0	19,9	19,2	8,3	40,8
4	24,3	23,8	18,7	22,8	17,2	23,2	23,8	7,3	30,0
5	30,1	29,6	24,9	27,6	21,4	27,2	28,2	8,6	28,8
6	35,4	34,4	29,9	33,1	29,2	32,2	33,4	6,2	17,5
7	38,3	39,9	39,3	37,5	37,8	31,8	31,9	8,1	20,3

Tab. 3 Výsledky merania hrúbky povrchovej kôry na PS
Tab. 3 Results of the thickness measurements of breakout shell on the right side

PS - miesto merania [mm]									
č.	1	2	3	4	5	6	7	Δh	[%]
1	9,4	7,6	6,4	9,0	8,5	4,8	9,4	4,6	49,0
2	13,9	11,5	13,1	14,3	14,1	9,7	14,1	4,6	32,3
3	19,6	17,1	20,6	18,0	16,8	15,3	19,3	5,2	25,4
4	25,1	21,8	23,4	21,7	21,2	20,2	22,1	4,9	19,5
5	27,5	23,7	29,0	27,2	30,0	24,5	25,8	6,2	20,7
6	33,7	31,5	31,5	35,3	33,4	29	31,4	6,3	17,8
7	38,0	37,0	39,3	37,9	38,2	32	35,1	7,3	18,5



Obr. 22 Priebeh rastu povrchovej kôry na ĽS
Fig. 22 Process of the solid shell growth on the left side (LS)



Obr. 23 Priebeh rastu povrchovej kôry na PS
Fig. 23 Process of the solid shell growth on the right side (PS)

Priečne rezy ľavej strany vzorky ĽS3 a pravej strany vzorky PS3 sú uvedené na obr. 24 a rezy vzoriek ĽS6 a PS6 sú uvedené na obr. 25.



Obr. 24 Priečne rezy vzoriek ĽS3 a PS3
Fig. 24 Cross sections of the samples LS3 and PS3

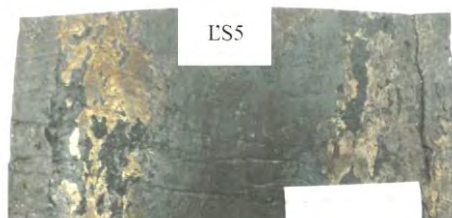


Obr. 25 Priečne rezy vzoriek ĽS6 a PS6
Fig. 25 Cross sections of the samples LS6 and PS6

Z dokumentovaných výsledkov vyplýva:

- hrúbka povrchovej kôry na ĽS a PS narastá podľa lineárnej závislosti, pričom v miestach 3 a 5 na ĽS (v rohoch na úzkej stene) sa narastanie hrúbky kôry oneskoruje,
- najväčšie rozdiely v hrúbke povrchovej kôry sú na začiatku tuhnutia (cca 50 %), ktoré sa postupne znižujú na cca. 20 %, pričom tieto rozdiely sa na ĽS znižujú podstatne pomalšie ako na PS,
- rozdiely v hrúbkach povrchovej kôry sú na PS podstatne menšie ako na ĽS,
- povrchová kôra na ĽS je vydutá – maximálne vydutie dosahuje 8 mm na vzorke ĽS3.

Rozdiely v tuhnutí kôry na LS a PS sa prejavujú aj na charaktere oscilačných vrások, pričom na LS je väčšie zvrásnenie. Na LS bolo taktiež pozorované zaliatie trosky do povrchovej kôry, a to práve v miestach 3 a 5, kde je najtenšia povrchová kôra (obr. 26).



Obr. 26 Zaliata troska v povrchovej kôre
Fig. 26 Slag film in the surface shell

Výrony pozorované na vzorkách z mikroprievalu a deformácie rohu úzkej steny sa vyskytujú aj na zliatku z kryštalizátora, a to na rovnakých miestach 3 na LS (obr. 27 a 28).



Obr. 27 Výron kovu na prievalovej brame, vzorka LS 3
Fig. 27 Shell tearing on the break-out slab, sample LS3



Obr. 28 Výron kovu na širokej stene, vzorka LS 6
Fig. 28 Shell tearing on a wide face, sample LS 6

Tieto skutočnosti potvrdzujú názorne priečne rezy rohov zliatku na obr. 29 a obr. 30.



Obr. 29 Priečný rez rohu zliatku, vzorka LS 3
Fig. 29 Cross-section of the corner from the breakout shell, sample LS 3



Obr. 30 Priečný rez rohu zliatku, vzorka LS 6
Fig. 30 Cross-section of the corner from the breakout shell, sample LS 6

Na vzorkách LS 3 a LS 6 bola robená aj mikroskopická analýza, z ktorej vyplynulo, že hranica medzi výronom a vnútornou časťou kôry je tvorená studeným spojom, ktorý smerom ku povrchu širokej steny sa rozširuje a vzniká makroskopická dutina.

Vo výronku na úzkej stene boli zistené mikrotrhliny kolmé na povrch. Na povrchu úzkej steny bola pozorovaná Widmannstättenova štruktúra. Štruktúra vo vnútorných častiach vzoriek je tvorená acikulárnym feritom. Výronok na úzkej stene vzorky LS6 zasahuje do vzdialenosti 15 mm od rohu a jeho najväčšia šírka dosahuje 2 mm. Prevládajúca mikroštruktúra zliatku je tvorená acikulárnym feritom.

Analýza výsledkov

Plynulé odlievanie ocele predstavuje zložitý multifunkčný systém, ktorého stabilná a nepretržitá bezporuchová prevádzka je zabezpečovaná nastavením a udržiavaním ZPO a parametrov odlievania v optimálnom režime. Prievaly pri plynulom odlievaní vznikajú väčšinou pri odchýlkach od rovnovážneho stavu odlievania v dôsledku kombinovaného pôsobenia fyzikálnych, metalurgických a technologických faktorov, niekedy sa môže vyskytnúť aj tzv. moment náhody.

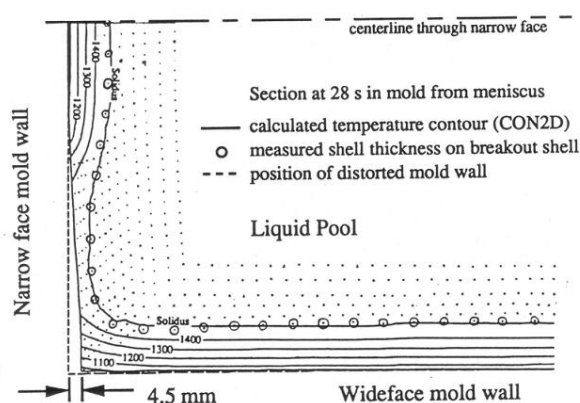
Z fyzikálnych a metalurgických faktorov sú najdôležitejšie [12]:

- teplota odlievanej ocele a veľkosť prehriatia,
- rýchlosť rastu povrchovej kôry a rovnomernosť jej hrúbky po obvode kryštalizátora,
- solidifikačný typ ocele a objemové zmeny pri tuhnutí,
- pevnostné a plastické vlastnosti odlievanej ocele za tepla,
- miestne a integrálne tepelné toky v stenách kryštalizátora,
- axiálne napätia v tuhnucej kôre vznikajúce v dôsledku trenia povrchov oscilujúceho kryštalizátora o povrchy predliatku,
- termické napätia v povrchovej kôre vznikajúce v dôsledku teplotného gradientu v smere hrúbky a pozdĺž osi predliatku,

- termické a axiálne ťahové napätia v povrchovej kôre vznikajúce v dôsledku jej zmršťovania a pôsobenia ferostatického tlaku, ťažnej a gravitačnej sily.

Z výsledkov analýzy vzoriek z mikroprievalu a prievalovej bramy vyplýva, že príčinou vzniku prievalu bola kombinácia viacerých faktorov. V prvom rade to bolo relatívne vysoké prehriatie, ktoré spolu so zmenami rýchlosti odlievania vytvorili podmienky pre nestabilné prúdenie ocele v kryštalizátore. Podstatne menšie rozdiely v hrúbkach povrchovej kôry na pravej strane zliatku v porovnaní s ľavou stranou (obr. 22 – 24) svedčia o tom, že ďalšou príčinou vzniku mikroprievalu a následne prievalu bolo necentrické liatie. K vzniku výronu a prievalu prispela pravdepodobne aj zmena šírky bramy z 920 mm na 915 mm. Všetky uvedené vplyvy mali za následok turbulenciu a rozkmitanie hladiny ocele v kryštalizátore, nerovnomerné narastanie hrúbky povrchovej kôry a jej vydutie. V rohoch kryštalizátora na ľavej strane sa vytvorila vzduchová medzera, ktorá umožnila výron kovu. Výron sa postupne zväčšoval, až vznikol pod kryštalizátorom mikroprieval (obr.9). Nasledujúcemu prievalu, nezabránilo ani zníženie rýchlosti odlievania. Uvedené procesy boli pravdepodobne podporované použitím nevhodného liaceho prášku, čo potvrdila EDX analýza trosky v trhlínach (obr.19) a zaliatie trosky v povrchovej kôre zliatku z kryštalizátora (obr. 26).

O rovnomernosti narastania hrúbky povrchovej kôry v kryštalizátore rozhodujú prvé etapy jej rastu blízko meniska. Kritickými miestami sú rohové oblasti na úzkych stenách, ktoré sú najproblematickejšie z hľadiska prúdenia ocele a rastu povrchovej kôry. Potvrdzujú to naše výsledky ako aj výsledky meraní a simulácie rohových depresii (obr. 31) [13].



Obr. 31 Porovnanie predpokladanej hrúbky kôry s nameranou hrúbkou v pričnom reze [13]

Fig. 31 Comparison of predicted and measured shell thickness in a transverse section.

Vzduchové medzery, ktoré sa najčastejšie tvoria na hrane medzi úzkymi a širokými plochami kryštalizátora predstavujú spolu s nálepami (stickers) najväčší problém pri odlievaní brám. Pre narastanie hrúbky povrchovej kôry v kryštalizátore má mimoriadny

význam aj mechanizmus tvorby oscilačných vrások [14, 15]. Podrobným štúdiom štruktúry oscilačných vrások bolo objavené že existujú tri typy oscilačných vrások a tzv. hákov A, B, C [16], z ktorých sú veľmi nežiaduce háky typu A, B, pretože môžu byť príčinou vzniku studených spojov alebo trhlín.

Prieval, ktorý bol analyzovaný, vznikol pri nestabilných podmienkach odlievania. Tieto etapy odlievania sú najrizikovejšie, a to aj z hľadiska vzniku povrchových defektov. Z praktických pozorovaní vyplýva, že pri zmenách rýchlosti odlievania, šírky bramy, hladiny ocele v kryštalizátore, heblovani apod. bude mať veľký vplyv použitá stratégia riadenia týchto parametrov. Takúto stratégiu si musí vytvoriť a optimalizovať každý výrobca ocele, aby účinne eliminoval negatívny vplyv nepriaznivých parametrov.

Záver

V práci bola urobená analýza príčin vzniku prievalov na bramovom ZPO. Súčasné inteligentné kryštalizátory, ktoré majú zabudované dômyselné protiprievalové systémy (PPS) znížili počet prievalov na minimum. Napriek tomu sa prievaly vyskytujú a predstavujú stálu hrozbu pre výrobcov ocele. Analyzovaný prieval, ktorému predchádzal mikroprieval, vznikol pri odlievaní nízkouhlíkovej ocele pri nestabilných podmienkach odlievania. Z výsledkov analýzy mikroprievalu a prievalu vyplynuli nasledovné závery:

- vznik prievalu bol vyvolaný zmenami rýchlosti odlievania a šírky bramy nesymetrickým liatím a relatívne vysokým prehriatím ocele, čo viedlo k nestabilnému prúdeniu ocele v kryštalizátore, turbulencii a rozkmitaniu hladiny a nerovnomernému narastaniu hrúbky povrchovej kôry.
- bezprostrednou príčinou mikroprievalu – výronu (bleeder), ktorý vznikol na tej istej strane ako prieval, bolo vydutie povrchovej kôry a vzduchová medzera, ktorá sa vytvorila v rohu kryštalizátora,
- na prievalovej brame boli namerané veľké rozdiely v hrúbke povrchovej kôry, ktoré dosahovali 17,5 až 52%,
- o rovnomernosti narastania hrúbky povrchovej kôry v kryštalizátore rozhodujú začiatky jej rastu blízko meniska. Kritickými miestami sú rohové oblasti na úzkych stenách.
- z hľadiska vzniku prievalov, mikroprievalov a povrchových trhlín nastávajú rizikové etapy nestabilného odlievania (počas zmeny rýchlosti odlievania, prestavovania šírky kryštalizátora atď.); počas nich je nutné postupovať a čo najplynulejšie, osobitne to platí pre zmeny rýchlosti odlievania.

Podakovanie

Práca vznikla vďaka podpore vedeckej grantovej agentúry Slovenskej republiky a grantového projektu VEGA č. 1/0387/11.

Literatúra

- [1] ZHANG, Y., DUDZIC, M. S. Industrial Application of Multivariate SPC to Continuous Caster Start-up Operations for Breakout Prevention. In: *Control Engineering Practice*, 14 (2006) 1357-1375
- [2] EMLING, W.H. Breakout Prevention, Chapter 19. *The AISE Steel Foundation*, Pittsburgh, PA
- [3] LEE, D. et al. Development of Healing Control Technology for Reducing Breakout in Thin Slab Casters. *Control Engineering Practice*, 17 (2009), pp. 3-13
- [4] SIEMENS VAI, Simetal Mold Expert, Breakout Prevention and Mold Monitoring, [online].Linz: Siemens VAI Metals Technologies GmbH, 2012, [2012-09-01]. [cit. 2014-04-17]. Dostupné na internete: <<http://www.industry.siemens.com/datapool/industry/industrysolutions/metals/simetal/en/SIMETAL-Mold-Expert-en.pdf>>
- [5] THOMAS, B. G. On-line Detection of Quality Problems in Continuous Casting of Steel. In: *Materials Science & Technology Symposium*, Chicago: 2003, s. 29-45
- [6] MIŠIČKO, R. *Štruktúra a defekty ocelových kontioldiatkov*. tlač Emilena, 2007, Košice, 103 s. ISBN 978-80-8073-722-1
- [7] DUDEK, R., NOVÁK, P. Breakout Prediction System. In: *Sborník Vědeckých prací VŠB – TU Ostrava*, Ostrava: 2006, roč. LII, č. 1, řada strojní, článek č. 1494
- [8] PYSZKO, R., CUDZIK, L. Vlivy technologických parametrů odlévání na tření v krystalizátoru ZPO. In: *23. ročník mezinárodní konference metalurgie a materiálů METAL 2014*, Brno, 2014, s. 7
- [9] SMS Siemag group, MMS Plus Mold Monitoring System, [online]. Hilchenbach: SMS Siemag AG, [2012-09-01]. [cit. 2014-02-11]. Dostupné na internete: <http://www.sms-siemag.com/download/A333E_MMS_plus_DS.pdf>
- [10] MUGWAGWA, L., NYANGA, L., MHLANGA, S. Neural Network Breakout Prediction Model for Continuous Casting. In: *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, Vol. 2, Issue 2, 2012, pp. 380-383. ISSN: 2249 – 8958
- [11] KAKALEJČÍK, Z. *Štúdium vzniku prievalov na ZPO* [Diplomová práca] 2014, TU v Košiciach, Hutnícka fakulta.
- [12] MIŠIČKO, R. Physical – metallurgical fundamental concept of cracking of continuous cast products. *Acta Metallurgica Slovaca*, 14 (2008), 2, 281-285
- [13] THOMAS, B. G. et al. Simulation of longitudinal off-corner depressions in continuous cast steel slabs. *Iron and Steel Society*, Warrendale, PA, 23, (1996) 4, pp. 57-70
- [14] SENGUPTA et al. A new mechanism of Hook Formation during Continuous Casting of Ultra Low Carbon Steel – Slabs. *Metallurgical and Materials Trans.*, 37 A, (2006) 5, pp. 1597-1611
- [15] THOMAS, B. G. et al. Mechanism of Hook and Oscillation Mark Formation in Ultra Low Carbon Steel. In: *Second BauSteel Bienial Conference*, 25 – 26. 2006, Shanghai, 1 (2006), pp. 112-117
- [16] EMI, T. Surface defects on continuously cast strands. *AISI Steel Foundation*, Pittsburgh, PA, 2003

Půl století tradice v oblasti průmyslu a energetiky

BASALT PRAGUE, s.r.o.

Povrchové uhelné doly

- Projektování a inženýring při stavbě
- Rekonstrukce, opravy strojů a zařízení pro povrchové dobývání
- Transport a úpravu surovin
- Dodávky náhradních dílů
- Provádění oprav
- Poskytování technické pomoci

Doprava abrazivních materiálů

Patentovaná řešení

- Chlazení zapouzdřených vodičů
JE Temelín - Blok I a Blok II, 2 x 1000MW
- Čtvercové oblouky
Dalkia Karviná TČA - Kotle K1, K2 a K3,
Vápenka Vitošov...
- Zařízení k zamezení přenosu sil a vibrací
Teplárna Malešice, ELE Ledvice, ELE Mělník

Kontakt: Basalt Prague, s.r.o., Petrská 1131/2, 110
00 Praha 1, Česká Republika, info@pragbasalt.com
+420 777 089 654

www.pragbasalt.com

Výzkum svařitelnosti bezešvých trubek z vybraných typů ocelí pro energetiku

Development of Weldability of Seamless Tubes Made of Selected Types of Steels for Power Engineering

Ing. Petr Unucka, Ph.D.¹, Ing. Magdalena Šmátralová, Ph.D.¹, Ing. Rostislav Turoň²

¹MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Pohraniční 693/31, 703 00 Ostrava-Vítkovice, Česká republika

²TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Průmyslová 1000, 739 61 Třinec-Staré Město, Česká republika

Nároky odběratelů a změny požadavků trhu se musí nutně odrážet ve změně zaměření výrobců daného produktu. U bezešvých trubek jsou zajímavé aplikace energetických zařízení. Tyto trubky jsou charakteristické vysoce jakostním sortimentem ocelí v oblasti nízko a vysokolegovaných ocelí. Jejich aplikace vyžaduje odolnost proti korozi, ale také dostatečnou creepovou odolnost při konkrétních pracovních teplotách a také svařitelnost, jako základní technologickou vlastnost umožňující jejich zařazení do svařovaných konstrukčních celků. Pro pochopení návaznosti mezi problematikou výroby trubky a jejím svařováním je nutno mít nadefinovanou technologii svařování včetně typu přídavného materiálu, metod svařování, úpravy svarových spojů a také tepelné zpracování po svařování vzhledem k teplotně indukovaným změnám v místě spojů (svarů).

Klíčová slova: bezešvé trubky, tepelné zpracování, svařování, oceli pro energetiku.

The paper is focused on the problem of welded joints in seamless pipes for equipment for power engineering produced in the steelworks TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY a.s. (TŽ a.s.). Development of production of seamless tubes for power industry takes place in the TŽ a.s. for many years in cooperation with the MATERIAL AND METALLURGICAL RESEARCH Ltd. and VŠB - Technical University of Ostrava. In earlier years, this research focused on the issue of heating, deformation behaviour and process parameters of the current technology. On the basis of literary analysis of the issues related with welding of steels for power engineering heterogeneous welded joints were selected for experimental works focused on the technological processes of welded joints of pipes and on their heat treatment.

For energy steels for power engineering were selected welded joints of steels 16Mo3 and 14MoV6, P91 and P92 and 14MoV6 were selected. Based on the results of testing of the welded joints of 14MoV6 + 16Mo3 and P91 + P92 they were found satisfactory and their realisation was approved on the basis of the inspection certificate. Joining of the steels of 15NiCuMoNb + P92 been was not realized made, because these two types of steels are not suitable for the realization of the weld joint.

Key words: seamless tubes, steels for power engineering, heat treatment

Vývoj v oblasti výroby trubek pro energetiku ve Válcovně trubek TŽ a.s.

Nároky odběratelů a změny požadavků trhu se musí nutně odrážet ve změně zaměření výrobců daného produktu. Pro bezešvé trubky jsou zajímavými oblastmi aplikace v energetických zařízeních. Tyto trubky jsou charakteristické vysoce jakostním sortimentem ocelí v oblasti nízko a vysokolegovaných ocelí. Jejich aplikace vyžaduje odolnost proti korozi, ale také dostatečnou creepovou odolnost při konkrétních pracovních teplotách. Modifikované žarupevné oceli 9 – 12 % Cr jsou náročné především pro jejich zpracování tradičními technologiemi tváření za tepla či za studena. Vzhledem k vysokému stupni legování těchto ocelí je již samotná problematika ohřevu složitější, včetně jejich deformačního chování a tepelného zpracování. Vzhledem k tomu, že vyrobené trubky při aplikacích musí být ještě spojeny do konstrukčních celků, a to svařováním, je nutno tuto technologii spojování také zmapovat s ohledem na teplotně indukované změny

v místě svarových spojů. Třinecké železářny a. s. ve spolupráci s MATERIÁLOVÝM A METALURGICKÝM VÝZKUMEM s.r.o a VŠB-TU Ostrava se již několik let podílejí na výzkumu v oblasti výroby trubek určených pro energetiku [1-5]. Typickými představiteli ocelí pro USC (Ultra Super Critical) kotle, tj. kotle pro nadkritické parametry elektráren, jsou tzv. 9% Cr modifikované oceli s označením P91 a P92. Na druhé straně stojí „energetické“ oceli používané pro oblast vedení médií a podpůrných konstrukčních celků v energetice, např. 16Mo3, 15NiCuMoNb5-6-4 a také mikrolegované oceli P355.

Proces výroby bezešvých trubek za tepla lze zjednodušeně rozdělit zpravidla do tří na sebe navazujících etap: (1) vysokoteplotní ohřev vsázky, děrování a následná elongace s doválcováním za tepla, (2) ohřev bezešvé trubky na teplotu kalibrace, která je shodná s teplotou normalizace pro nízkouhlíkové a středněuhlíkové oceli (probíhající v krokových nebo průběžných tunelových pecích) a poslední (3) kalibrace

trubek s malou povrchovou deformací a volným nebo zrychleným ochlazováním. Následnou operací pak podle typu oceli může být tepelné zpracování. Z tohoto vyplývá, že znalost vztahů mezi deformačním chováním, mikrostrukturou, fázovým složením a ostatními parametry procesu tváření ocelí umožňuje lépe reagovat na odstranění případných výrobních problémů [3]. Prioritou je vyválcovat trubku, která nevykazuje vady především na vnitřním povrchu a která je téměř homogenní z pohledu mikrostrukturního, s jemnozrnnou strukturou a s co možná nejmenším výskytem nepříznivých fází, např. δ -feritu u žárovevých ocelí typu P91. Tyto fáze spolu s množstvím přísadových prvků mají zásadní vliv nejen na krátkodobé mechanické vlastnosti materiálu (R_e , R_m , KV), ale především na tvorbu nežádoucích fází, způsobujících změny ve struktuře oceli vyvolané tepelně aktivovanými procesy materiálu během creepové expozice a které mohou vést k degradaci a ztrátě soudržnosti materiálu [1]. Takto vyrobené trubky jsou používány v konstrukčních celcích, které vyžadují spojování jednotlivých dílů, a to velmi často nerozebíratelným způsobem – svarovým spojem.

Svarové spoje v energetice

Svarové spoje jsou prakticky vždy kritickým místem každé svařené komponenty zařízení v energetice, neboť v průběhu svařování dochází k ovlivnění a změnám vlastností základního materiálu přiléhajícího (tepelně ovlivněné oblasti - TOO) ke svarovému kovu. Samotný svarový kov rovněž může vykazovat odlišné vlastnosti např. vlivem lící struktury, odlišného chemického složení od základního materiálu, popř. mechanických vlastností. Ještě složitější situace pak nastává u svarových spojů tvořených různými jakostmi základních materiálů (tj. u heterogenních svarových spojů). Zde je nutné brát v úvahu rozdílné chemické složení svařovaných materiálů, rozdílné mikrostruktury, rozdílné mechanické vlastnosti s odlišnými režimy tepelného zpracování po svaření a možnost difuze proti koncentračnímu spádu Cr. Pro návrhy heterogenního svarového spoje obecně podle [6] platí:

- přídavný materiál se volí podle oceli méně legovaný (R_{mT} svarového kovu),
- teplota předehřevu se volí podle výše legované oceli,
- teplota interpass se volí podle výše legované oceli,
- režim tepelného zpracování po svaření autor doporučuje teploty podle tab. 1,
- nejkratší doba prodlevy na teplotě žhání podle normy ČSN EN 12 952-5 je 2,5 min. na 1 mm tloušťky popouštěného materiálu, ale podle praktických zkušeností 4 min. na mm tloušťky,
- rychlost ohřevu a rychlost ochlazování na teplotu a z teploty žhání po svaření se volí podle výše legované oceli.

Existují však kombinace základních materiálů pro heterogenní svarové spoje, např. mezi uhlíkovými žárovevými oceli a nízkolegovanou žárovevnu ocelí 14MoV6-3 (15 128), které jsou z pohledu teploty

požadovaného tepelného zpracování po svaření zcela odlišné a neměly by být používány. Pokud je to tedy možné, pak se svarové spoje heterogenních svarů řeší pomocí přechodových kusů v dílenských podmínkách a montážní svary se provádějí pouze jako homogenní svarové spoje a tepelné zpracování po svaření, pokud lze, jako kompromis parametrů tepelného zpracování obou použitých ocelí heterogenního svarového spoje. Před zahájením výroby je pak ještě doporučováno odzkoušet krátkodobé a dlouhodobé vlastnosti svarových spojů (např. creep, korozní vlastnosti atp.).

Tepelné zpracování CrMo ocelí a svarových spojů

Pro dosažení optimálních mechanických a materiálových vlastností základního materiálu CrMo žárovevých ocelí je tepelné zpracování základních materiálů nezbytné a poměrně složité. V závislosti na chemickém složení oceli musí být normalizace, kalení a žhání při různých teplotách po několik hodin s řízenou ochlazovací rychlostí provedeny striktně podle předepsaných postupů, které respektují požadavky na výrobu a zpracování dané jakosti. Totéž platí pro svarové spoje, kde se s rostoucím legováním ocelí stává tepelné zpracování po svařování (PWHT – Post Weld Heat Treatment)) ještě daleko složitější. Jestliže při PWHT je teplota tepelného zpracování základního materiálu příliš vysoká a výdrž na teplotě příliš dlouhá, precipitáty se mohou ve struktuře opět rozpustit, což ve výsledku vede ke snížení mechanických vlastností základního materiálu. Pak např. u oceli P91 z uvedeného důvodu nesmí být překročena maximální teplota 760 °C s předepsanou dobou výdrže. Parametry tepelného zpracování po svaření pro různé jakosti oceli jsou různé a rovněž jsou různé pro rozdílné tloušťky materiálu. Pro každou aplikaci tedy musí být stanoveno optimální PWHT.

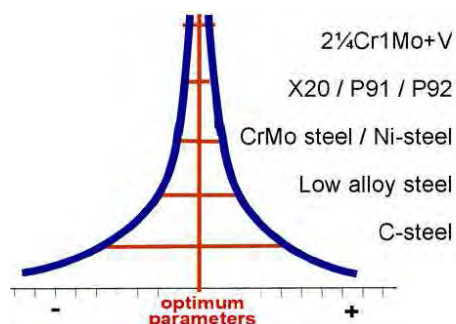
V tab. 1 jsou uvedena rozmezí teplot tepelného zpracování po svařování svarových spojů podobných nebo odlišných materiálů podle údajů uvedených v [6].

Tab.1 Teplotní rozmezí tepelného zpracování po svařování u svarových spojů [6]

Tab.1 Temperature range of heat treatment of weld joints after welding [6]

Typ oceli	Skupina ocelí	Teplotní rozmezí [°C]					
		1	2.1	5.1	5.2	6.1	6.4
15NiMoCuNb	2.1	550-600	550-620	600-620			
14MoV6-3	6.1			690-710	690-720	700-730	730-760
1Cr ¹ / ₂ Mo	5.1	600-630	600-620	620-680	660-700	680-700	730-760
2Cr ¹ / ₄ 1Mo	5.2	650-680		660-700	680-730	710-730	710-760
9Cr1Mo P91,P92	6.4				710-730 730-760	730-760	740-770
12Cr1MoV VM12-SHC	6.4				730-760 710-730	740-760	750-770

Obecně platí, že žárupevné CrMo oceli mají být svařovány s odpovídajícím přídavným materiálem, zvoleným tak, aby byl získán kvalitní a celistvý svarový spoj se podobnými mechanickými vlastnostmi jako základní materiál. Výhodné je, když základní a přídavný materiál mají také stejný koeficient tepelné roztažnosti, což zabráňuje nebo alespoň snižuje nebezpečí tepelné únavy při provozování. V tomto ohledu, tepelně ovlivněná oblast svarového spoje je nejvíce kritickou oblastí. V zásadě mohou být aplikovány všechny metody obloukového svařování (111, 141, 135, 12 a 114). V průběhu výroby svarových spojů je nanejvýš důležité, aby materiál byl dostatečně předehřátý, pokud je to požadováno, ale zároveň nedocházelo k přehřívání svařovaného materiálu, tedy aby byl striktně dodržován tepelný režim během svařování (teplota předehřevu, teplota interpass a PWHT). V průběhu posledních desetiletí byla vyvinuta široká škála přídavných materiálů pro svařování CrMo ocelí pro procesy 111, 141, 135, 12 a 114. V závislosti na úrovni legování ocelí a přídavných materiálů se podmínky pro výrobu svarových spojů mohou výrazně měnit a to z pohledu teploty předehřevu, teploty interpass, jakož i následných tepelných cyklů v průběhu PWHT. Výrobci tedy musí provést opatření vedoucí k zajištění požadovaných mechanických a materiálových vlastností základního materiálu, svarového kovu a tepelně ovlivněné oblasti svarového spoje. Poslední vývoj u ocelí jakostí P22V, P23, P24 a P92 ukazuje na nutnost podrobných a přesných výrobních postupů svařování s cílem udržení kontroly nad finálními vlastnostmi konečného produktu. Ačkoli tyto jakosti nejsou tak tolerantní k parametrům svařování jako základní CrMo oceli, je jejich svařitelnost uváděna jako podmíněná zaručená, tedy nutno dodržovat doporučená opatření při svařování. Pro ilustraci je na obr. 1 schématicky znázorněna šíře aplikovatelných parametrů svařování pro skupiny CrMo ocelí nutných pro zajištění kvalitních svarových spojů [7].



Obr. 1 Rozpětí parametrů svařování nutných pro zajištění kvalitních svarových spojů z CrMo ocelí [7]

Fig. 1 Range of welding parameters necessary to ensure the quality of welded joints of CrMo steel [7]

Pro CrMo (V) oceli je typická bainiticko/ martenzitická mikrostruktura, která reaguje velmi citlivě na tepelné ovlivnění během svařování a tepelného zpracování. Získaný svarový spoj ve stavu po svařování vyžaduje opatření, která zabrání vzniku praskání vlivem vodíku. Aplikované výrobní parametry a procedury, které zahrnují parametry svařování, ale i kvalitní svařovací zařízení a dostatečnou úroveň dovedností svářečů, pak

nabývají na významu s rostoucí pevností svařovaného materiálu. Proto je vhodné kontrolní mechanismy a postupy nastavit tak, aby zajistily striktní uplatňování přesných výrobních postupů a získání požadovaných parametrů. Pro dosažení kvalitních svarových spojů nesmí být opomíjena zejména kontrola následujících položek:

- výběr vhodného přídavného materiálu,
- správné tepelné zpracování základního materiálu před svařováním,
- teplota předehřevu a teplota interpass,
- správné svařovací parametry,
- u svarů správné kladení housenek,
- režim tepelného zpracování po svařování.

Ukázalo se, že velká část problémů při výrobě svarových spojů, které se objevily u CrMo ocelí, souvisely právě s nedodržením uvedených opatření a kontrol [7].

Pro zařízení v energetice, např. pro kotlová tělesa, byly až do nedávné doby do značné míry využívány nízkolegované uhlíkové oceli s vlastnostmi vhodnými pro práci při vyšších nebo vysokých teplotách, kde pro ochranu proti přímému styku s plamenem a působení agresivních plynů byla tělesa opatřena povlakem převážně z ohnivzdorných ocelí, ohnivzdorných šamotů nebo keramických ohnivzdorných materiálů. Dnes se pro použití v oblasti s nejvyššími teplotami častěji využívají vysokoteplotní austenitické oceli nebo slitiny s vysokým obsahem niklu, zatímco v jiných částech kotle jsou instalovány feritické nebo martenzitické oceli určené pro práci v dané vysoké teplotě. Je dobře známo, že ceny ocelí jsou jedním z nejdůležitějších vstupních parametrů pro výpočet ceny výroby energetického zařízení. Např. v roce 2011 se ceny ocelí pohybovaly na úrovni:

- feritické oceli 1,5 €/kg,
- martenzitické oceli pro provoz až do teploty 540 °C 3 €/kg,
- austenitické oceli pro provoz při teplotách 540 až 650 °C 10 - 25 €/kg,
- oceli na bázi niklu pro práci při teplotách nad 650 °C 50 - 60 €/kg, s tím, že ceny se mění.

Pak je zřejmé, že rozhodnutí pro nákladově efektivní výběr vysoce kvalitního, ale drahého základního materiálu není jednoduchý. Prakticky každé zařízení pro energetiku je navíc nutné svařovat a svařovací přídavný materiál je obvykle o 20 až 30 % dražší než základní materiál a s ohledem na zvláštní podmínky a osvědčení nutné při výrobě např. WPAR, svářeči/operátoři, zařízení pro tepelné zpracování, zařízení pro zpracování deformace, atd. cenu ještě navýší. Na tomto základě je výběr základních materiálů pro určité části kotle jedním z nejdůležitějších kroků ve fázi návrhu. Ve výrobní fázi je pak žádoucí respektovat precipitaci částic a podmínky svařování na vlastnosti základního materiálu. Rovněž tepelné zpracování materiálů během výroby zařízení představuje specifickou stále otevřenou dilematu dopadu některých parametrů tohoto tepelného

zpracování na konečné vlastnosti zpracovávaného materiálu [8].

Cílem práce bylo získat základní informace pro zajištění vhodných postupů svařování u vybraných problematických spojení materiálů pro energetická zařízení. Pro provedení heterogenních svarových spojů byly zvoleny bezešvé trubky z oceli 16Mo3, ČSN 15 128, P91 a P92, a to v kombinacích dle požadavků zákazníků. Pro provedení svarových spojů včetně žihání po svařování (PWHT), provedení NDT a vystavení WPQR a technické zprávy akreditovanou inspekční, certifikační a zkušební organizací byla zvolena firma Flash Steel Power, a.s. Jednalo se o následující svarová spojení bezešvých trubek:

- I. 16Mo3+15128
- II. P91+P92
- III. P92+15NiCuMoNb-5

Heterogenní svarový spoj 16Mo3+15128

Feriticko/bainitická ocel 16Mo3, materiálové číslo 1.5415, s maximální pracovní teplotou 530 °C je z pohledu svařování považována za bezproblémovou, neboť se jedná ocel skupiny 1.1 podle tab. 9.14.1-1 podle EN 13480-4 [9]. Nutnost předehřevu a PWHT (žihání po svaření) se odvíjí od svařované tloušťky svařence. Nízkolegovaná ocel jakosti 15128 - typ ½ Cr ½ Mo 0,3V, skupina 4, s pracovní teplotou max. 570 °C vyžaduje předehřev podle svařované tloušťky, $h \leq 40$ mm 200 až 250 °C a při $h \geq 40$ mm 250 až 350 °C [10]. U této jakosti je až na výjimky požadováno PWHT. Jako zahraniční ekvivalent této jakosti oceli se obvykle uvádí ocel 14MoV6 podle DIN s materiálovým číslem 1.7715 podle standardu DIN. V tab. 2 je uvedeno směrné chemické složení základních materiálů a v tab. 3 a 4 pak typické chemické složení svarových kovů podle údajů výrobců přídatných materiálů.

Pro heterogenní svarový spoj z oceli 16Mo3 a 15128 podle [13] lze doporučit režim PWHT s teplotami 660-710 °C a výdrží 30 min. na 10 mm tloušťky svařence. Při svařování zkušebních svarových spojů je vhodné použití metody 141, pro větší tloušťky v kofeni metodu 141 a pro výplň svaru metodu 111. Při svařování heterogenního svarového spoje se může volit mezi svarovým kovem, který poskytne vlastnosti níže nebo výše legovaného základního materiálu. Zákazníci často požadují provedení svarového spoje podle podmínek pro výše legovaný materiál. Od tohoto požadavku se pak odvíjí volba přídatných materiálů a tepelný režim v průběhu výroby svarového spoje. Pro provedení svarového spoje 16Mo3+15128 je možné použít svařovací materiál ESAB OK Tigrod 13.09, popř. Union I Mo (Bohler Udelhom), Phoenix Chromo 1, které jsou doporučovány pro ocel 15 128.

Tab. 2 Směrné chemické složení základních materiálů, hm. %

Tab. 2 Indicative chemical composition of basic materials, wt. %

	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Pracovní tepl. °C
16Mo3	0,12- 0,20	<0,35	0,40- 0,90	<0,30	0,25- 0,35	-	<460°C
15128	0,10- 0,18	0,15- 0,40	0,45- 0,70	0,50- 0,75	0,40- 0,60	0,22- 0,35	<570°C
14MoV6-3	0,10- 0,18	Max. 0,4	0,40 0,70	0,3- 0,6	0,50 0,70	0,22 0,28	

Tab. 3 Doporučené typické chemické složení matching^{a)} svarových kovů při použití 111 a doporučené PWHT pro jednotlivé základní materiály podle EN 1599/1600 [11]

Tab. 3 Recommended typical chemical composition of the matching weld metals using the 111 (manual arc welding) and recommended PWHT for each of the basic materials according to EN 1599/1600 [11]

Zákl. mat.	přídatný mat.	C	Si	Mn	Cr	Mo	PWHT [°C/hod.]
16Mo3	E Mo B 42	0,08	0,30	1,20	-	0,45	620/1 ^{b,c)}
15 128	-	0,10	0,7	0,4	0,5	0,50	680-720 ^{c)}
	E CrMo I-B 42	0,08	0,3	0,9	1,00	0,5	700-730/2/ vzd. ^{d)}

^{a)} matching weld metal-svarový kov je chemickým složením blízký základnímu materiálu, zároveň úroveň meze kluzu svarového kovu se blíží mezi kluzu základního materiálu.

^{b)} výdrž na teplotě PWHT se stanovuje v závislosti na tloušťce stěny.

^{c)} podle [12]

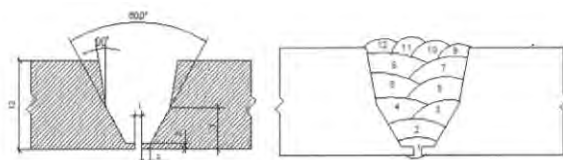
^{d)} podle [10]

Tab. 4 Doporučené typické chemické složení svarového kovu při použití metody 141 a doporučené PWHT pro jednotlivé základní materiály podle EN 1599/1600 [11]

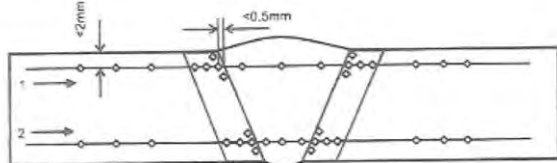
Tab. 4 Recommended typical chemical composition of the weld metal using the GTAW (141) and recommended PWHT for each of the basic materials according to EN 1599/1600 [11]

Zákl. mat.	Přídatný mat.	C	Si	Mn	Cr	Mo
14MoV6-3	3Cr0,5Mo03V	0,09	0,22	0,65	9,0	1,1
	PWHT [°C/hod.]	Ni	Nb	V	W	N
	740-750/>1	0,80	0,5	0,20	-	0,04

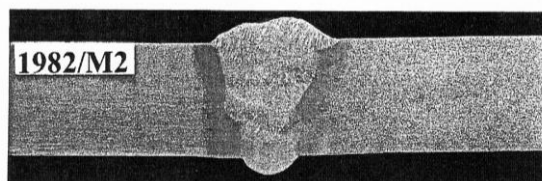
V rámci experimentálního ověření byl realizován spoj pro dvě trubky $\varnothing$ 273 mm a tloušťky stěny 12 mm. Po provedení svaru metodou TIG- první dvě housenky a zbývající pak ručním obloukovým svařováním, jak znázorňuje obr. 2., následovalo tepelné zpracování po svařování žiháním na teplotě 710 °C/2 hod. a byla změřena tvrdost ve svarovém spoji v souladu s EN 1043-1 (obr. 3). Hodnoty tvrdosti dle požadavku EN ISO 15614-1 jsou vyhovující. Svarový spoj byl podroben těmto nedestruktivním kontrolám: vizuální zkouška EN ISO 17637, EN ISO 5817 jakosti B, zkouška kapilární podle EN 571-1, EN ISO 23277 stupeň přípustnosti 2x, zkouška prozářením podle EN 1435 B, EN 12517-1 stupeň přípustnosti 1. Všechny zkoušky vykázaly 100% vyhovující výsledky. Dále byly vyhodnoceny mechanické vlastnosti, a to zkouška lámavosti EN ISO 5173, EN ISO 15614-1 (průměr ohýbacího trnu 40 mm, vzdálenost podpěr 79 mm, úhel 180 °) bez trhlin - vyhovující, tahová zkouška dle EN ISO 6892-1 oceli 16Mo3 mimo svar $R_m = 571$ MPa, což je podle EN ISO 15614-1 vyhovující a pro 16Mo3 KV = 230 J, pro 15128 KV = 209 J a ve svarovém spoji KV = 159 J, což je podle EN ISO 15614-1 nevyhovující [14].



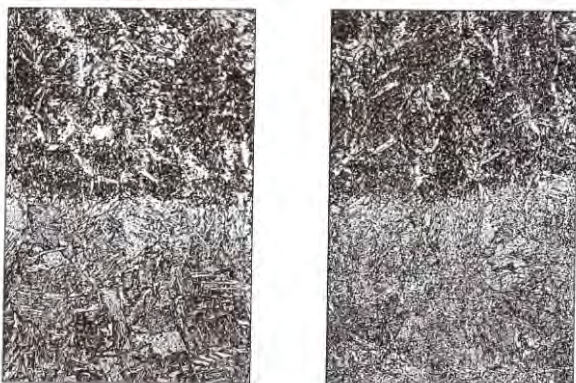
Obr. 2 Schéma vyhotovení svaru oceli 15 128 a 16Mo3
Fig. 2 Diagram of execution of weld of the steels 15 128 and 16Mo3



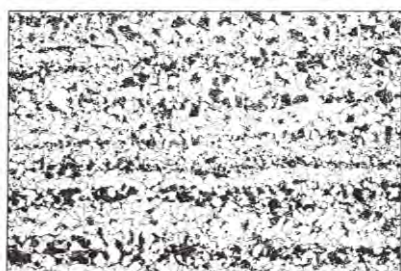
Obr. 3 Průběh tvrdosti ve svaru oceli 15 128 a 16Mo3
Fig. 3 Course of hardness in the weld of the steels 15 128 and 16Mo3



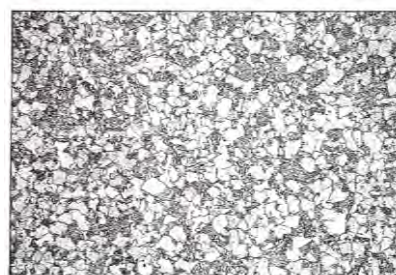
Obr. 4 Makrostruktura svarového spoje po TZ 710°C/2 hod.
Fig. 4 Macrostructure of the weld after heat treatment 710°C/2 hours.



Obr. 5 a) a b) Mikrostruktura linií ztavení I a II, zvětš. 200x
Fig. 5 a) and b) Microstructure of the boundaries of the weld, magnification 200x



a) 16Mo3



b) 15 128

Obr. 6 a) a b) Mikrostruktura základního materiálu I a II, zvětš. 200x
Fig. 6 a) and b) Microstructure of the base materials I and II, magnification 200x

Heterogenní svarový spoj P91+P92

Oceli P91 a P92 patří do skupiny modifikovaných chromových žárupevných ocelí (9 – 12 % Cr). Vysoký obsah chromu a přítomnost dalších legujících prvků v těchto ocelích způsobuje, že v ARA diagramech jsou posunuty křivky rozpadu austenitu k dlouhým časům, a proto pak v širokém rozmezí ochlazovacích rychlostí vzniká martenzit. Ocel P91, materiálové číslo 1.4903, (ASTM A335 P91, X10CrMoVNb 9-1) je určena pro maximální pracovní teplotu 585 °C. Ocel P92, (ASTM A335 P92, X 10CrWMoVNb 9-2) je určena pro maximální pracovní teplotu 625 °C. Ocel je legovaná vanadem a niobem a má řízený obsah bóru a dusíku. V tab. 5 a 6 jsou uvedena směrná chemická složení základních materiálů a typická složení svarových kovů.

Tab. 5 Směrné chemické složení základních materiálů, hm%.

Tab. 5 Indicative chemical composition of basic materials, wt. %

	C	Cr	Mo	V	W	Nb	jiné	Pracovní tepl. °C
P91	0,08- 0,12	8,0- 9,5	0,85- 1,05	0,18- 0,25	-	0,06- 0,10	N0,030- 0,070	<585°C
P92	0,07- 0,13	8,5- 9,5	0,30- 0,60	0,15- 0,25	1,5- 2,0	0,04- 0,09	N0,030- 0,070 B0,001- 0,006	<625°C

Tab. 6 Doporučené typické chemické složení matching svarových kovů při použití ručního obloukového svařování (111) a doporučené PWHT pro jednotlivé základní materiály podle EN 1599/1600

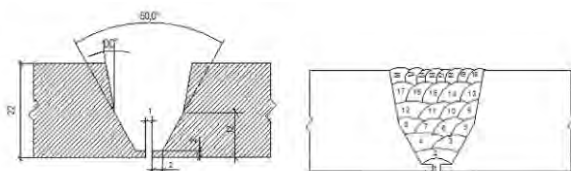
Tab. 6 Recommended typical chemical composition of the matching weld metal at use of manual arc welding (111) and recommended PWHT for each of the basic materials according to EN 1599/1600

Zákl. mat.	Typ přídatný mat.	C	Si	Mn	Cr	Mo
P91	E CrMo 9 B 42	0,090	0,22	0,65	9,00	1,10
P92	EZ CrMoWV9 0,5 2 B 42	0,098	0,23	0,66	9,23	0,53
	PWHT [°C/hod.]	Ni	Nb	V	W	N
	760/>2	0,80	0,500	0,20	-	0,04
	760/>2	0,66	0,047	0,20	1,7	0,06

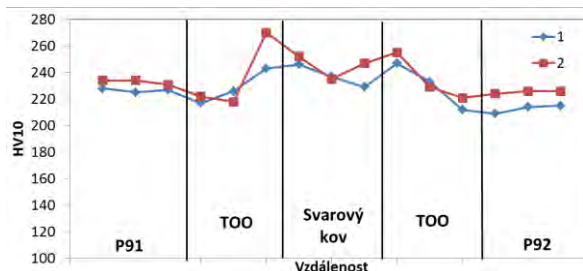
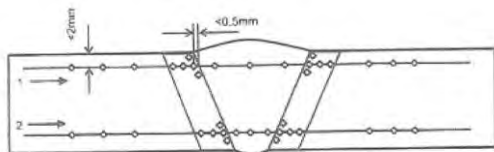
U oceli jakosti P91 a P92 je aplikace předehřevu a PWHT včetně striktní kontroly teploty interpass nezbytně nutná. V literatuře se pro tyto oceli uvádí teplota předehřevu 200 °C, ale za vhodnější výrobci považují teplotu 250 °C. Teplota interpass, (mezihausenková teplota) by měla být od 300 do 350

°C. Jako optimální teplota PWHT je uváděna teplota 760 °C. U těchto ocelí je nutné zdůraznit, že nevhodně zvolený nebo nedodržení vhodného tepelného režimu svařování vede k nedostatečné úrovni mechanických vlastností, ale zároveň k nevyhovujícím creepovým vlastnostem. Dále je procesem svařování nutno zabezpečit určité chemické složení svarového kovu, které zaručí potřebnou pevnost v tečení (creepu), tj. obsah C minimálně 0,08 %, V min. 0,18 %, Nb min. 0,04 % a Mn+Ni ≤ 1,5 %. Z výše uvedených důvodů výrobci pro tyto oceli speciálně vyvinuli přídavné materiály, např. Thermanit MTS 3 (141) Thermanit Chromo 9V, Thermanit Chromo T 9 I (111).

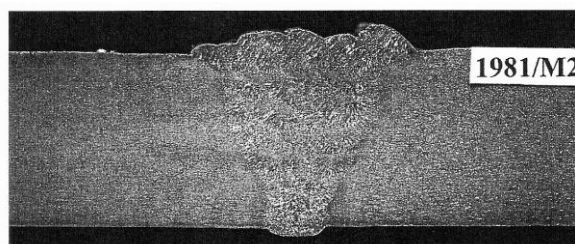
V rámci experimentálního ověření byl realizován spoj pro dvě trubky $\varnothing 219$ mm a tloušťky stěny 22 mm. Svarový spoj byl proveden metodou TIG – první dvě housenky a zbývající pak ručním obloukovým svařováním, jak ukazuje obr. 7, přičemž při svařování byl aplikován přehřev na teplotu 250 °C, teplota interpass byla max. 330 °C. Po svařování probíhalo chlazení rychlostí max. 100 °C/hod. a konečné tepelné zpracování po svařování žíháním na teplotě 760 °C/2 hod. s rychlostí ohřevu i ochlazování max. 100 °C/hod. Průběh tvrdosti podle EN 1043-1 přes svarový spoj je uveden na obr. 8. Hodnoty tvrdosti dle požadavku EN ISO 15614-1 jsou vyhovující. Svarový spoj byl podroben opět nedestruktivním kontrolám: vizuální zkouška EN ISO 17637, EN ISO 5817 jakosti B, zkouška kapilární podle EN 571-1, EN ISO 23277 stupeň přípustnosti 2x, zkouška prozářením podle EN 1435 B, EN 12517-1 stupeň přípustnosti 1, všechny zkoušky vykázaly 100% vyhovující výsledky. Dále byly vyhodnoceny mechanické vlastnosti, a to zkouška lánavosti EN ISO 5173, EN ISO 15614-1 (průměr ohýbacího trnu 40 mm, vzdálenost podpěr 79 mm, úhel 180 °) bez trhlin – vyhovující, tahová zkouška dle EN ISO 6892-1 pro ocel P91 mimo svar $R_m = 700$ MPa, což je podle EN ISO 15614-1 vyhovující a zkouška rázem v ohybu dle EN ISO 9016 pro P91 KV = 245 a 166 J, pro P92 KV = 109 a 219 J a ve svarovém spoji KV = 224 a 84 J, což je dle EN ISO 15614-1 nevyhovující [15].



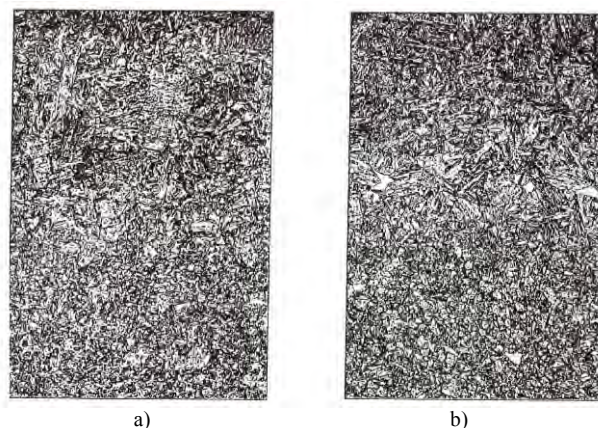
Obr. 7 Schéma vyhotovení svaru ocelí P91 a P92
Fig. 7 Diagram of execution of weld of the steels P91 and P92



Obr. 8 Průběh tvrdosti ve svaru ocelí P91 a P92
Fig. 8 Course of hardness in the weld of the steels P91 a P92



Obr. 9 Makrostruktura svarového spoje po TZ 760°C/2 hod.
Fig. 9 Macrostructure of the weld after heat treatment 760°C/2 hours



Obr. 10 a) a b) Mikrostruktura linií ztavení I a II, zvětš. 200x
Fig. 10 a) and b) Microstructure of the boundaries of the weld, magnification 200x

Heterogenní svarový spoj P92+15NiCuMoNb5

Nízkolegovaná žárupevná ocel 15NiCuMoNb5 (WB-36, materiál č. 1.6368 podle DIN) původně německé provenience je používána pro parní potrubí a kotle s maximální pracovní teplotou 545 °C. Tato jakost oceli je obzvláště citlivá na výběr svařovacího materiálu pro dosažení požadovaných pevnostních vlastností svarového spoje a základního materiálu. S ohledem na chemické složení oceli (obsah Cu) je nutno věnovat pozornost tepelnému režimu při výrobě svarových spojů, a předejít tak vzniku hlavně horkých trhlin ve svaru. V tab. 9 a 10 je uvedeno směrné chemické složení základních materiálů a typické složení jejich svarových kovů.

Tab. 9 Směrné chemické složení základních materiálů, hm%

Tab. 9 Indicative chemical composition of basic materials, wt. %

	C	Cr	Ni	Mo	V	W	Nb
15NiCuMoNb5	<0,12	-	1,0- 1,30	0,25- 0,50	-	-	0,015- 0,045
P92	0,07- 0,13	8,5- 9,5	- <0,40	0,30- 0,60	0,15- 0,25	1,5- 2,0	0,04- 0,09
	jiné			Pracovní tepl.°C			
	Cu 0,50-0,80			<545°C			
	N0,030-0,070			<625°C			
	B0,001-0,006						

Tab. 10 Doporučené typické chemické složení matching svarových kovů při použití ručního obloukového svařování (111) a doporučené PWHT pro jednotlivé základní materiály dle EN 1599/1600

Tab. 10 Recommended typical chemical composition of the matching weld metal at use of manual arc welding (111) and recommended PWHT for each of the basic materials according to EN 1599/1600

Zákl. mat.	Typ přídatného mat.	C	Si	Mn	Cr	Mo
15NiCuMoNb5	E 50 4 1 NiMo B 42 H5	0,06	0,30	1,25	0,20	0,40
P92	EZ CrMoWV9 0,5 2 B 42	0,098	0,23	0,66	9,23	0,53
PWHT [°C/hod.]	Ni	Nb	V	W	N	Cu
580/>2	1,0					0,08
760/>2	0,66	0,047	0,2	1,7	0,06	

Použití heterogenního spoje ocelí 15NiCuMoNb5 a P92 je však z pohledu technické praxe málo pravděpodobné, obvykle jsou totiž využívány v konstrukcích pro jiná média (trubky z 15NiCuMoNb5 pro potrubní systémy napájecí vody, trubky z P92 pro rozvod ostré páry). Navíc se jedná o materiály, které je nutné tepelně zpracovat po svařování, s tím, že doporučená rozmezí teplot žhánání jsou zcela odlišná (viz tab. 1). Pak je velmi pravděpodobné, že neexistuje kompromis pro provedení svarového spoje s dosažením požadovaných vlastností.

Závěr

K volbě a následné výrobě ocelí a svarových spojů pro energetický průmysl je nutné přistupovat maximálně komplexně se širokou znalostí materiálůvých charakteristik a chování zvolených jakostí ocelí tak, aby pak při výrobě svarových spojů použité základní materiály měly dostatečnou rezervu mechanických vlastností, neboť v průběhu tepelného zpracování svarových spojů změny vlastností v tepelně ovlivněné oblasti mohou vést k jejich poklesu a k degradaci specifických vlastností žárovevých materiálů.

Na základě provedení svarových spojů trubek z energetických ocelí vyráběných v TŽ a.s. a jejich komplexnímu hodnocení lze konstatovat, že pro heterogenní svarové spoje byly navrženy vhodné technologické postupy pro dosažení požadovaných vlastností svarových spojů. Svarový spoj ocelí 15NiCuMoNb + P92 nebyl realizován, neboť tyto dvě

jakosti ocelí vzhledem na svým materiálůvých charakteristikách nemohou spolu zaručit provedení kvalitního svarového spoje.

Tato práce vznikla při řešení projektu č. MPO ČR TIP FR-TI3/374 „Výzkum a vývoj progresivních legovaných materiálů při výrobě bezešvých trub vlcovaných za tepla pro oblast energetického strojírenství“.

Literatura

- [1] TUROŇ, R., HUCZALA, T., BOŘUTA, J., UNUCKA, P.: Výzkum napětově deformačního chování 9Cr ocelí s ohledem na strukturní změny během procesu výroby bezešvých trub při zavádění technologie tváření v podmínkách teplé válcovny Velký Mannesmann v TRINECKÝCH ŽELEZÁRNÁCH, a.s. *Hutnické listy*, roč. LXIV, 2011, č. 5, s. 26-32
- [2] UNUCKA, P., TUROŇ, R., ŠMÁTRALOVÁ, M., HUCZALA, T.: Využití oceli 15NiCuMo5-6-4 při výrobě bezešvých trubek. *Hutnické listy*, roč. LXVI, 2013, č. 1, s. 22-27
- [3] UNUCKA, P., SCHINDLER, I., TUROŇ, R., TUROŇOVÁ, P.: Výzkum technologie výroby bezešvých trubek pro energetiku. *Hutnické listy*, roč. LXVI, 2013, č. 4, s. 36-42
- [4] SCHINDLER, I. a kol.: Plastické vlastnosti martenzitické žárovevny oceli P92 za tepla. *Hutnické listy*, roč. LXVII, 2014, č. 2, s. 13-17
- [5] UNUCKA, P. a kol.: Stanovení optimálních technologických parametrů tepelného zpracování bezešvých trubek OCTG. *Hutnické listy*, roč. LXVII, 2014, č. 4, s. 51-57
- [6] KOUKAL, J.
.vuz.sk/public/media/0355/zs 2012 05 06.pdf
- [7] DESPOTOVIĆ, B. MARSENIĆ, T.: Some Aspects of Weldability of T/P 92 Steel. In: *Međunarodno znanstveno-stručno savjetovanje tehnologična primjena postupaka zavarivanja i zavarivanju srodnih tehnika u izradi zavarenih konstrukcija i proizvoda*, SlavonSKI Brod, 14. – 16. Studeni, 2007
- [8] KUBOŇ, Z.: „Vliv chemického složení a způsobu výroby na užitečné vlastnosti oceli 0.5Cr-0.5Mo-0.3V [Technická zpráva], Ostrava: Materiálový a metalurgický výzkum, s.r.o., 10/ 2007
- [9] EN 13480-4: 2002, Kovová průmyslová potrubí - Část 4: Výroba a montáž
- [10] ČSN 41 5128, Ocel 15 128, účinnost od 1986
- [11] DIN EN 1599/1600:1997-10
- [12] HRIVŇAK, I.: *Zváranie a zvariteľnosť materiálův*. STU v Bratislave, s. 345-351
- [13] ČSN EN 10 216-2 Bezešvé ocelové trubky pro tlakové nádoby a zařízení – Technické dodací podmínky, část 2: Trubky z nelegovaných a legovaných ocelí se zaručenými vlastnostmi při zvýšených teplotách, září 2003
- [14] MIKOLÁŠ, J.: *Vlastnosti svarového spoje oceli 16Mo3 s oceli 14MoV6-3 (15 128) po jeho tepelném zpracování* [Technická zpráva č. ČSÚ/11/02/2013/3]. Ostrava: Český svářečský ústav, 2013
- [15] MIKOLÁŠ, J.: *Vlastnosti svarového spoje oceli P91 s oceli P92 po jeho tepelném zpracování* [Technická zpráva č. ČSÚ/11/02/2013/2]. Ostrava: Český svářečský ústav, 2013

Zkouška korozní odolnosti řetězů pro rybí farmy

Test of Corrosion Resistance of Chains for Fish Farms

Ing. Lukáš Pindor, Ph.D.¹, Ing. Vojtěch Dudek², Ing. Stanislav Závodný³

¹ TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Průmyslová 1000, 739 61 Třinec-Staré Město, Česká republika

² Řetězárna a.s., Polská 48, 790 81 Česká Ves, Česká republika

³ VÚHŽ a.s., Laboratoř korozní, Dobrá 240, 739 51 Dobrá, Česká republika

V posledních letech se na rybích farmách v Norsku začaly objevovat potíže s kvalitou řetězů, které vedly v mnoha případech k finančním ztrátám z důvodu úniku chovaných ryb. Provedené studie zaměřily pozornost na problémy s korozní odolností žárově zinkovaných rybářských řetězů. V rámci experimentu navrženém a provedeném ve spolupráci Třinecké železářny, a. s. - Řetězárna a. s., která je také výrobcem rybářských řetězů, byla ověřována možnost nahrazení zinkové ochrany řetězu jinou povrchovou úpravou. Za tímto účelem byly provedeny korozní zkoušky v solné komoře na čtyřech skupinách řetězů lišících se úpravou povrchu. Po korozní zkoušce byly řetězy následně hodnoceny z hlediska výskytu korozního znehodnocení povrchu a v konečné fázi byly také v Řetězárně a. s. mechanicky testovány.

Klíčová slova: rybí farmy, rybářský řetěz, korozní odolnost, žárově zinkování

In recent years, the fish farms in Norway began to encounter problems with the quality of chains, which in many cases led to financial losses due to the escaping of farmed fish. The studies focused attention on problems with corrosion-resistance of galvanized fishing chains. In an experiment designed and conducted in collaboration between the Třinec metallurgical plant - TŽ, a.s. and the chain manufacturer - Řetězárna a.s. which is also producer of fishing chains, the possibility of replacing the zinc protection of chains with equally passive coating or paint was verified. For this purpose corrosion tests of four groups of chains with different finish surface in a salt spray chamber were performed. The chains were after the corrosion test -subsequently evaluated for evidence of corrosion products and they were also tested mechanically in the final stage.

The results of the experiment can be summarized as follows:

- 1. Tensile strength of the black chain without surface protection decreased due to corrosion test to the Class 6.5 and corrosion loss of approx. 120 microns was recorded. This decrease according to the literary sources could correspond to an immersion of the chain in the sea for one year.*
- 2. The chain, which was protected by a classic water-based paint, showed a loss of strength of approx. 30 MPa after the corrosion test, which was not great, but it suggested the inapplicability of this coating in corrosive environments.*
- 3. The chain with epoxy paint examined by visual inspection did not show any greater deterioration of physical properties after exposure to salt spray and it could be said that this protection against corrosion might be sufficient.*
- 4. The galvanized chain with a Zn layer with thickness of 200 micron was covered by waste products of Zn and 25% of the chain surface was covered with corrosion products of Fe after 504 hour exposure to salt spray. The strength of the chain was not affected by corrosion tests.*

Key words: fish farms, fishing chains, corrosion resistance, hot-dip galvanizing

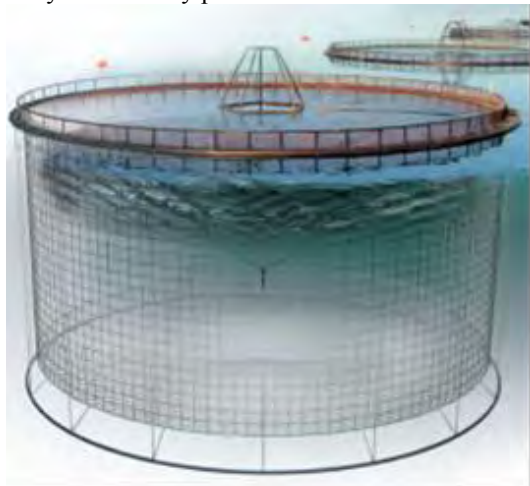
Norsko je po Číně druhým největším vývozcem ryb a mořských plodů na světě, přičemž hlavními odběrateli jsou EU, Rusko a východoasijské země. Vzhledem k tomu, že s nepravdělnou četností přicházejí zprávy od odborníků o tom, že populace toho či jiného druhu ryb zejména v Severním moři balancuje na hraně, není s podivem, že v Norsku roste podíl vyvážených ryb pocházejících z chovů, rybích farem.

Rybí farmy (obr. 1), umístěné v dobře chráněných fjordech, se skládají z klecí ohrazených a ukotvených pomocí řetězů (dále pak „rybářských řetězů“) na plovoucích pontonech. Chov ryb v těchto farmách je

velmi sofistikovaný a je prováděn podle vládní strategie pro ekologicky únosnou akvakulturu dle norského standardu NS 9415:2009 [1].

V posledních letech se však na rybích farmách začaly objevovat potíže s kvalitou řetězů, které vedly v mnoha případech k finančním ztrátám z důvodu úniku chovaných ryb. Jednalo se o porušení řetězů při zatížení, které bylo daleko nižší, než jaké by řetězy měly dle výrobců snést. Provedené studie (např. [2]) pak zaměřily pozornost na oblast korozní odolnosti těchto řetězů. Rybářské řetězy se používají totiž z důvodu požadavků na vyšší korozní odolnost žárově zinkované

a v mnoha případech bylo doloženo, že porušené články měly mechanicky poškozenou nebo nesouvislou vrstvu



Obr. 1 Ilustrační nákres rybích farem [2]
Fig. 1 Illustration drawing of fish farms [2]

zinku na povrchu (obr. 2), čímž se zvýšila pravděpodobnost pro vodíkem indukované praskání pod napětím [2].



Obr. 2 Korozi napadená vrstva zinkového povlaku na rybářském řetězu a lomová plocha jiného prasklého článku
Fig. 2 Layer of zinc coating on fishing chain attacked by corrosion and fracture area of other link of chain

Lze se však také domnívat, že další příčinou zkrácené životnosti těchto řetězů mohl být rozporuplný požadavek norského standardu NS 9415:2009 [1], aby dodávané řetězy byly po pozinkování ještě zkoušeny, tzn. podrobeny zkušební síle min. 62,5 % z meze pevnosti řetězu. Touto operací se však do řetězu vnáší veliké pnutí, což může mít za následek také větší náchylnost ke koroznímu praskání pod napětím.

Tyto skutečnosti ukázaly, že je tedy zapotřebí jednak upřesnit hlavně pevnostní požadavky na rybářské řetězy a dále pak ověřit dodržování správné technologie žárového zinkování.

Na základě všech těchto informací vznikla v kooperaci Trinecké železárny, a.s. – Řetězárna a.s., která je také výrobcem rybářských řetězů, idea o možnosti nahrazení zinkového povlaku určitým typem nátěru či povlaku, který bude stejně odolný proti korozi a mechanickému namáhání. Za tímto účelem byl poptán epoxidový nátěr SIKA EPITER TF 130, který dle dat výrobce splňoval

hlavní požadavky a cenově odpovídal žárovému zinkování.

Pro ověření korozní odolnosti byly pak připraveny 4 druhy vzorků rybářských řetězů 19 x 100, které se lišily různým stavem povrchu. Z technických, časových i finančních důvodů se pak korozní zkouška neodehrávala v mořském prostředí, nýbrž byla navržena a provedena zkouška v solné komoře ve VUHŽ a.s., Dobrá, která se měla mořskému prostředí maximálně přiblížit. V konečné fázi pak byla korozní odolnost řetězů hodnocena vizuálně na přítomnost korozních zplodin a také pomocí tahových zkoušek.

Příprava vzorků a metodika zkoušky

Pro zkoušky korozní odolnosti bylo v Řetězárně a.s. připraveno 8 kusů pětičlánekového řetězu 19 x 100 vyrobeného z oceli 27MnSi5 (ocel dle DIN 17115) a zušlechtěného na třídu 7 (tzn. jmenovité smluvní napětí na mezi pevnosti řetězu je 700 MPa). Vzorky řetězů byly rozděleny do čtyř skupin po dvou kusech a jednotlivé skupiny se pro další zkoušky lišily úpravou povrchu (obr. 3):

- Skupina č. 1** - povrch s epoxidovým nátěrem SIKA EPITER TF 130 (tloušťka vrstvy cca 100 μm) – vzorky č. 1
- Skupina č. 2** - povrch chráněn klasickou vodou ředitelnou nátěrovou hmotou (tloušťka vrstvy cca 50 μm) – vzorky č. 2
- Skupina č. 3** - řetěz žárově zinkovaný (tloušťka vrstvy cca 200 μm) – vzorky č. 3
- Skupina č. 4** - řetěz černý – po tepelném zpracování a bez úpravy povrchu – vzorky č. 4

Kromě skupiny č. 4 byly vzorky před úpravou povrchu mechanicky odokujeny.

Vždy po jednom vzorku z každé skupiny bylo následně podrobeno korozní zkoušce v neutrální solné mlze dle normy EN ISO 9227. Zkoušky probíhaly v solné komoře SKB 400 A-TR za následujících podmínek:

- doba expozice 504 hodin,
- koncentrace rozprašovaného roztoku NaCl (50 ± 5) g/l,
- zkušební teplota (35 ± 2) °C,
- průměrné množství nahromaděného solného roztoku 1,6 ml/(80 cm².h),
- průměrná hodnota pH nahromaděného solného roztoku 6,7,
- průměrná koncentrace NaCl v nahromaděném solném roztoku 47,9 g/l,
- vzorky uloženy horizontálně.

Po korozní zkoušce byly vzorky vizuálně hodnoceny dle normy ČSN EN ISO 4628-1, 2, 3 a v konečné fázi byly v Řetězárně, a.s. kalibrovány a podrobeny tahové zkoušce.

Výsledky

Hodnocení vzorků po ukončení korozního testu v neutrální solné mlze je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1 Výsledky hodnocení vzorků po ukončení expozice v solné komoře

Tab. 1 Results of the evaluation of samples after the end of exposure in the salt spray chamber

Č. vz.	Doba do prvního výskytu korozních produktů Fe	Stav po ukončení zkoušky
1	24 h (lokální výskyt Ri 1)	Bez výskytu puchýřů; koroze Ri3; lokální změny barevného odstínu nátěru
2	24 h (rovnoměrný výskyt Ri 4)	Intenzivní prokorodování nátěru (Ri > 5)
3	72 h (< 1%)	korozní zplodiny Zn povlaku + na cca 25% povrchu korozní zplodiny Fe substrátu
4	24 h (cca 50%)	na 100 % povrchu korozní zplodiny Fe

Pozn. Hodnocení koroze:

Ri 1 – plocha s výskytem rzi 0,05%,

Ri 3 – plocha s výskytem rzi 1%,

Ri 4 – plocha s výskytem rzi 8%,

Ri 5 – plocha s výskytem rzi 40 – 50%,



Obr. 3 Řetězy s různou úpravou povrchu (zleva č. 1, 2., 3., 4.)
Fig. 3 Chains with various surface treatments (from the left Nos.1, 2, 3, 4)

Výsledky shrnuté v tab. 1 ukázaly (vzorky po korozní zkoušce na obr. 4 až 7), že nejúčinnější ochranou z hlediska plošného výskytu korozních produktů Fe se za podmínek provedené zkoušky jeví epoxidový nátěr, přičemž výskyt korozního napadení u daného vzorku souvisel zejména s mechanickým poškozením nátěru. U vzorku se zinkovým povlakem (č. 3) bylo dosaženo také vcelku uspokojivé korozní odolnosti, když bylo rzi zasaženo cca 25 % povrchu. Výskyt koroze u tohoto vzorku byl však nerovnoměrný, což naznačuje možnost výskytu míst s různou hloubkou zinkové vrstvy, případně s její necelistvostí. U řetězu barveného klasickou vodou ředitelnou nátěrovou hmotou (č. 2) byla koroze detekována na 40 – 50 % plochy povrchu.

Největší napadení povrchu korozí bylo vcelku očekávaně sledováno na vzorku č. 4, a proto bylo dále



Obr. 4 Vzorek č. 1 po korozní zkoušce
Fig. 4 Sample No. 1 after corrosion test



Obr. 5 Vzorek č. 2 po korozní zkoušce
Fig. 5 Sample No. 2 after corrosion test



Obr. 6 Vzorek č. 3 po korozní zkoušce
Fig. 6 Sample No. 3 after corrosion test



Obr. 7 Vzorek č. 4 po korozní zkoušce
Fig. 7 Sample No. 4 after corrosion test

provedeno stanovení korozního úbytku, který činil 120 μm , potažmo 941 g/m^2 (včetně nespecifikované hmotnosti výchozí tenké vrstvy okují). Stanovený korozní úbytek u vzorku č. 4 vyjadřuje korozní rychlost pro dané prostředí kontinuálně rozprašované neutrální mlhy za dobu zkoušky. Vzhledem k nerovnoměrné hloubce korozního napadení byla orientačně stanovena lokální hloubka korozního průniku, která činila u tohoto vzorku max. 650 μm . Pro srovnání literatura [4] uvádí, že při použití povrchově nechráněných řetězů by se mělo počítat s korozním úbytkem 100 – 200 μm pro každý rok expozice v mořském prostředí.



Obr. 8 Tahová zkouška řetězu
Fig. 8 Tensile test of chain

V závěrečné fázi experimentu byly v Řetězárně a.s. z pohledu mechanických vlastností srovnávány vzorky po korozní zkoušce se vzorky, které koroznímu testu v solné mlze vystaveny nebyly, tedy druhá část vzorků s příslušnou úpravou povrchu. Před vlastní tahovou

zkouškou (obr. 8) byly všechny řetězy nejprve kalibrovány na rozměr, tzn. podrobeny zkušební síle min. 62,5 % z meze pevnosti.

Tahovou zkouškou byla hodnocena hlavně mez pevnosti a tažnost všech osmi vzorků řetězů. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Výsledky tahové zkoušky
Tab. 2 Results of tensile test

Označení skupiny	Vzorky nevystavené korozní zkoušce		Vzorky vystavené korozní zkoušce	
	Rm (MPa)	A (%)	Rm (MPa)	A (%)
1	639,2	13,68	654,3	13,61
2	668,7	12,31	639,0	12,76
3	675,9	12,73	660,2	13,95
4	747,5	20,25	654,8	13,83

Jak je patrné z výsledků dosažených na vzorcích, které koroznímu testu v solné mlze vystaveny nebyly, tak jakoukoliv úpravou povrchu článků řetězu dojde ke snížení pevnosti a tažnosti. Výsledky v tomto experimentu přinesly pokles meze pevnosti o 70 – 100 MPa a tažnosti až o 7 %. Tato skutečnost má své základy právě v kvalitě povrchu řetězů a lze se domnívat, že aplikací nátěrové hmoty či kovového povlaku na povrch článku řetězu se zvýší kluzkost daného povrchu, respektive se sníží tření na stykové ploše dvou sousedních článků, což má za následek přerozdělení koncentrace napětí v těchto stykových místech s negativním dopadem na pevnost řetězu. Je nezbytné ještě dodat, že toto snížení mechanických vlastností řetězu není způsobeno mechanickým odstraněním okují před aplikací povlaku na povrch. Pevnost a tažnost řetězu odokujením poklesne nevýznamně.

Z vyhodnocení vlivu expozice 504 hodin v solné mlze lze vidět, že u všech vzorků, vyjma vzorku s aplikovaným epoxidovým nátěrem (č. 1), došlo v porovnání s neexponovanými vzorky jen k minimálnímu poklesu meze pevnosti. Naměřené rozdíly v tažnosti jsou technicky nevýznamné. Největší snížení pevnosti a v tomto případě i tažnosti bylo zjištěno u vzorku č. 4, jehož nechráněný povrch byl korozním prostředím nejvíce napaden.

Větší rozdíly v mezi pevnosti však při vzájemném porovnání pozorovány nebyly a řetězy po korozní zkoušce odpovídaly třídě 6,5.

Závěr

V rámci orientačního ověření možnosti nahrazení zinkové ochrany rybářského řetězu jiným povlakem či

nátěrem byly provedeny korozní zkoušky v solné mlze. Výsledky získané na čtyřech skupinách řetězů 19 x 100, zušlechtěných na třídu 7 a lišících se úpravou povrchu, lze shrnout takto:

1. Řetěz černý, povrchově nechráněný se korozní zkouškou degradoval na třídu 6,5, přičemž byl zaznamenán průměrný korozní úbytek 120 μm . Tento úbytek by dle literatury [4] mohl odpovídat ročnímu expozici v mořské vodě.
2. Řetěz chráněný klasickou vodou ředitelnou nátěrovou hmotou vykazoval po korozní zkoušce ztrátu pevnosti cca 30 MPa, která sice není velká, ale naznačuje nepoužitelnost tohoto nátěru v korozním prostředí.
3. Řetěz s epoxidovým nátěrem nezaznamenal po expozici v solné mlze z hlediska vizuální kontroly či mechanických vlastností žádný větší úbytek a tato povrchová úprava by z hlediska korozní ochrany mohla být nadějná.
4. Řetěz zároveň zinkovaný s tloušťkou vrstvy Zn 200 μm byl po expozici 504 h. v solné mlze pokryt korozními zplodinami Zn a na 25 % povrchu i korozními zplodinami Fe. Pevnost řetězu korozní zkouškou ovlivněná nebyla.

Souhrnem lze říci, že epoxidová ochrana řetězu je z hlediska korozní odolnosti za podmínek provedené korozní zkoušky schopna konkurovat zinkovému povlaku. Rybářské řetězy však pracují v mořském prostředí pod dynamickým zatížením, což provedený experiment nesimuloval a tyto podmínky by musely být dále experimentálně ověřeny. Rovněž by musela být ověřena houževnatost epoxidové vrstvy při používání řetězu, tedy odolnost proti oděru, poněvadž epoxidový nátěr nezaručuje ochranu oceli v místech lokálního mechanického porušení tak, jako Zn povlak, který funguje jako obětovaná anoda (katodická ochrana).

Dosažené hodnoty také naznačily, že výrobce, který chce dodávat řetězy na rybí farmy, musí řetězy zušlechtovat na třídu 8 (tzn. jmenovité smluvní napětí na mezi pevnosti řetězu je 800 MPa), neboť povrchovou úpravou dochází ke snížení pevnosti na požadovanou třídu 7.

Literatura

- [1] <http://www.regjeringen.no/pages/15276849/asEinarKunstsetf.pdf>
- [2] DAHLE, L.A.: Hva har vi sett og hva har vi lært?, Havbruk 2010, Rømmingskommisjonen for akvakultur, 2010
- [3] DAHLE, K.O.: *The susceptibility of grade 70 anchor chain steel to HISC*. [Diplomová práce] Norwegian University of Science and Technology, 2011
- [4] http://www.eivasafex.no/havbruk/images/pdf/rkasnotat_kjetting_051010.pdf

Výroba vysokopevnostních šroubů tříd 10.9 a 12.9 ze značek ocelí 23MnB4 a 30MnB4

Production of High-strength Screws of the Classes 10.9 and 12.9 of Steel Grades 23MnB4 and 30MnB4

Ing. Martin Olszar¹

¹ TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Průmyslová 1000, 739 61 Třinec-Staré Město, Česká republika

Článek se zabývá výrobou vysokopevnostních šroubů třídy 10.9 a 12.9 podle ČSN EN ISO 898 – 1 ze značek ocelí 23MnB4 a 30MnB4. Tyto oceli jsou méně legované a tím levnější, než obvykle používané oceli, jako například 42CrMo4. Rovněž vykazují menší náchylnost k praskání během tváření za studena a lze je s úspěchem kalit do vody. Toto kalicí médium je výrazně levnější a ekologičtější než obvyklé kalení do oleje, při kterém během tepelného zpracování vznikají nebezpečné exhalace. Samotná výroba šroubů tvářením za studena z uvedených značek ocelí je efektivnější z důvodu nižší pevnosti a vyšší plasticity v porovnání s původně používanými značkami ocelí. Navržená změna vstupního materiálu a použitá technologie tepelného zpracování umožňují snížit náklady jak u výrobce oceli, tak i u výrobce šroubů, při zachování požadovaných finálních parametrů šroubů daných tříd. Z hlediska prokalitelnosti, požadované uvedenou normou, lze tyto značky používat pro výrobu vysokopevnostních šroubů pouze do průměru cca 24 mm, a to i při použití rychlého kalicího média, jako je například voda.

Klíčová slova: vysokopevnostní šrouby, kalení a popouštění

The basis of the presented procedure is production of high-strength screws of the classes 10.9 and 12.9 according to the ČSN EN ISO 898 – 1 from steel grades 23MnB4 and 30MnB4. These steels are less alloyed and thus cheaper, then commonly used steels like 42CrMo4, they have also lower tendency to cracking during cold forming and can be quenched in water. This quenching medium is considerably cheaper and more ecological than common quenching in oil, where dangerous exhalations during heat treatment are created. Production of screws by cold forming from the mentioned grades is more effective due to lower tensile strength and higher plasticity, compared to the originally used steel grades. The proposed change of input material and used technology of heat treatment makes it also possible to reduce costs of the producer of screws, and maintains the required final parameters of the given classes of screws. From the perspective of hardening capacity, required by the mentioned standard, these grades can be used for production of high strength screws, using even the fast quenching medium, like for example water, just up to the approximate diameter of 24 mm. Although the material of the grade 23MnB4, processed by the proposed technology of heat treatment achieved the minimal required mechanical properties of high strength screws of the class 12.9, it cannot be used for production of screws, because the used steel grade does not fulfil minimal required content of carbon in steel of 0.28 weight % according to the standard ČSN EN ISO 898 – 1. The content in the case of this grade can be within range from 0.20 to 0.25 %, unlike the grade 30MnB4, where the allowed range of carbon is from 0.27 to 0.32 weight %. From the practical point of view, due to an increase of quenching ability, it would be suitable to increase the contents of carbon and manganese to higher values, allowed by the standard ČSN EN 10263.

Key words: high-strength screws, quenching and tempering

Podstata výroby vysokopevnostních šroubů tříd 10.9 a 12.9 pomocí technologie zušlechťování je spjata s optimální volbou parametrů tepelného zpracování jako optimální kalicí teplota, druh použitého kalicího média a teplota a doba popouštění.

Pro podeutektoidní oceli je optimální kalicí teplota obvykle v oblasti 30 až 50 °C nad teplotou A_{c3} a pro nadeutektoidní oceli nad teplotu A_{c1} [1]. Kalení nadeutektoidních ocelí z teploty A_{cm} nelze použít z důvodu vysokých teplot, při kterých hrozí nebezpečí hrubnutí austenitického zrna. Zároveň při kalení nad teplotou A_{cm} stoupá koncentrace uhlíku v austenitu,

čímž roste množství zbytkového austenitu, a proto klesá tvrdost zakalených předmětů. Vysoká kalicí teplota má za následek růst vnitřních pnutí, zhrubnutí austenitu a tím i martenzitu.

Druh kalicího média ovlivňuje hloubku prokalení kaleného předmětu a tím i mechanické vlastnosti zušlechťovaného předmětu. Při použití kalicího média o velmi vysoké ochlazovací rychlosti se zvětšují teplotní rozdíly mezi povrchem a středem předmětu a tím se vyvolává teplotní pnutí, které může způsobit deformaci, případně praskání předmětu. Mezi nejčastější kalicí média patří voda, olej, případně polymer.

Voda je nejobvyklejší intenzivně ochlazující kalicí médium, jehož vysoká schopnost odvodu tepla spočívá v poměrně vysoké tepelné vodivosti, vysokém měrném teple a hlavně značném výparném teple. Při kalení do vody je nutné porušovat parní obal kaleného předmětu relativním pohybem lázně nebo předmětu, jinak dojde ke snížení kalicího účinku. Voda má největší ochlazovací účinek v oblasti perlitické přeměny a nepříznivé je, že v martenzitické oblasti je rychlost ochlazování vysoká, což způsobuje větší náchylnost k praskání kaleného materiálu. Voda je velmi nenáročná a laciné kalicí prostředí, časem se nemění, ale je nutné dbát, aby nebyla znečištěna, jinak se zmenšuje kalicí účinek.

Olejové lázně podstatně méně ochlazují než lázně vodní. Ochlazovací rychlost v oblasti martenzitické přeměny je výrazně menší, proto po zakalení je vnitřní pnutí rovněž menší což způsobuje, že materiál je méně náchylný k praskání během nebo po kalení. Nižší ochlazovací rychlost v oblasti perlitické přeměny je příčinou toho, že olej prokaluje do hloubky výrazně méně než voda. Během kalení do oleje je velmi důležité, jako u vody, porušovat parní polštář relativním pohybem předmětu nebo lázně. Nevýhodou oleje je jeho vyšší cena, větší ekologická zátěž a nutnost občasné obnovy, protože olej postupně prodělává chemické změny a jeho kalicí účinnost klesá.

Kalicí lázně obsahující polymer mají ochlazovací rychlost mezi vodou a olejem. Během kalení dochází k pokrytí povrchu součástí tenkou vrstvou polymeru, která zabraňuje odtrhávání parního polštáře od povrchu kaleného předmětu. To výrazně snižuje ochlazovací rychlost ve srovnání s vodou. Se zvyšující koncentrací polymeru se intenzita tohoto jevu zvyšuje, proto koncentrací polymeru lze měnit rychlost ochlazování. S rostoucí teplotou roztoku polymeru se snižuje ochlazovací rychlost podobně jako u vody. Teplota roztoku polymeru by neměla být nižší než 20 °C a vyšší než 60 °C z důvodu nalepování polymeru na kalený předmět, což způsobí výrazné zvýšení výnosu polymerů z lázně. Výhody kalení do polymeru jsou v tom, že má menší ekologickou zátěž než olej, lze měnit ochlazovací schopnost v závislosti na koncentraci polymeru. Nevýhoda kalicích lázní na bázi polymeru je v náročnosti kontroly lázně na čistotu a koncentraci polymeru v roztoku [2].

Teplota a doba popouštění významně ovlivňují mechanické vlastnosti zušlechťených materiálů. Se zvyšující teplotou a při konstantní době popouštění rostou plastické vlastnosti materiálu na úkor snižujících se pevnostních vlastností. Podobné vlastnosti lze dosáhnout jak dlouhodobým popouštěním na nízké teploty, tak i krátkodobým popouštěním na vysoké teploty. Teplota a doba popouštění je jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících požadované mechanické vlastnosti zušlechťených materiálů.

1. Zkušební materiál a popis experimentu

Vstupní surovinou byly válcované dráty o průměru 24 mm, značek ocelí 30MnB4 a 23MnB4 o chemickém složení, viz tabulka 1.

Tab. 1 Chemické složení [hm. %]

Tab. 1 Chemical composition [wt. %]

Značka	C	Mn	Si	P
30MnB4	0,27	0,89	0,154	0,010
23MnB4	0,213	0,98	0,061	0,012
Značka	S	Cr	Al	B
30MnB4	0,006	0,24	0,027	0,0024
23MnB4	0,007	0,28	0,027	0,0026

Použité značky oceli byly zušlechťeny tak, aby splnily mechanické vlastnosti pro výrobu vysokopevnostních šroubů pevnostní třídy 10. 9 podle normy ČSN EN ISO 898 – 1 touto navrhovanou technologií:

- ohřev na teplotu 850 °C
- kalení do polymeru
- popouštění na teplotu 425 °C u značky 30MnB4 a 400 °C u značky 23MnB4
- ochlazení ve vodě.

Pro výrobu vysokopevnostních šroubů třídy 12.9 byla použita obdobná technologie lišící se pouze teplotou popouštění, která byla snížena na 380 °C pro oba materiály.

Protože u materiálu pro výrobu šroubů třídy 10.9 nebyla dodržena minimální teplota popouštění 425 °C podle požadavku uvedené normy, bylo rozhodnuto o dalším zkušebním kalení značky 23MnB4 o podobném chemickém složení (viz tabulka 2) za těchto podmínek :

- ohřev na kalicí teplotu 880 °C
- kalení do vody
- popouštění na teplotu 425 °C
- ochlazení ve vodě.

Tab. 2 Chemické složení [hm. %]

Tab. 2 Chemical composition [wt. %]

C	Mn	Si	P
0,211	0,98	0,075	0,010
S	Cr	Al	B
0,011	0,28	0,033	0,0026

2. Dosažené výsledky a jejich analýza

Zpracované vzorky obou značek ocelí byly hodnoceny mechanickými vlastnostmi, které byly následně porovnány s požadavky normy ČSN EN ISO 898 – 1 pro šrouby třídy 10.9 a 12.9. Požadované mechanické vlastnosti dle normy [3] jsou uvedeny v tabulce 3 a dosažené mechanické vlastnosti jsou pro značku 30MnB4 uvedeny v tabulce 4 a pro značku 23MnB4 v tabulce 5. Mechanické vlastnosti značky 23MnB4 dosažené při dalším zkušebním kalení jsou uvedeny v tabulce 6.

Tab. 3 Mechanické vlastnosti šroubů tříd 10.9 a 12.9 podle [3]
Tab. 3 Mechanical properties of screws of the classes 10.9 and 12.9 according [3]

R _m [MPa]	R _{p02} [MPa]	A ₅ [%]	Z [%]	KV -20°C [J]	Třída Pev- nosti
min 1040	min 940	min 9	min 48	min 27	10.9
min 1220	min 1100	min 8	min 44	-	12.9

Tab. 4 Mechanické vlastnosti oceli 30MnB4 (teplota popouštění 425 °C)

Tab. 4 Mechanical properties of the steel grade 30 MnB4

R _m [MPa]	R _{p02} [MPa]	A ₅ [%]	Z [%]	KV -20 °C [J]	Třída Pev- nosti
1143	1045	14,2	68,6	136	10.9
1312	1201	12,7	65,5	57	12.9

Z porovnání výsledků tabulek 3 a 4 vyplývá, že zušlechtěný materiál značky 30MnB4 splňuje mechanické požadavky dle normy [3] pro výrobu vysokopevnostních šroubů tříd 10.9 a 12.9, ale použitý materiál nesplňuje požadavek na minimální obsah uhlíku 0,28 hm % dle normy [3] pro šrouby třídy 12.9 (viz tabulka 1). Protože obsah uhlíku u značky 30MnB4 je povolený v rozsahu 0,27 až 0,32 hm %, lze vyrobit tuto značku s požadovaným minimálním množstvím uhlíku pro šrouby třídy 12.9.

Tab. 5 Mechanické vlastnosti oceli 23MnB4 (teplota popouštění 400 °C)

Tab. 5 Mechanical properties of the steel grade 23MnB4 (tempering temperature 400 °C)

R _m [MPa]	R _{p02} [MPa]	A ₅ [%]	Z [%]	KV -20°C [J]	Třída Pev- nosti
1183 - 1210	1062 - 1140	13 - 13,8	64 - 67,9	51 - 171	10.9
1235	1104	12,2	64,2	69	12.9

Tab. 6 Mechanické vlastnosti oceli 23MnB4 (teplota popouštění 425 °C)

Tab. 6 Mechanical properties of the steel grade 23MnB4 (tempering temperature 425 °C)

R _m [MPa]	R _{p02} [MPa]	A ₅ [%]	Z [%]	KV -20°C [J]
1088	1035	14	69	165,1

Materiál značky 23MnB4 splnil po kalení požadavky na mechanické hodnoty požadované uvedenou normou pro výrobu vysokopevnostních šroubů tříd 10.9 a 12.9 (viz srovnání tabulek 3 a 5), avšak u třídy 12.9 byly mechanické hodnoty na spodní hranici. Lepší mechanické vlastností vykazoval materiál značky 30MnB4. Zároveň u kaleného materiálu pro výrobu vysokopevnostních šroubů třídy 10.9 nebyl dodržen požadavek na minimální teplotu popouštění 425 °C.

Skutečná teplota popouštění značky 23MnB4 byla o 25 °C nižší, než požaduje norma, ale z důvodu vysoké pevnosti po zušlechtění (1235 MPa) nebude problém dosáhnout požadovanou pevnost (min. 1040 MPa) i při vyšší teplotě popouštění. Tento problém byl testován na vzorku podobného chemického složení (viz tabulka 2). Kromě zvýšení teploty popouštění na 425 °C byla zvýšená i teplota austenitizace na 880 °C vzhledem k tomu, že původní teplota austenitizace byla pouze cca 24 °C nad A_{C3}. Proto mohlo docházet k nedokonalé austenitizaci a tím zhoršení mechanických vlastností. Zároveň bylo použito rychlejší kalicí medium, které způsobilo lepší prokalení středových částí vzorků. Vzorek kalený takto upravenou technologií splnil požadavky normy [3] pro výrobu vysokopevnostních šroubů tříd 10.9 (viz srovnání tabulek 3 a 6).

Závěr

Experimentálně bylo ověřeno, že navržený způsob tepelného zpracování umožňuje vyrobit zušlechtěný materiál o průměru 24 mm ze značek ocelí 23MnB4 a 30MnB4 s mechanickými vlastnostmi odpovídajícími požadavkům normy [3] pro výrobu vysokopevnostních šroubů tříd 10.9 a 12.9. Lepší mechanické vlastnosti pro šrouby třídy 12.9 vykazuje materiál značky 30MnB4 než značka oceli 23MnB4. Přestože materiál značky oceli 23MnB4 zpracovaný navrženou technologií tepelného zpracování dosáhl minimálních požadovaných mechanických vlastností vysokopevnostních šroubů třídy 12.9, nelze ho použít pro výrobu daného typu šroubů. Použitá značka oceli nesplňuje minimální požadované množství uhlíku v oceli 0,28 hm% dle normy [3] pro tento typ šroubů. Obsah uhlíku u této značky je povolen v rozsahu 0,20 až 0,25 hm%, na rozdíl od značky 30MnB4, pro kterou je povolený rozsah uhlíku v rozmezí 0,27 až 0,32 hm %. Pro dosažení ještě lepších mechanických vlastností, především u větších rozměrů okolo 24 mm, by bylo vhodné z důvodu zvýšení prokalitelnosti uvedených značek ocelí zvýšit obsahy uhlíku a manganu na horní hodnoty povolené normou ČSN EN 10263, zejména u značky 23MnB4.

Literatura

- [1] RYŠ, R., CENEK, M., MAZANIEC, K., HRBEK, A.: *Nauka o materiálu I, svazek 4*. Praha: Academia 1975
- [2] VRÁBLÍK, F., STOLÁŘ, P., BRAUN, R. *Užití polymeru pro tepelné zpracování ocelí*. In: 21st International Conference on Heat Treatment, ECOSOND, s.r.o., Jihlava, 2006
- [3] ČSN EN ISO 898 – 1 – Mechanické vlastnosti Spojovacích součástí z uhlíkové a legované oceli část 1 UNMZ 2012

Analýza přestupu podílů železa z jemnozrnných okují v aglomerační vsázce do konečného aglomerátu

Analysis of Iron Transfer from Fine-scale in Sinter Charge to Final Sinter

Ing. Petr Mlčoch¹, Ing. Piotr Zubek¹, Ing. Petr Faruzel¹

¹TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Průmyslová 1000, 739 61 Třinec-Staré Město, Česká republika

Príspevek se zabývá efektivitou přechodu železa přidaného do aglomerační směsi ve formě okují. V první řadě byly provedeny zkoušky v podmínkách plného provozu aglomerací Třineckých železáren, a. s. K tomuto účelu byl připraven ocelový rám s roštem na jeho dně, který měl zajistit oddělení vzorku od zbytku na provozu aktuálně vyráběného aglomerátu. Navržená metodika se projevila jako nedostatečná k dosažení požadovaných poznatků. Pro dosažení požadovaného závěru byly další zkoušky provedeny v laboratorních podmínkách na laboratorní spékací pánvi na VÚHŽ a.s. Dobrá. Bylo zjištěno, že náhrada 8 % homogenizační směsi okujemi je spojena s dvojnásobným zvýšením přechodu železa do odprašků. Zvýšený výskyt odprašků je pak zátěží pro provoz aglomerací.

Klíčová slova: spékání, aglomerace, okuje, odprašení, přestup železa

The paper deals with the efficiency of transfer of fine-grained iron added to the sinter mixture in the form of mill scales. First, the test under operating conditions of sinter plant was performed. For this purpose the steel frame with grate at the bottom was prepared. The sample inside this box was separated from operating production. The proposed methodology has been proved to be insufficient to achieve the required knowledge. Problems occurred with permeability of the sample and with mixing the sample with simultaneously operational produced agglomerate. Bad permeability of the sample was the cause of inhomogeneous sintering of the sample. Mixing the sample with simultaneously operational produced sinter was the cause of the contamination of the sample without the possibility of later separation. The principal drawback of the tests performed was the inability to perform mass balance of iron in the samples before and after sintering with sufficient accuracy. To achieve the desired conclusion further tests were carried out in laboratory conditions. Two samples were prepared - without one sample scale and one sample with 8% content of scale. The mass analysis of iron was performed on the basis of the weight and the iron content in the samples before and after the test. It was established that the mass of iron, which was not found in the sinter, was dragged away by combustion gases into the dust. It was found that addition of 8 % mill scale to the sinter mixture is associated with double increase of transfer of iron into dust. The increased incidence of flue dust is then a burden for operation of the sinter plant.

Key Words: sintering, sinter plant, mill scale, dedusting, iron transfer

Nezaolejovaná část okují vznikajících na provezech Třineckých železáren, a.s. a jejich dceřiných společností se přidává jako kovonosný materiál do homogenizačních hromad. Obsah okují v homogenizačních hromadách se pohybuje kolem 1,6 % s maximy do 4 %. Zpracování okují přes aglomerace je v hutních podnicích běžnou praxí a bylo provedeno několik výzkumů, potvrzujících příznivý vliv přídavku okují do aglomerační směsi. Například bylo zjištěno, že náhrada železné rudy 6 % okují zvýší výrobnost aglomerace, pevnost aglomerátu a produktivitu jak na aglomeraci, tak na vysoké peci [1]. Přídavek okují do aglomerační směsi zvýší vertikální rychlost aglomerace [2]. Bylo také prokázáno, že chemické složení vstupních surovin má přímý vliv na minerální strukturu a vlastnosti aglomerátu [3,4]. Z hlediska chemického složení jsou pro okuje charakteristické vysoký obsah oxidů železa a nízký obsah kyselých oxidů (zejména SiO₂). Díky zvýšení poměru oxidů železa k oxidu křemičitému je dosahováno snížení potřebného

množství struskotvorných přísad a lepšího průběhu aglomerace a kvality aglomerátu. Dosažené snížení objemu strusky je pak spojeno s úsporou paliva na vysoké peci [1].

Z výše uvedeného je zřejmé, že přestože jsou nezaolejované okuje pouze vedlejším produktem, představují pro aglomerace velmi cenný materiál. Technologické možnosti současné doby však umožňují i jiné způsoby zkusování tohoto materiálu do podoby prosaditelné do vysoké pece. Vzhledem k jemnozrnné povaze okují je vhodné vzít v úvahu riziko zvýšení množství odprašků z aglomerací, které následně recirkulují často celým surovinovým hospodářstvím podniku, a snižují tak nejen efektivitu provozu aglomerace, ale jsou také zdrojem prašnosti v okolí aglomerace včetně materiálových ztrát. Potvrzení této skutečnosti by mohlo otevřít dveře novým, provozně dražším technologiím zkusování jemnozrnných odpadů – např. briketaci, která by umožnila prosazení okují do

vysoké pece s prakticky 100% efektivitou. Cílem zkoušek tedy bylo určit, kolik železa obsaženého v okujích přejde během aglomeračního procesu do aglomerátu a kolik železa je odsáváno z aglomerované směsi ve formě odprašků. Aby bylo dosaženo reálných podmínek spékání v Třineckých železárnách a.s., byla navržena zkouška, která proběhla přímo v provozu třineckých aglomerací. Vzhledem k určitým omezením pak byla tato zkouška doplněna laboratorní zkouškou na spékací pánvičce ve VÚHŽ a.s. Dobrá.

Zkoušky v provozu aglomerace

K získání potřebných dat bylo potřeba zajistit sledování kvalitativních a kvantitativních změn vzorku během aglomeračního procesu, a to v reálných podmínkách za plného provozu. K vymezení prostoru pro uložení vzorku do vrstvy aglomerační směsi byl navržen rám o rozměrech 0,4 x 0,4 x 0,4 m, jehož dno bylo tvořeno ocelovým roštem a v horní části byla umístěna dvě ucha umožňující manipulaci během pokládání na rošt a vytahování z aglomerátu pomocí kladky. Výška rámu odpovídala výšce vrstvy aglomerační směsi na spékacím pásu, čímž bylo umožněno nahrazení celého sloupce původní aglomerační směsi připraveným vzorkem při zachování podmínek velmi blízkých reálným podmínkám provozním během aglomeračního procesu. Prostor v rámu byl pomocí šikmo uložené ocelové příčky rozdělen na dvě části, což umožnilo spečení dvou vzorků během jednoho spékacího procesu.

Vzhledem k tomu, že zkoušky tohoto typu nebyly v podniku dosud realizovány, první čtyři zkoušky neproběhly zcela podle očekávání a poznatky z těchto zkoušek byly využity k odstranění nedostatku znemožňujících jejich korektní provedení.

Během první zkoušky, kdy byl testován vzorek aglomerační směsi obsahující 10 % čistých okujů, nedošlo ke spečení směsi. Vzorek byl po vysypání z rámu prakticky v původním stavu, včetně zachování většiny vlhkosti. Nedošlo ani k iniciaci aglomeračního procesu, pouze ke spečení tenké povrchové vrstvy vzorku, což bylo důsledkem působení tepla v oblasti zapalovací hlavy. Příčinou nespečení vzorku byla shledána nedostatečná prodyšnost vrstvy vzorku v krabici, která způsobila nedostatečný přísun kyslíku k palivu ve vzorku, a tudíž nemohlo dojít k prostupu čela spalování směsí. Řešením této komplikace bylo zvýšení prodyšnosti vzorku, čehož bylo dosaženo snížením výšky vzorku na polovinu. K tomuto bylo potřeba změnit umístění roštu ze dna rámu do poloviny jeho výšky. Následující zkoušky tedy probíhaly s rámem naplněným pouze v horní polovině. Objem rámu již nebyl rozdělen šikmo uloženou ocelovou příčkou, a během zkoušky tak byl testován vždy pouze jeden vzorek. Snížení tloušťky vrstvy vzorku aglomerační směsi bylo prvním krokem přiblížení laboratorních podmínek reálným provozním poměrům na aglomeraci.

Výše popsaná úprava rámu byla ověřena zkouškou se směsí obsahující zvýšený obsah prachového koksu. Tento postup byl zvolen proto, aby byl prokázán přístup kyslíku k celému objemu vzorku. Výsledek zkoušky byl pozitivní, a tak mohlo být přistoupeno ke zkouškám se vzorky. První zkouška se vzorkem obsahujícím 10 % čistých okujů proběhla korektně, během druhé zkoušky však došlo k problému s prostupem krabice pod stíračem, a proto byla její výška preventivně snížena o 4 cm.

Snížená krabice s výše uloženým roštem je znázorněna na obr. 1. S takto upravenou krabicí byly provedeny čtyři zkoušky spékání.



Obr. 1 Zkušební krabice v závěrečné úpravě
Fig. 1 Final version of the testing box

Během návrhu provozních zkoušek se předpokládalo, že vedle chemické analýzy vstupního vzorku a výsledného aglomerátu bude výstupem ze zkoušek i jejich hmotnost. Na základě znalosti chemického složení vzorku a jeho hmotnosti před a po aglomeračním procesu by bylo možno dopočítat hmotnost železa, které uniklo ze vzorku spolu se spaliny do odprašovacího systému.

V reálném provozu bylo zjištěno, že metodika zkoušky dostatečně přesné určení hmotnostní bilance neumožňuje, a to z následujících dvou důvodů:

a) Smísení připraveného vzorku s aglomerační směsí

Rám se vzorkem byl naplněn až po horní okraj a za plného provozu aglomerace položen na aglomerační rošt. Během pokládání na rošt docházelo ke zhutnění (uspořádání zrn) materiálu a jeho částečnému prosypání roštem uvnitř rámu, čímž se horní vrstva vzorku snížila asi o 3 cm. Jelikož během pohybu rámu pod zásobníkem směsi probíhalo běžné dávkování směsi, byla tato nasypána na vzorek, čímž jej opět zhutnila a část jejího objemu zůstala v prostoru určeném pro vzorek. Zbytek aglomerační směsi nasypané nad horní hranu rámu měl být následně setřen stíračem. Se snížením rámu o 4 cm (z důvodu nutných úprav - viz výše) však stírač stíral nasypanou aglomerační směs 4 cm nad hranou rámu, čímž došlo k ještě většímu zvýšení vrstvy dosypané

aglomerační směsi nad vzorkem. Po spečení pak bylo prakticky nemožné oddělit vzorek od dosypané aglomerační směsi a určit jeho hmotnost s potřebnou přesností. Částečně si lze vytvořit představu o problematice smísení vzorku s aglomerační směsí prohlédnutím obrázku 2.



Obr. 2 Vzájemné spečení vzorku a cca 7cm vrstvy aglomerační směsi

Fig. 2 Mutual sintering of the sample with approx. 7 cm layer of the sinter mixture

b) Spečení pouze části objemu rámu

Přestože snížením výšky vrstvy vzorku došlo ke zvýšení její prodyšnosti, nikdy nedocházelo k 100% spečení celého objemu rámu. Aglomerát vždy tvořil majoritní podíl objemu, nicméně v některých místech rámu ke spečení nedošlo a stav vzorku po spečení tam byl blíže původnímu stavu. Pokud by byla zvážena pouze spečená část vzorku, neodpovídala by jí výchozí hmotnost aglomerační směsi (potřebná k provedení hmotnostní bilance). Pokud by byl zvážen celý vzorek (i s nespečeným podílem), neodpovídala by mu chemická analýza provedená ze spečeného podílu. Částečným řešením této komplikace by bylo pomletí a homogenizace celého objemu materiálu v rámu a analýza takto připraveného vzorku.

Ze dvou výše uvedených důvodů bylo od stanovení hmotnosti aglomerátu upuštěno. Bez znalosti hmotnostní bilance zkoušek lze výsledky vyjádřit pouze relativně (celkový obsah železa ve vzorku před a po zkoušce), což vzhledem ke změně hmotnosti vzorku během zkoušky není výsledek umožňující dojít ke konkrétním hodnotám hmotnosti železa, které nebylo převedeno do aglomerátu. Tyto výsledky umožňují pouze sledování změny obsahu železa v aglomerátu po zvýšení obsahu jemných, vysoce metalických podílů v aglomerační směsi.

Během posledních čtyř zkoušek bylo pozorováno, že horní asi 5cm vrstva vzorku v rámu nebyla téměř vůbec spečena (viz obr. 4). Tato skutečnost poukazuje na to, že proces spékání neprobíhal standardně prostupem čela spalování od povrchové vrstvy ke dnu, ale že došlo k zapálení vzorku od do červena rozpálených stěn rámu, který byl ohříván okolní vrstvou spékané směsi. Ke snížení prodyšnosti připravené směsi by mohlo dojít z

důvodu jejího nadměrného zhutnění z výše uvedených příčin.



Obr. 3 Nespečená horní vrstva vzorku vysypaná z krabice

Fig. 3 Not sintered upper layer of the sample poured out of the box

Pokud je výše zmíněný předpoklad správný, je nutno konstatovat, že zkoušky byly ovlivněny sníženou prodyšností vzorku oproti běžné prodyšnosti aglomeračního lože. S prodyšností je úzce spjata rychlost toku plynu, v tomto případě rychlost spalín prostupující aglomerační směsí. S rychlostí spalín pak s druhou mocninou roste jejich kinetická energie a tudíž i schopnost překonat kohezní a třecí síly mezi okujemi a zbytkem aglomerační směsi a strhnout je do systému odprášení spalín. Proto je množství uneseného železa významně závislé na prodyšnosti vrstvy aglomerační směsi a zkoušky lze pokládat za věrohodné pouze v případě dosažení prodyšnosti velmi blízké reálným podmínkám v provozu.

Vzhledem k výše uvedeným důvodům – poloviční tloušťka spékané vrstvy, nerealizovatelnost hmotnostní bilance, snížená prodyšnost vzorku – byly výsledky zkoušky natolik zkreslené, že z nich nebylo možno vyvodit jednoznačné závěry. Proto se přistoupilo k laboratorním zkouškám umožňujícím eliminaci výše uvedených problémů.

Laboratorní zkoušky spékání

Pokusná spékání byla provedena na VÚHŽ a.s. Dobrá, disponujícím laboratorní spékací pánví kruhového průřezu. K ověření přestupu železa z okují byly připraveny dva vzorky směsi se složením uvedeným v tab. 1.

Tab. 1 Složení vzorků aglomerační směsi

Tab. 1 Composition of sinter mixture samples

	Homogenizační směs [%]	Koks [%]	Okuje [%]
Vzorek bez okují	95	5	0
Vzorek s okujemi	87	5	8

K míchání a předpeletizaci směsi byl použit laboratorní míchací buben o objemu 125 l (při konstantních otáčkách a proměnlivém sklonu).

Obsah všech forem železa v připravených vzorcích je uveden v tab. 2. Stanovení koncentrace kovového železa bylo provedeno volumetricky, obsah železa v oxidačním stupni II byl stanoven podle ČSN 72 2041:1992. Koncentrace železa v oxidačním stupni III byla vypočtena z bilance forem železa a jeho celkového obsahu.

Tab. 2 Obsah železa ve vzorcích aglomerační směsi
Tab. 2 Iron content in samples of mixtures

Formy železa	Vzorek bez okují	Vzorek s okujemi
Fe _{celkové} [hm.%]	52,36	54,67
Fe _{kovové} [hm.%]	0,56	0,80
FeO [hm.%]	11,78	17,47
Fe ₂ O ₃ [hm.%]	60,98	57,60

Spékací pánve je vybavena termočlánky Pt-PtRh10 (typ S) měřícími teploty v hořáku=v horním horizontu 5 cm shora, ve středním horizontu 15 cm shora a 5 cm od roštu pánve. Teplotu spalin je pak možno měřit díky CrNi termočládku umístěnému v odsávacím traktu pánve. Parametry zkoušky jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Parametry zkoušky v laboratorní spékací pánvi
Tab. 3 Test parameters in the laboratory sintering pan

Parametr	Hodnota
výška spékané vrstvy vzorku	300 mm
odsávací plocha	0,07 m ²
podtlak při zapálení	2 kPa
podtlak po 2 minutách	8 kPa

Za ukončení spékání byl považován okamžik dosažení maximální teploty odpadních spalin.

Chemická analýza aglomerátů vyrobených během zkoušky z jednotlivých vzorků je obsahem tab. 4.

Tab. 4 Obsah železa ve vyrobeném aglomerátu
Tab. 4 Iron content in the manufactured sinter

Formy železa	Vzorek bez okují	Vzorek s okujemi
Fe _{celkové} [hm.%]	58,78	59,48
Fe _{kovové} [hm.%]	0,67	0,67
FeO [hm.%]	14,65	15,63
Fe ₂ O ₃ [hm.%]	66,81	66,72

Pro pozorování materiálových ztrát železa je potřeba pracovat s absolutními hodnotami obsahu železa ve vzorcích před a po spékání. Proto byly vzorky váženy na váhách s přesností na 10 g a zaznamenané hodnoty jsou uvedeny v tab. 5.

Tab. 5 Hmotnosti vzorků před a po zkoušce (bez obsahu vody)
Tab. 5 Mass of the samples before and after testing (without water content)

Označení vzorku	Směs před spečením [kg]	Aglomerát [kg]
Vzorek bez okují	35,80	31,70
Vzorek s okujemi	35,84	32,55

Výstupem ze zkoušky tedy jsou hmotnosti železa ve vzorcích před a po spékání (viz tab. 6). Snížení množství železa v aglomerátu oproti vstupní směsi pak bylo vyhodnoceno jako množství železa strhnutého během aglomeračního procesu spalinami ve formě odprašků.

Tab. 6 Hmotnostní bilance železa
Tab. 6 Mass balance of iron

Označení vzorku	Fe total před zkouškou [kg]	Fe total po zkoušce [kg]	Přechod Fe total do odprašků [%]
Vzorek bez okují	18,74	18,63	0,58
Vzorek s okujemi	19,60	19,36	1,2

Závěr

Náhrada 8 % homogenizační směsi okujemi je spojena se zvýšeným únosem železa spalinami do odprašků. Ze srovnání získaných laboratorních hodnot s provozními hodnotami aglomerace, kde se množství železa přecházejícího do odprašků pohybuje kolem 2 %, je zřejmé, že podmínky dosažené na laboratorní spékací pánvičce způsobovaly oproti reálným provozním podmínkám snížený úlet jemných částic. Proto lze výsledky zkoušky interpretovat pouze orientačně a konstatovat, že přidavkem 8 % okují do homogenizační směsi dojde k dvojnásobnému zvýšení přechodu železa do odprašků. Zde je nutno poznamenat, že se nejedná o materiálovou ztrátu železa, jelikož je většina železa z odprašků navracena do aglomerační směsi. Zkoušky potvrdily, že přidavek jemných podílů do aglomerační směsi zvyšuje množství vznikajících odprašků, které způsobují zátěž pro provoz aglomerace. Nezanedbatelným vlivem přidavku okují je také zvýšení prašnosti v okolí provozu aglomerace. Přes výše uvedené negativní efekty přidavku okují do aglomerační směsi se aglomerace z ekonomického hlediska v podmínkách Třineckých železáren, a.s. nadále jeví, jako nejlepší způsob zkusování tohoto na železo bohatého vedlejšího produktu.

Literatura

- [1] Mohamed, F.M., Ahmed, Y.M.Z., a Shalabi, M.E.H., Uses of iron oxide wastes with iron ore concentrate in sintering process. *The Journal of ORE DRESSING*. roč. 2008 No. 19, Dostupný z: <http://www.oredressing.net/download.aspx?T=DOC&ID=91>
- [2] Fouzi, Saad M., Kahlifa, M.G., Ahmed, Y.M.Z., Mohamed, F.M. a Shalabi, M.E.H., Sintering of Egyptian iron ore. *Górnictwo i Geoinżynieria*. 2006, Vol. 30, 2006, No.3/1, pp. 91–107
- [3] Hida, Y., Okazaki, J., Ito, K., Hirakawa, S., 1992. *Testu-to-Hagane*, Vol. 78, 1992, No. 7, pp. 1013–1020
- [4] Hsieh, L.H., Kao, T.S., Liu, K.C., Wang, G.C., Proceedings of Iron & Steel society's 61th Ironmaking Conference, 10-13 March 2002, Nashville, Tennessee, USA
- [5] Jouha, A.K., Datta, P., Ray, H.S., Use of Iron and Steel Industry Waste in Iron making. *Proceedings of International Conference on Environment management in metallurgical industries*, BHU, Varanasi, India, 14th–16th December 2000, pp. 169-172

hutní výroba v ČR a SR

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2014 a 2013

	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	červen	červenec	leden-červenec	červen		červenec		leden-červenec	
	2014	2014	2014	2013	2014/13	2013	2014/13	2013	2014/13
	tis.t	tis.t	tis.t	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%
KOKS									
CELKEM	280,40	290,77	1991,72	276,32	101,48	283,31	102,63	1950,98	102,09
z toho (HŽ) ČR	149,25	157,93	1074,13	147,28	101,33	152,02	103,89	1051,69	102,13
(HŽ) SR	131,15	132,84	917,59	129,04	101,64	131,30	101,18	899,30	102,03
AGLOMERÁT									
CELKEM	824,49	825,44	5680,17	723,00	114,04	744,57	110,86	4976,77	114,13
z toho ČR	510,29	495,54	3411,07	483,00	105,65	507,97	97,55	3235,77	105,42
SR	314,20	329,90	2269,10	240,00	130,92	236,60	139,43	1741,00	130,33
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	638,40	682,48	4686,77	600,80	106,26	596,99	114,32	4482,01	104,57
z toho ČR	340,23	354,03	2468,31	336,31	101,16	346,36	102,22	2379,59	103,73
SR	298,17	328,45	2218,45	264,49	112,74	250,64	131,05	2102,42	105,52
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	797,53	847,02	5898,09	776,94	102,65	749,85	112,96	5719,03	103,13
z toho ČR	425,66	448,74	3174,98	435,28	97,79	430,42	104,25	3062,18	103,68
SR	371,87	398,29	2723,11	341,66	108,84	319,42	124,69	2656,85	102,49
KONTISLITKY									
CELKEM	754,09	808,91	5621,31	743,04	101,49	703,06	115,06	5437,80	103,37
z toho ČR	383,15	411,55	2904,71	402,36	95,23	384,61	107,01	2787,74	104,20
SR	370,94	397,36	2716,60	340,69	108,88	318,45	124,78	2650,06	102,51
BLOKOVNY									
CELKEM	49,14	53,96	343,29	48,29	101,75	49,49	109,03	335,76	102,24
z toho ČR	49,14	53,96	343,29	48,29	101,75	49,49	109,03	335,76	102,24
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	753,93	727,41	5303,24	729,79	103,31	607,00	119,84	5135,33	103,27
z toho ČR	418,47	419,55	2918,04	409,70	102,14	398,37	105,32	2882,07	101,25
SR	335,46	307,86	2385,20	320,09	104,80	208,63	147,57	2253,26	105,86
TRUBKY									
CELKEM	66,77	66,44	463,28	62,78	106,35	62,22	106,78	445,05	104,10
z toho ČR	46,95	45,18	322,06	42,63	110,13	41,55	108,75	300,96	107,01
SR	19,82	21,26	141,22	20,15	98,35	20,67	102,82	144,09	98,01
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM=(HŽ)Č	16,94	19,25	118,67	14,97	113,20	18,32	105,05	113,05	104,97
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM=(HŽ)Č	2,56	2,75	18,75	2,58	99,03	2,41	114,29	17,45	107,46
POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné									
Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - ing. Vala									

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2014 a 2013

	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	červenec	srpen	leden-srpen	červenec		srpen		leden-srpen	
	2014	2014	2014	2013	2014/13	2013	2014/13	2013	2014/13
		tis.t		tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%
KOKS									
CELKEM	290,77	291,82	2283,54	283,31	102,63	283,03	103,10	2234,02	102,22
z toho (HŽ) ČR	157,93	159,04	1233,17	152,02	103,89	154,02	103,26	1205,71	102,28
(HŽ) SR	132,84	132,78	1050,38	131,30	101,18	129,02	102,92	1028,31	102,15
AGLOMERÁT									
CELKEM	825,44	806,28	6486,46	744,57	110,86	709,54	113,63	5686,31	114,07
z toho ČR	495,54	519,38	3930,46	507,97	97,55	495,94	104,73	3731,71	105,33
SR	329,90	286,90	2556,00	236,60	139,43	213,60	134,32	1954,60	130,77
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	682,48	643,02	5329,78	596,99	114,32	588,53	109,26	5070,54	105,11
z toho ČR	354,03	357,94	2826,25	346,36	102,22	351,00	101,98	2730,60	103,50
SR	328,45	285,08	2503,54	250,64	131,05	237,53	120,02	2339,95	106,99
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	847,02	795,76	6693,85	749,85	112,96	762,19	104,40	6481,22	103,28
z toho ČR	448,74	449,50	3624,49	430,42	104,25	450,50	99,78	3512,68	103,18
SR	398,29	346,26	3069,37	319,42	124,69	311,69	111,09	2968,54	103,40
KONTISLITKY									
CELKEM	808,91	764,08	6385,38	703,06	115,06	722,89	105,70	6160,69	103,65
z toho ČR	411,55	418,75	3323,46	384,61	107,01	412,17	101,60	3199,91	103,86
SR	397,36	345,33	3061,93	318,45	124,78	310,72	111,14	2960,78	103,42
BLOKOVNY									
CELKEM	53,96	49,77	393,05	49,49	109,03	49,98	99,56	385,75	101,89
z toho ČR	53,96	49,77	393,05	49,49	109,03	49,98	99,56	385,75	101,89
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	727,61	712,09	6015,53	607,00	119,87	695,61	102,37	5830,94	103,17
z toho ČR	419,75	410,86	3329,09	398,37	105,37	368,22	111,58	3250,29	102,42
SR	307,86	301,24	2686,44	208,63	147,57	327,39	92,01	2580,65	104,10
TRUBKY									
CELKEM	66,44	55,31	518,59	62,22	106,78	57,46	96,26	502,51	103,20
z toho ČR	45,18	34,74	356,80	41,55	108,75	37,11	93,62	338,07	105,54
SR	21,26	20,57	161,79	20,67	102,82	20,35	101,08	164,43	98,39
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM= (HŽ)Č	19,25	12,00	130,67	18,32	105,05	13,60	88,22	126,66	103,17
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM= (HŽ)Č	2,75	2,11	20,85	2,41	114,29	2,07	101,49	19,52	106,83

POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné

Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - ing. Vala

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2014 a 2013									
	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	srpen	září	leden-září	srpen		září		leden-září	
	2014	2014	2014	2013	2014/13	2013	2014/13	2013	2014/13
	tis.t	tis.t	tis.t	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%
KOKS									
CELKEM	291,82	273,48	2557,02	283,03	103,10	271,89	100,59	2505,91	102,04
z toho (HŽ) ČR	159,04	149,02	1382,18	154,02	103,26	149,16	99,91	1354,86	102,02
(HŽ) SR	132,78	124,46	1174,84	129,02	102,92	122,73	101,41	1151,05	102,07
AGLOMERÁT									
CELKEM	806,28	737,94	7224,40	709,54	113,63	754,65	97,79	6440,96	112,16
z toho ČR	519,38	424,04	4354,50	495,94	104,73	494,20	85,80	4225,91	103,04
SR	286,90	313,90	2869,90	213,60	134,32	260,45	120,52	2215,05	129,56
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	643,02	580,21	5910,00	588,53	109,26	656,11	88,43	5726,65	103,20
z toho ČR	357,94	295,51	3121,75	351,00	101,98	329,28	89,74	3059,88	102,02
SR	285,08	284,71	2788,24	237,53	120,02	326,83	87,11	2666,77	104,55
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	795,76	747,80	7441,65	762,19	104,40	784,92	95,27	7266,14	102,42
z toho ČR	449,50	390,29	4014,78	450,50	99,78	410,89	94,99	3923,56	102,32
SR	346,26	357,51	3426,87	311,69	111,09	374,04	95,58	3342,58	102,52
KONTISLITKY									
CELKEM	764,08	709,70	7095,08	722,89	105,70	740,40	95,85	6901,09	102,81
z toho ČR	418,75	353,12	3676,58	412,17	101,60	367,33	96,13	3567,24	103,07
SR	345,33	356,58	3418,50	310,72	111,14	373,07	95,58	3333,85	102,54
BLOKOVNY									
CELKEM	49,77	47,62	440,67	49,98	99,56	50,42	94,45	436,17	101,03
z toho ČR	49,77	47,62	440,67	49,98	99,56	50,42	94,45	436,17	101,03
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	712,09	734,59	6750,12	695,61	102,37	745,19	98,58	6576,14	102,65
z toho ČR	410,86	365,28	3694,37	368,22	111,58	425,12	85,92	3675,41	100,52
SR	301,24	369,31	3055,75	327,39	92,01	320,07	115,38	2900,72	105,34
TRUBKY									
CELKEM	55,31	64,58	583,16	57,46	96,26	63,20	102,18	565,70	103,09
z toho ČR	34,74	44,50	401,30	37,11	93,62	47,14	94,39	385,22	104,17
SR	20,57	20,08	181,87	20,35	101,08	16,05	125,05	180,49	100,76
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM= (HŽ)Č	12,00	17,13	147,81	13,60	88,22	14,59	117,44	141,25	104,65
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM= (HŽ)Č	2,11	2,74	23,60	2,07	101,49	2,70	101,52	22,22	106,18
POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné									
Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - ing. Vala									

zprávy z podniků, institucí a řešitelských pracovišť

Provozní aplikace radiálních kovacíh strojů

Ing. Ladislav Jílek, CSc.¹, Ing. Oskar Kwarteng²

¹ Ostrava, Česká republika

² VÍTKOVICE HAMMERING, a. s., Ostrava, Česká republika

Radiální kovací stroje se především díky své vysoké výrobnosti prosazují nejen při kování hladkých tyčí, osvědčily se i při výrobě osazovaných výkovků a v mnoha dalších oblastech tváření kovů.

1. Příklady ze zahraničí

1.1 Stroje běžné velikosti

Většina radiálních kovacíh strojů se využívá pro kování ušlechtilých ocelí a slitin ve formě tyčí. Příslušné kovárny jsou proto často vybaveny pecemi pro difuzní žhání výchozích ingotů, zařízením pro řízené vychlazování, tepelné zpracování a úpravu hotových tyčí. Například v německé kovárně Schmidt & Clemens pracuje radiální kovací stroj SMX 180. Vstupní polotovary se ohřívají v krokové peci. Výkovky se ochlazují ve vodě, na vzduchu nebo v kontejnerech volitelnou rychlostí [1].

V kovárně Frunze II nedaleko Sumi v Rusku je kovárna vybavená lisem 15 MN a paralelně pracující linka má radiální kovací stroj s hydraulickým pohonem o síle 6,3 MN. Vstupním polotovarem jsou čtyřhranné bloky o straně 200 až 550 mm a kují se z nich vrtné tyče. Výrobnost kovárny je 50 000 t/r. Zařízení dodala firma Pahnke [2].

V závodě společnosti British Steel Corp. Rotherham Works je instalován stroj SXP 32. Kují se na něm nápravy pro vagony. Vychází se kruhových tyčí Ø 320 a 305 mm. Cyklus kování je 3 minuty [3].

Kühbert [4] popisuje automatizovanou linku na nápravy wagonů v Německu. Výchozí sochor má zde průřez 241 x 241 mm a délku 1320 mm. Tělo vykované nápravy má průměr 187 mm, sedla mají průměr 232 a koncové čepy průměr 167 mm.

V USA využívají radiální kovací stroj o síle 5 MN pro kování osazených a dokonce i prosazovaných hřídelů. Je to výhodnější než postup volného kování na lisu. Výkovky mají přesnost ± 5 mm [5].

1.2 Těžké stroje

V r. 1980 byl u společnosti Firth Brown v Sheffieldu instalován stoj označovaný ZP 65. Kovou se na něm tyče o délce až 12 m a hmotnosti až 8 t [6].

U firmy S + C byl instalován radiální kovací stroj SMX 180 s hydraulickým pohonem o síle 6 MN. Stroj má originální řešení, pohyb beranů je ovládán pomocí jediného ventilu. Umožňuje překovávání polotovarů o výchozím průměru 200 mm [7].

V r. 1994 byl instalován stroj RUMX700 v Lippendorfu v bývalé NDR. Stroj měl sílu 10 MN a výrobnost 6 – 7 tyčí za hodinu, 20 t/h. Byl schopen kovat z průměru 630 mm na průměr 60 mm, aniž by se měnila kovádlá. Nebyl však kapacitně využíván a byl demontován [8]. V roce 1997 byl dodán do Francie stroj SMX420 o síle 13 MN [9].

Firma Edelstahl Witten-Krefeld GmbH instalovala radiální kovací stroj SX 55 od firmy GFM. Horní hranice kovaných průměrů je 560 mm. Má volitelnou kadenci úderů. Délka kovádel je 850 mm. U radiálních kovacíh strojů se používá velká poměrná délka záběru, aby byla protvářena i středová část materiálu [10].

Velké stroje se instalují i v Číně. Čínská firma Baosteel uvedla počátkem r. 2005 ve svém závodě v Šanghaji do provozu stroj SMX650 o síle 13 MN. Roční výkon je 30 000 t [11].

Zřejmě největší stroj byl uveden do provozu v kovárně Böhler Edelstahl GmbH & CoKG, v Kapfenbergu v Rakousku. Jde o stroj RF100 od firmy GFM. Má sílu 20 MN. Maximální průměr výchozího polotovaru je 1000 mm. Vyrábějí se zde výkovky o hmotnosti 8 t a délce až 20 m. Stroj má mechanický pohon. Tlak se přenáší na kovádlá přes hydraulický polštář.

Stroj má rovněž stavitelnou kadenci úderů v rozsahu 53 až 200 úderů za minutu. Pro ohřev výchozích polotovárů slouží karuselová pec a 3 vozové pece. Pece obsluhují roboty. Dále je zde pila, na které se řezou konce tyčí za tepla. Kotoučová pila má průměr listu 2000 mm. Maximální průměr řezané tyče je 550 mm. Důležitou technologickou novinkou, zavedenou na lince, je kalení z dokovací teploty. Investiční náklady zařízení činily 130 mil. € [12].

Americká firma Universal Stainless & Alloy Products Inc. vyrábí ve své závodě v North Jackson ve státě Ohio nerezavějící oceli, nástrojové oceli a další náročné materiály. Většinou se překovávají do tyčí kruhového i čtvercového průřezu. Někdy se vyrábějí i osazované výkovky. Výkovky se používají při výrobě zařízení pro kosmický program, ve zbrojním průmyslu, energetickém strojírenství, petrochemickém průmyslu a v dalších odvětvích.

Firma v r. 2012 instalovala radiální kovací stroj od firmy SMS Meer. Je to největší radiální kovací stroj na západní polokouli. Výchozí ingoty mají průměr 635 mm a překovávají se až na průměr 82,6 mm [13].

Výrobci radiálních kovacích strojů hlásí další obchodní případy. Firma GFM nabízí dvě řady radiálních kovacích strojů. V řadě SX je největší SX-85, který může kovat polotovary o průměru až 850 mm. V řadě RF je největší RF-100 s nápitchovým průměrem 1000 mm a silou na každé kovádko až 22 MN [14]. SMS Meer dodává velké radiální kovací stroje s hydraulickým pohonem. Největší z nich je SMX 700/20 [15].

U nás se radiální kovací stroje nejdříve uplatnily v huti POLDI. Byly tam instalovány tyto stroje od firmy GFM:

- SX40S, max. kovaný průměr 400 mm, pořízen v roce 1976, rekonstrukce v roce 1991,
- SHL425, max. kovaný průměr 200 mm, pořízen v roce 1964; po privatizaci byl zrušen,
- SXL16, max. kovaný průměr 160 mm, pořízen v roce 1976.

Stroje se intenzivně využívají při kování širokého sortimentu ušlechtilých ocelí.

2. Domácí příklad VÍTKOVICE HAMMERING

V roce 2012 byl uveden do provozu radiální kovací stroj SMX 800 (18MN) ve firmě VÍTKOVICE HAMMERING [16]. Je určen pro překovávání polotovárů o průměru až 800 mm a hmotnosti až 8 t. Jde především o ingoty z vlastní ocelárny. V některých případech se používá vstupní materiál od externích dodavatelů. Pro ohřev se používá karuselová pec o průměru 22 m (obr. 1). Pec má výkon až 36 t/hod. Dodala ji firma Andritz Maerz ve spolupráci s Vítkovice Mechanika a.s.. Vlastní radiální kovací stroj je doplněn dvěma spřaženými

manipulátory. Pracuje s kadení až 220 úderů za minutu. Znázorňuje jej obr. 2.



Obr. 1 Výstupní úsek karuselové ohřivací pece



Obr. 2 Radiální kovací stroj ve firmě VÍTKOVICE HAMMERING

Výkovky se dělí na kotoučové pile, kterou dodala firma HK Koch GmbH ve spolupráci s Vítkovice Mechanika a.s. (obr.3).



Obr. 3 Kotoučová dělicí pila

Následně se tepelně zpracovávají v pecích, které dodala firma Andritz Moritz. Zatím je k dispozici osm komorových pecí. Jsou uspořádány ve dvojicích nad sebou, jak je zřejmé z obr. 4. V horní peci se výkovky

austenitizují. Po austenitizačním žhání je z pece vyzvedne manipulátor, který je pak ponoří do kalici nádrže před pecemi. Poté je tentýž manipulátor vsadí do dolní pece pro popouštění.



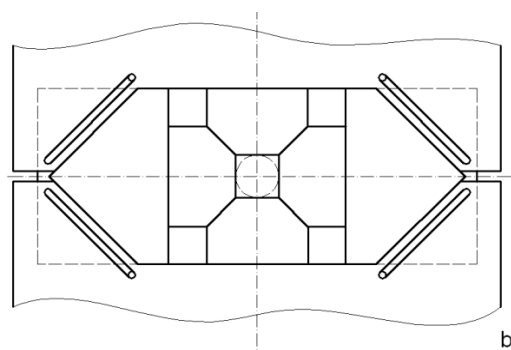
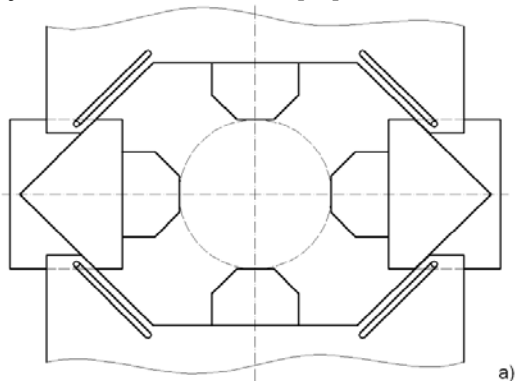
Obr. 4 Pece pro tepelné zpracování a obslužný manipulátor

Na stroji se kove široký sortiment výkovků ve formě hladkých tyčí, osazovaných výkovků i tlustostěnných trubek. Náročnou skupinu výkovků představují niklové slitiny. Zpracovávají se kování ve velice úzkém rozmezí teplot za použití speciální technologie kování se sníženými záběry a úběry. Následně se tepelně zpracovávají žháním. Dodávají se dle specifikací pro letecký průmysl. Bylo zvládnuto i kování titanu. Nejčastějšími jsou dvoufázové variace titanových slitin pro aplikace v medicíně a letectví. Překovává se také jednofázový čistý titan, využívaný především v petrochemickém průmyslu. Vzhledem k složité technologii kování těchto slitin a jejich náchylnosti k povrchovým vadám patří Vítkovice Hammering a.s. mezi největší zpracovatele titanu ve střední Evropě.

3. Speciální konstrukce a jejich použití

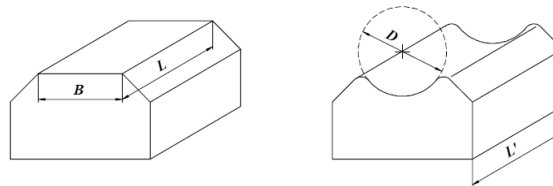
3.1 Přídavné zařízení ke kovacímu lisu

Radiální kovací stroj je vysoce produktivní zařízení, současně je však investičně náročné. Bylo provedeno mnoho pokusů vyrobit doplňkové zařízení ke kovacímu lisu, které by umožnilo pracovat se čtyřmi kovádky a přiblížit se tak radiálnímu kovacímu stroji. Jako úspěšné se ukázalo řešení, které realizovala ruská firma Žažprommaš sídlící v Rjazani. Je to jednoduchý mechanismus, který pomocí šikmých kluzných ploch přenáší pohyb od horního kovádky na boční kovádky, jak je zřejmé ze schématu na obr. 5 [17].



Obr. 5 Přídavné zařízení ke kovacímu lisu v kovárně Žažprommaš podle Lazorkina; a) rozvěvená poloha, b) sevřená poloha

Zařízení má vodní chlazení a mazací systém. Kovou se na něm ingoty o průměru až 1000 mm a hmotnosti až 10 t. Používají se jednoduchá kovádky podle obr. 6.



Obr. 6 Kovadla používaná v kovárně Žažprommaš

Běžně se z ingotu $\varnothing 1000$ mm vykovou tyč $\varnothing 400$ mm bez přihřívání. Spotřeba energie u tohoto zařízení je nízká. Při kování na radiálním kovacím stroji je 1,5krát vyšší a při kování na lisu se dvěma kovádky je dokonce 3 až 4krát vyšší. Za dva roky se na tomto zařízení vykovalo 20 000 t ingotů o hmotnosti 5 až 10 t. Výrobnost na tomto zařízení je dvojnásobná oproti kování na konvenčním lisu stejné velikosti. Využití kovu je o 10 až 12 % vyšší. Tolerance a přídavky na obrábění jsou výrazně nižší.

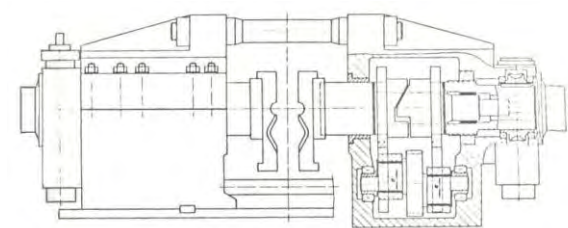
Stejně zařízení je instalováno i na lisu 12,5 MN a na lisu 20 MN v kovárně Burnmaš v Iževsku. Kovou se i slitiny Ti. Toto zařízení je možné používat jen pro kování tyčí kruhového a čtvercového průřezu, které ovšem v běžném sortimentu značně převažují. K obsluze lisu se musí použít kovářské manipulátory, poněvadž osa kovaného kusu se během kování snižuje.

Jelikož se přídavné zařízení na obou lisech osvědčilo, instalovala kovárna stejné zařízení i pro lis 45 MN. Tento lis má dvousloupovou konstrukci. Kovou se zde i děrované polotovary na trnu. Celkem je již provozu 10 těchto zařízení na lisech od 10 do 45 MN. Kovou se i duté výkovky o vnějším průměru 450 až 1500 mm, při tloušťce stěny 60 až 250 mm a délce 5 až 12 m. Jelikož je o tyto výkovky zájem, vyvíjí se větší zařízení, která budou umožňovat výrobu plných i dutých výkovků s vnějším průměrem 1000 až 3000 mm z ingotů o průměru 1300 až 4000 mm na lisech o síle 60 až 150 MN [18].

3.2 Dvoukovadlový prodlužovací stroj

Na počátku osmdesátých let minulého století byl postaven mechanický dvoukovadlový radiální kovací stroj. Obě kovádky se pohybují ve vodorovném směru a

jsou opatřena dvěma kalibry. Prvý vyrobený stroj (obr. 7) měl sílu 12,5 MN.



Obr. 7 Dvoukovadlový prodlužovací stroj [19]

Kovadla dosedají na kovaný kus z boku. Lze je přesunovat, tím se do pracovní pozice dostane jiný kalibr. Přitom osa kování je stále ve stejné úrovni, což umožňuje využít manipulátory zjednodušené konstrukce. Pohon je mechanický, kadence úderů je vysoká [20]. Tento typ stroje se však nerozšířil.

3.3 Další řešení

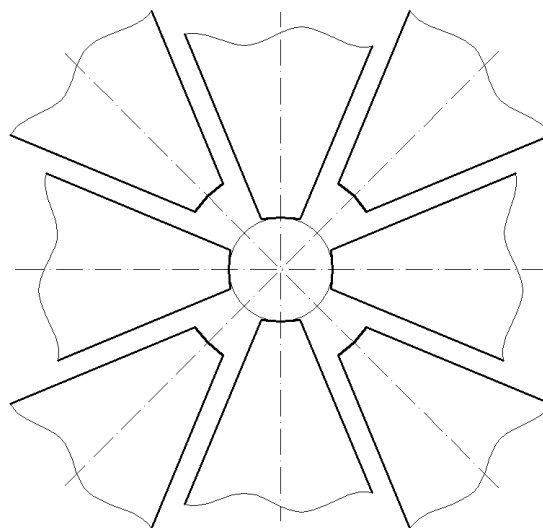
Ve snaze zjednodušit a zlevnit konstrukci vyvinula firma Pahnke stroj složený ze dvou hydraulických lisů umístěných těsně za sebou, přičemž jeden byl orientován svisle a druhý vodorovně. Stroj měl jednoduše řešený hydraulický systém [21].

Firma SMS Meer začala vyrábět radiální kovací stroje upravené pro výrobu předkovků v zápustkových kovárnách. Upraveno je především ovládání stroje, které umožňuje dosáhnout jakýkoliv libovolný osově souměrný tvar v podélném směru pro předkování a toto zařízení ho vyrobí, aniž by bylo nutné měnit kovadla. Dále je upraven výkon stroje tak, aby pracovní cyklus odpovídal cyklu příslušné kovací linky. Prvý z těchto předkovacích strojů byl dodán do Japonska [22]. Toto řešení lze považovat za perspektivní pro výrobu velkých podélných předkovků v menších sériích. Běžně se pro výrobu těchto předkovků používají stroje pro příčné klínové válcování nebo kovací válce. V obou případech jsou však třeba drahé nástroje pro každý typ předkovku, kdežto radiální kovací stroj pracuje s univerzálními kovadly.

Radiální kovací stroje se uplatňují při překovávání wolframu, molybdenu a dalších kovů s vysokým bodem tání. Jde vesměs o malé polotovary vyrobené práškovou metalurgií, které je třeba ztuhnout, aby pak z nich bylo možné táhnout drát. Dále se radiální kovací stroje uplatňují při tváření trubek za studena pro výrobu různých strojírenských součástek.

3.4 Radiální kovací stroje ve válcovnách

Radiální kovací stroje se díky svým nesporným přednostem začaly uplatňovat i ve válcovnách. K tomu účelu byl vyvinut stroj s 8 kovadly označovaný jako průchozí nebo vysokoúběrový. Princip jeho činnosti je znázorněn na obr. 8. Střídavě na materiál udeří vždy jedna čtveřice kovadel a pak druhá.



Obr. 8 Princip činnosti osmikovadlového stroje

Nejčastěji se takový osmikovadlový stroj využívá jako náhrada předválcovacího pořadí válcoven tyčí. V jenom stroji se provádí úběr až 4 : 1. Existují i stroje se dvěma rovinami kování, v každé rovině pracuje 8 kovadel. V nich se dosahuje úběr 10 : 1.

Hojas [23] uvádí příklad válcovny tyčí, u níž radiální kovací stroj nahrazuje předválcovací pořadí. Výrobnost tratě je 150 000 t/r. Na osmikovadlových strojích s vysokou kadencí úderů se dosahuje rychlost posuvu až 22 m/s [24]. Uvažuje se i o využití rychlokovacího stroje pro redukci průřezu plynule odlitého bloku v místě, kde má blok ještě tekuté jádro [25].

Válcovna společnosti Robin Steel Co. v Dunkirk v USA provozuje linku na tyče se dvěma kovacími stroji. Za ní následuje hotovní sedmistolicové pořadí. Každý předkovací stroj má 8 kovadel. Výchozí průřez je 270 x 270 mm. Z prvního předkovacího stroje vychází tvářený kus s kruhovým průřezem, z druhého stroje vychází výkovek s přibližně obdélníkovým průřezem na výšku, což je výhodné pro kalibraci hotovního pořadí [26].

Firma Vallourec & Mannesmann Tubes instalovala radiální kovací stroj RF 45 pro výrobu trubek převážně tlustostěnných. Výchozí polotovar se děruje na klasické Mannesmannově stolici. Na rychlokovacím stroji se pak kuje trubka na hotovní průměr. Kovou se i trubky s přírubami a nejrůznějším tvarováním [27]. Existují i stroje určené pro úpravu konců trubek včetně pýchování.

Závěr

Uvedené příklady použití radiálních kovacích strojů ilustrují širokou škálu jejich využití. Kromě kování ušlechtilých ocelí se tyto stroje osvědčily i při kování tvarových výkovek, jako jsou nápravy železničních vozů a předkovky pro zápustkové výkovy.

Byly konány pokusy s různými konstrukčními obměnami, které se však většinou neujaly. Jako spolehlivé a funkční se ukázalo přídavné zařízení ke

kovacímu lisu, vyvinuté ruskou formou Ťažprommaš. Doporučuje se s ním počítat jako s možnou alternativou pro ekonomickou výrobu podélných a dutých výkovků.

Literatura

- [1] HONENSTEIN, K., HOLL, A., HERNDL, O.: Die neue vollhydraulische Langschmiedemaschine bei Schmidt+Clemens. *Stahl und Eisen*, 1994, č. 7, s. 31-37
- [2] PANKE, H.-J.: Schmiedemaschine mit hydraulischen Antrieb – Entwicklung und Betriebsergebnisse. *Stahl und Eisen*, 1988, č. 22, s. 1093-1096
- [3] Long forging at BSC Rotherham Works. *Steel Times*, 1979, č. 2, s. 113-114
- [4] KÜBERT, A.: NC in der Umformtechnik. *Werkstatt und Betrieb*, 1980, č. 8, s. 547-558
- [5] VACCARI, J. A.: Forger tackles stepped shafts. *American Machinist*, 1986, č. 4, s. 91-94
- [6] *The British Steelmaker*, 1980, š. 5, s. 10
- [7] HOHENSTEIN, K., HOLL, A., HERNDL, O.: Die neue vollhydraulische Langschmiedemaschine bei Schmidt + Clemens. *Stahl und Eisen* 1994, č. 7, s. 31-37
- [8] Werkstoff-Union errichtet neue Schmiedeanlage. *Stahl und Eisen*, 1993, č. 11, s. 19
- [9] MEYBOHM, C., NIESCHWITZ, P., DREINHOFF, P.: Experience with Hydraulic Forging Machines from SMS Meer. In: *14th International Forgemsters Meeting*, Wiesbaden, 2000, s. 164-170
- [10] *Matallurgical Plant and Tehnology Intern.* 2000, č. 1, s. 33
- [11] Velký radiální kovací stroj v Číně. *Kovárenství*, 2005, č. 26, s. 25
- [12] LICHTENEGGER, G., WIESNER, R.: The New GFM Radial Forging Machine RF-100 at BOHLER Edelstahl in Kapfenberg, Austria. In: *18th International Forgemasters Meeting*, Pittsburgh, USA, September 2011 s. 143-147
- [13] Universal Stainless starts radial forge. *Forging*, July/August 2012, s. 6
- [14] FRANZKE, M. aj.: The Open Die Forging Industry associated with the German Steel Institute VDEh/Germany. In: *17th International Forgemasters Meeting*, Santander Španělsko, listopad 2008.
- [15] KNAUF, F., NIESCHWITZ P.-J.: Erfahrungsbereich zum hydraulischen Radialschmieden. *Schmiede Journal*, März 2014, s. 58-62
- [16] VHM a.s. – prezentace firmy. *Kovárenství*, 2012, č. 45, s. 53-58
- [17] LAZORKIN, V., PETROV, N.: Four-die radial forging device – an attached experiment for conventional forging press. In: *16th International Forgemasters Meeting*, October 2006, Cutlers' Hall, Sheffield, Great Britain
- [18] LAZORKIN, V., MĚLNÍKOV, J.: New Technologies of Forging of Ingots and Blanks by Four Dies In Open-Die Forging Preses. In: *18th Internationale Forgemasters Meeting* 2011, Pittsburgh, s. 328
- [19] HOJAS, H.: Vierhämmer-Langschmiedemaschine. In: *Freiformschmieden. Grundlagen und betriebliche Verfahren*, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1980, s. 61
- [20] Hydraulische Schmiedemaschine. *Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung*, 1985 č. 2, s. 122
- [21] PAHNKE, M.: FFP-Press and Quadropress: Two Completely New High Performance Machines for Open Die Forging. In: *13th International Forgemsters Meeting*, Pusan s. 415
- [22] <http://forgingmagazine.com/forming/sms-develops-new-horizontal-machine?NL=FORG-01&Issue=FORG-01>
- [23] HOJAS, H.: Long and continuous forging machine – development and field of application. *Metals Technologies*, 1979, č. 812, s. 449-155
- [24] KOCH, H.: Forging rolling plant for the product of steel bars. *Steel Times*, 1977, č. 11, s. 74-78
- [25] LUBINGER, D.: New Radial Forging Equipment Advances Forming Technology. *Industrial Heating*, duben 1997, s. 41-43
- [26] *Iron and Steel Engineering*. 1981, č. 9, s. 55-56
- [27] KNEIBIER, A., WIESER, R., KÜMMERLING, R.: Premium Forged Pipes TM on a GFM Forging Machine. In: *18th International Forgemsters Meeting*, Pittsburgh, USA, September 2011 s. 335-338

ArcelorMittal Ostrava investuje 400 milionů do modernizace výroby surového železa

Tisková zpráva AMO

16. 9. 2014

ArcelorMittal Ostrava (AMO) modernizuje tři ohřivače větru, které ohřívají vzduch vháněný do vysoké pece. Nové ohřivače zvýší teplotu horkého vzduchu o 150 °C, čímž se sníží nejen objem spalovaného koksu, ale také emise CO₂. Kromě ekonomických úspor se dosáhne příznivého účinku na životní prostředí. Hodnota investice je 400 mil. Kč.

Tapas Rajderkar, generální ředitel společnosti AMO oznámil tuto novou významnou investici krátce poté, co společnost zmodernizovala zařízení pro odlévání oceli (2013). Modernizace ohřivačů větru spočívá v celkové výměně vnitřního vybavení ohřivačů, které je tvořeno vyzdívkou z žáruvzdorného zdiva a vyhřívacím zařízením. Zvýší se účinnost spalování a sníží spotřebu koksu ve vysoké peci, který se používá jako palivo.

Dodavatelem stavby je německá společnost Paul Wurth Refractory & Engineering GmbH. Celková rekonstrukce zařízení probíhá za plného provozu. Na začátku příštího roku budou uvedeny do provozu dva nové ohřivače, modernizace třetího bude dokončena v lednu 2016.

Vliv použití tlakových a standardních průvlaků na vlastnosti drátu po tažení

Influence of Use of Prepressure and Standard Dies to Properties of Wire after Drawing

Ing. Petr Buchta¹

¹ŽDB DRÁTOVNA a.s., Jeremenkova 66, Pudlov, 735 51 Bohumín, Česká republika

V článku je provedeno srovnání vlastností za sucha finálně taženého drátu, který byl tažen za použití standardních tvrdokovových průvlaků a tlakových průvlaků. Dosažené vlastnosti tažených drátů ukázaly na vliv použitého typu průvlaků.

Klíčová slova: standardní průvlak, tlakový průvlak, vlastnosti taženého drátu

The article compares the properties of finally dry drawn wire, which was drawn by using of standard carbide dies and pressure dies. Achieved properties of drawn wires shown to influence the type of dies.

Keywords: standard die, pressure die, properties of drawing wire

Pro holé lanové ocelové dráty norma EN 10264 specifikuje základní požadované vlastnosti drátů: rozpětí pevností a tolerancí průměru drátu, minimální počty krutů a střídavých ohybů. V současnosti se parametry požadované normou stále častěji jeví jako nedostatečné a výrobci lan kladou důraz na další, obtížně specifikovatelný parametr - delší životnost lan. To vede k potřebě řešení zvýšení únavových vlastností drátů, aby k jejich praskání v lanech nastalo až po delší době užívání lana.

Zvyšování únavových vlastností tažených ocelových drátů je poměrně složité, protože tyto vlastnosti ovlivňuje mnoho faktorů, které jsou dány nejen kvalitou válcovaného drátu, ale rovněž i výrobním postupem. Výrobní postup je volen s ohledem na finální použití taženého drátu a také s ohledem na jeho finální průměr.

Pro výrobu daného průměru drátu je, právě s ohledem na použití lanka, volen následující výrobní postup: Moření a povrchová úprava válcovaného drátu → tažení předtahového průměru → patentování → moření a povrchová úprava → finální tažení

Kvalitu finálně taženého drátu v tomto toku výroby ovlivňuje:

- válcovaný drát: mikročistota, struktura a její rovnoměrnost, povrchové vady,
- moření a povrchové úpravy: povrchová úprava po moření slouží jako ochrana drátu proti korozi a současně jako nosič maziva pro následné tažení; u holých drátů se nejčastěji používají mýdla na bázi boraxu nebo kombinace fosfátu a mýdla,
- tažení: volba celkových plošných úběrů, volba jednotlivých dílčích úběrů, geometrie průvlaků, druh průvlaků, použité mazivo, technický stav drátotahů, vedení drátu v drátotahu, rychlost tažení,

- patentování: tepelné zpracování, prováděné v průběžných patentovacích linkách, spočívající v ohřevu drátu do oblasti austenitu a následné ochlazení při konstantní teplotě okolo 550 °C; cílem je obnovení deformované struktury, získání rovnoměrného lamelárního perlitu.

Pro rychlou reakci na požadavek zákazníka u objednaného drátu zvolili pracovníci technologie výrobního provozu test, spočívající ve změně pracovních nástrojů, tj. průvlaků. Použili průvlakovou sadu ze standardních průvlaků a následně z tlakových průvlaků.

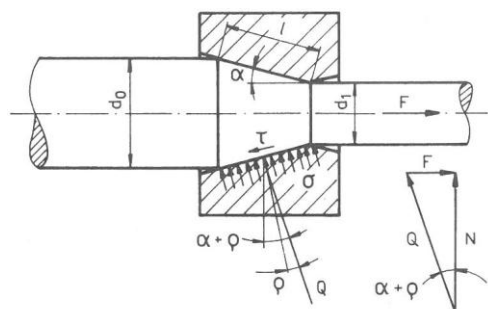
1. Princip tažení

Tažení ocelového drátu za studena spočívá v průchodu drátu kuželovým otvorem průvlaků, při čemž dochází k jeho plastické deformaci materiálu, zmenšení příčného průřezu a prodloužení. Dochází ke zvyšování pevnosti, meze kluzu, meze pružnosti a tvrdosti. Snižují se plastické vlastnosti, např. tažnost.

Na kuželovém povrchu průvlaků délky l působí (zjednodušeně) v pásmu deformace příčná síla Q , která je vyvolána působením vnější tahové síly F . Příčná síla působí vlivem tahného úhlu kužele a tření mezi povrchem drátu a pracovní částí průvlaků ve vztahu k vertikální složce síly N pod úhlem $\alpha + \rho$ (obr. 1).

Z trojúhelníku vytčeného složkami sil lze stanovit základní rovnici pro tahovou sílu [1]:

$$F = Q \cdot \sin(\alpha + \rho)$$
$$F = N \cdot \operatorname{tg}(\alpha + \rho)$$



Obr. 1 Rovnováha sil v otvoru průvlatku podle E. Siebela [1]
Fig. 1 Balance of forces in the die hole by E. Siebel [1]

Tření je tedy jedním z vlivů ovlivňujících kvalitu taženého drátu. Na tření mezi povrchem drátu a průvlatkem má vliv geometrie průvlatku, použité mazivo, rychlost tažení, kvalita povrchu drátu, kvalita povrchu průvlatku a podmínky tažení.

2. Použité typy průvlatků

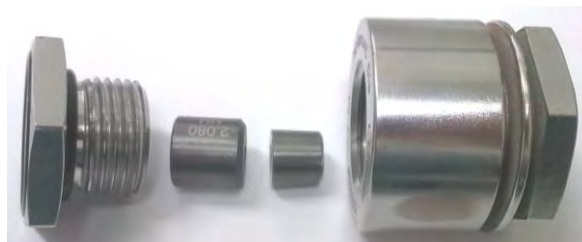
Pro test byly použity standardní průvlatky (objímka $\varnothing 43 \times 25$ mm) a tlakové průvlatky od firmy Paramount (rozměr sestaveného průvlatku $\varnothing 43 \times 44$ mm).



a)



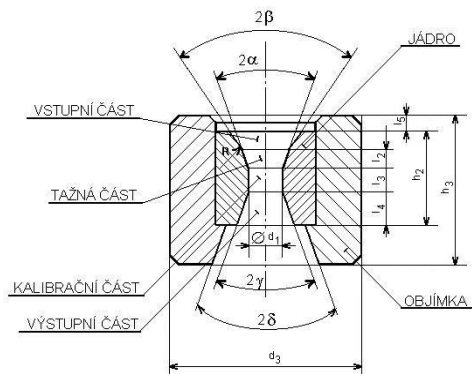
b)



Obr. 2 Použité typy průvlatků: a) standardní průvlatk, b), c) tlakový průvlatk
Fig. 2 Applied types of dies: a) standard die, b), c) pressure die

Průvlatky plní funkci tváření a mazání. Skládají se z jádra ze slinutých karbidů a z ocelové objímky. U tlakového průvlatku je to tažné jádro. Jádro průvlatku lze rozdělit na 4 části (obr. 3):

- vstupní, která zajišťuje mazání (vtahování práškového maziva drátem do tažné části průvlatku)
- tažnou, ve které probíhá vlastní deformace
- kalibrační, která zajišťuje rozměrovou přesnost
- výstupní



Obr. 3 Schéma standardního tvrdokovového průvlatku
Fig. 3 Scheme of a standard hard metal die

Standardní průvlatky:

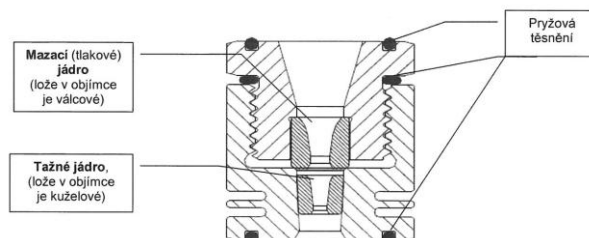
Jádro mají do objímky zalísované za tepla. Schéma průvlatku je uvedeno na obr. 3. Hlavní předností je jejich jednoduchá konstrukce, kdy objímka a jádro tvoří jeden celek. Jejich nevýhodou může být to, že nezajistí

takovou kvalitu mazání, jaká se docílí u tlakových průvlatků.

Tlakové průvlatky od firmy Paramount:

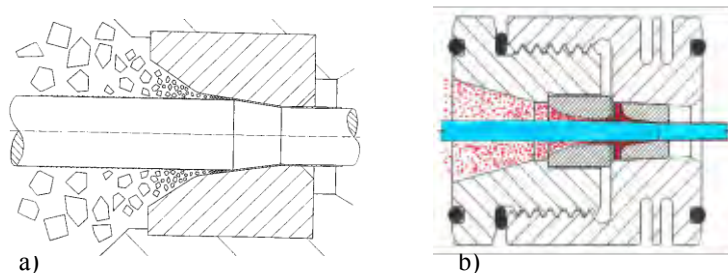
Jsou z rozebíratelné objímky sestávající z mazacího jádra a tažného jádra. Otvor mazacího jádra má větší průměr než je průměr drátu vstupujícího do průvlatku. Drát procházející mazacím (tlakovým) jádrem vnáší práškové mazivo do prostoru tažného jádra, kde dochází k jeho stlačování. Tím je zvýšen tlak maziva, které je následně stlačováno a drátem vtahováno do pracovní části tažného jádra průvlatku.

Schéma tlakového průvlatku je uvedeno na obr. 4 a jeho pozice na tažném stroji ukazuje obr. 6.



Obr. 4 Schéma tlakového průvlatku od firmy Paramount
Fig. 4 Scheme of pressure die from firm Paramount

Znázornění postupu maziva do deformační zóny průvlatků znázorňuje obr. 5.



Obr. 5 Postup maziva do deformační zóny: a) standardní průvlak [2], b) tlakový průvlak
Fig. 5 Procedure of lubricant into the deformation zone: a) standard die [2], b) pressure die

Zásobník maziva
Průvlak s přímým
vodním chlazením



Matice
pro utažení
průvlaku

Obr. 6 Umístění průvlaku v průvlakovém boxu drátotahu
Fig. 6 Location of the die in the die box of drawing machine

Tlakové průvlakky bývají používány pro dosažení lepších podmínek mazání drátu v průvlakku. Tím se docílí:

- vyšší životnosti tlakových průvlaků a tím zvýšení produktivity tažení u velkoobjemové výroby jednoho výrobku,
- možnosti zvýšení rychlosti tažení mající opět vliv na zvýšení produktivity tažení,
- dosažení vyšší kvality taženého drátu.

Nevýhody používání tlakových průvlaků spočívají v následujících bodech:

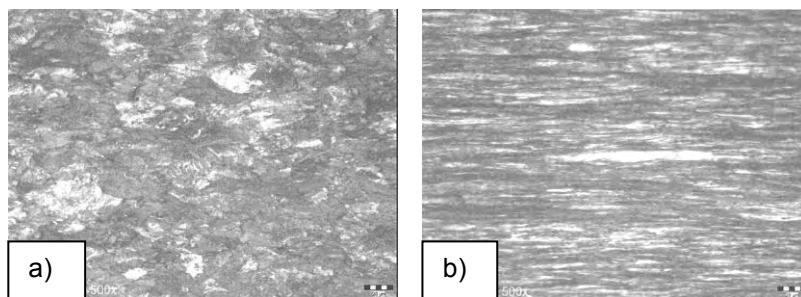
- Tlakové průvlakky jsou náročnější na logistiku průvlakového hospodářství. V objímce tlakového průvlaku jsou 2 jádra (mazací a tažné), kdy mazací jádro má být voleno s ohledem na průměr drátu vstupujícího do průvlaku. To vyvolává potřebu správné a přesné velikosti mezery mezi drátem a mazacím průvlakem pro zajištění správné funkce tlakového mazání.
- Tlakové průvlakky je nutno rozebírat a sestavovat do objímky. Pro správnou funkci je nezbytné použití správného průměru mazacího jádra v objímce ve vazbě na průměr drátu vstupujícího do takového průvlaku.
- Je potřeba časového prostoru pro přípravu před samotným použitím při tažení a nastává riziko nesprávného sestavení průvlaku spočívající v nepřesném uložení jader v průvlakku a použití nesprávného průměru mazacího (tlakového) jádra. Zejména plochy objímky, kde jsou uložena jádra, je nutno udržovat v maximální čistotě.

- U tlakových průvlaků jsou vyšší pořizovací náklady a provozní náklady, i když mazací jádro nepřichází do kontaktu s drátem – jsou totiž zapotřebí dvě jádra. Rozebiratelná objímka, která je z průvlaku cenově nejnákladnější, se nepatrně postupně opotřebovává v místě uložení tažného průvlaku a je ji nutno kontrolovat. Pryžové těsnicí kroužky se rovněž opotřebovávají. Pro rozebírání a sestavování jednotlivých průvlaků je nezbytné speciální nářadí pro šroubování a vytlačení kuželového tažného jádra.

3. Finální tažení testovaného drátu

Při provozních zkouškách byl tažen finální průměr drátu 1,6 mm z patentovaného předtahového drátu o jmenovitém průměru 4,15 mm. Drát byl vyroben z oceli s obsahem uhlíku 0,86 %; povrchová úprava před tažením spočívala z fosfátování a nanesení mýdla. Tažení na obou typech průvlaků se provádělo na jednom vstupním materiálu (tavba, tažení předtahového průměru, patentování, moření a povrchová úprava). Stejná byla i rychlost tažení, počet průvlaků v úběrové sadě a mazivo.

Tažení probíhalo na přímotažném drátotahu za standardních výrobních podmínek. Rozdíly ve struktuře drátu po prvotním tažení po fosfátování a po finálním tažení na hotový průměr jsou patrné z obr. 7, který jasně ukazuje na dosaženou texturu.



Obr. 7 Struktury testovaného drátu - a) patentovaný vstupní průměr; b) tažený finální průměr
Fig. 7 Structures of the test wire - a) patented input diameter; b) the drawn final diameter

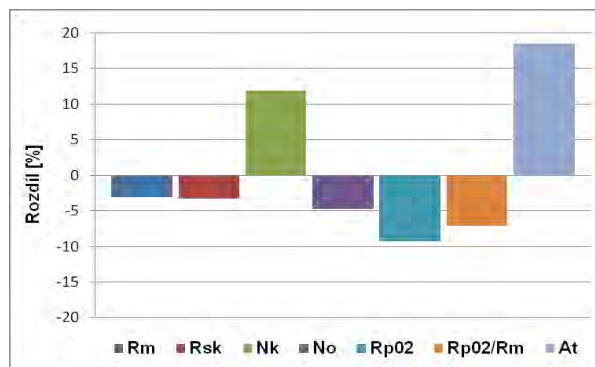
4. Výsledky provozního zkoušení

Na taženém drátu průměru 1,6 mm byla hodnocena jmenovitá mez pevnosti R_m , mez pevnosti vztažené

na skutečný průměr drátu R_{sk} , počet krutů N_k do lomu na délce vzorku 160 mm, počet střídavých ohybů N_o , smluvní mez kluzu R_{p02} , poměr parametrů R_{p02}/R_m a celková tažnost A_t . Výsledky testů obsahuje tab. 1. Výsledky jsou uvedeny v tab. 1 a obr. 8.

Tab. 1 Výsledky hodnocených parametrů finálně taženého drátu
Tab. 1 The results of the evaluated parameters finally drawn wire

Průvlaky	R_m	R_{sk}	N_k	N_o	R_{p02}	R_{p02}/R_m	A_t
[-]	[MPa]	[MPa]	[-]	[-]	[MPa]	[-]	[%]
Standardní	2130	2170	37	22	1925	91	2,2
Tlakové	2066	2102	42	21	1762	85	2,7



Obr. 8 Procentuální rozdíl u hodnocených parametrů
Fig. 8 The percentage difference in the evaluated parameters

Naměřené provozní výsledky v tab. 1 ukazují, že parametry charakterizující především plastické vlastnosti oceli jsou po tažení drátu v tlakovém průvlaku vyšší než ve standardním průvlaku. Svědčí o tom i obr. 8, který ukazuje rozdíly v dosažených hodnotách všech vyjmenovaných parametrů při tažení standardním a takovým průvlakem. Zejména bylo, na tlakových průvlacích, dosaženo příznivějších výsledků u počtu krutů (N_k), poměru R_{p02}/R_m a celkové tažnosti (A_t).

Jako zpětnou vazbu k výrobnímu postupu zákazník uvedl, že lanko vyrobené z drátu taženého v tlakových průvlacích, mělo při únavových testech vyšší životnost.

Závěr

Výsledky provozního testu ukázaly na možnost zvýšení životnosti lanových drátů využitím tlakových průvlaků při tažení drátu. Změna typu průvlaků měla vliv zejména na mez kluzu, poměr meze kluzu k mezi pevnosti, počet krutů do lomu a tažnost. Vliv tlakového průvlaků na uvedené parametry lze vysvětlit tím, že tažením na těchto průvlacích bylo dosaženo lepších podmínek mazání a tím i podmínek tažení. Vzhledem ke kladnému hodnocení ze strany zákazníka, který testovaný drát používá v ne zcela standardním lanku, došlo k trvalému provoznímu zavedení tlakových průvlaků pro finální tažení tohoto drátu.

Literatura

- [1] J. MARCOL, a kol.: *Tažený ocelový drát* - 1. díl. ŽDB Bohumín, Kleinwächter, 1996, s. 101-102
- [2] P. ENGHAG.: *Steel wire technology*. Repro Örebro University, 2011, č. 5, s. 178, IBSN91-631-1962-5

ze spolkové činnosti a odborných akcí



7. mezinárodní konference European Oxygen Steelmaking Conference

Ve dnech 9. až 11. září letošního roku proběhl v Třinci 7. ročník významné evropské konference s názvem European Oxygen Steelmaking Conference (EOSC). Hlavním organizátorem konference byla Česká hutnická společnost (ČHS). Tato konference je zařazena v mezinárodním kalendáři evropských a světových odborných konferencí sdružení International Society and Steelmaking Institutes (www.issisteel.org). ČHS je jejím členem od jejího založení v roce 2006. Letošní 7. ročník navázal na konferenci se stejným názvem, která se konala v roce 2011 ve švédském Stockholmu.

Spoluorganizátory konference byly tyto subjekty: OCELOT s.r.o. – vydavatel Hutnických listů, společnost MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství VŠB-TU Ostrava, TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s. a město Třinec. Konference se konala v prostorách kina Kosmos a kulturního domu Trisia v Třinci.

Konference byla zaměřena na výrobu oceli v kyslíkových konvertorech, sekundární zpracování oceli, provozní zkušenosti, ekonomiku a dopady na životní prostředí. Jednání konference bylo vedeno v anglickém jazyce. Třídenní jednání začalo plenární sekcí, kde vystoupili s přednáškami tito autoři:

- Reinhard Fandrich, Steel Institute VDEh, Germany:
Steel Production in Europe with Special Focus on Germany – Facts and Figures 2012/2013
- Hans-Jürgen Odenthal, SMS Siemag AG, Germany:
Recent SMS Siemag Developments in BOF Steelmaking
- Jan Czudek, TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s.:
Speech of the Chairman of the Board – EOSC 2014 in Třinec, 9.-11.9.2014
- Jiří Cupek, TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s.:
30 Years of Steel Production in BOF Steel Plant in Třinecké železářny

Dále probíhala 2 paralelní jednání v 9 sekcích s těmito názvy :

1. Fundamentals of oxygen steelmaking process
2. Charge materials and their preparation
3. Technologies of the primary steelmaking
4. Physical and mathematical modeling of the process
5. Ladle metallurgy
6. Technologies of stainless steel
7. Plant operation experience
8. Automation and on-line process analyses
9. Environmental protection

Na konferenci zaznělo celkem 60 odborných přednášek. Konference se zúčastnilo celkem 144 odborníků z 20 zemí: České republiky, Rakouska, Bosny a Hercegoviny, Kanady, Egypta, Finska, Francie, Německa, Číny, Indie, Japonska, Jižní Koreje, Lucemburska, Holandska, Španělska, Švédska, Taiwanu, Velké Británie, Ukrajiny a USA.

Nejvíce přednášek bylo prezentováno v sekci 7 se 12 příspěvky, v sekci 8 s 9 příspěvky a v sekci 9 s 8 příspěvky.

Většina přednášek byla zaměřena na tyto 3 tématické okruhy:

- Snižování nákladů na výrobu oceli ve všech rozhodujících uzlech výroby od vstupu základních surovin, přes konvertor až po hotovu ocel připravenou k odlévání. Tato oblast byla zaměřena jak na technické zařízení, tak i na nové optimalizované technologické postupy výroby.
- Zvyšování kvalitativních parametrů výroby oceli. Výrobci oceli musí neustále reagovat na zvyšující se kvalitativní požadavky na ocel. Jedná se hlavně o optimalizaci současně používaných technologických postupů výroby, například s důrazem na co nejužší rozpětí chemického složení požadovaných prvků v oceli, nízký obsah vodíku nebo řízený obsah dusíku.

- Snižování dopadu výroby oceli na pracovní a životní prostředí. Toto je poměrně široká problematika zahrnující vliv technologie výroby na pracovníky v ocelárně, problematiku emisí a imisí a v neposlední řadě zpracování odpadů, které vznikají při výrobě oceli.

Na konferenci vystavovaly 3 významné evropské firmy, které dodávají zařízení pro ocelárny: SMS Siemag AG, Německo, Siemens VAI Metals Technologies GmbH, Rakousko a Heraeus Electro-Nite International N.V., Rakousko.

Kromě odborných přednášek proběhlo i neformální setkání účastníků konference na Fojtství v Třinci-Oldřichovicích, kde účastníci konference v malebném prostředí Beskyd ochutnali typicky slezské jídlo, poslechli si dětský pěvecký soubor Čučorietky a cimbálovou muziku Šmykňa.

Tato konference je jedním z výstupů řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky. Hlavním řešitelem projektu je VŠB – Technická univerzita Ostrava,

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství. Spoluřešitelem projektu je společnost MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o..

Sborník přednášek z konference je možno objednat na e-mailové adrese: marketa.bergerova@mmvyzkum.cz. Více informací o konání konference je možno nalézt na webových stránkách konference: www.eosc2014.cz.

Na základě ohlasů účastníků konference je možno konstatovat, že konference měla velmi vysokou odbornou i společenskou úroveň. Účastníci konference byli rovněž překvapeni moderním vzhledem hutnického města Třinec, ale i příjemným prostředím Beskyd. Tato konference přispěla k propagaci ČHS, města Třince i Třineckých železáren, které v letošním roce slaví 175 let od svého založení.

*Ing. Jaroslav Pindor, Ph.D.
předseda organizačního výboru konference
místopředseda České hutnické společnosti*



historie hutnictví

Hutnické zpracování polymetalických Pb-Cu-Zn-Ag rud na Českomoravské vrchovině

Metallurgical Processing of Complex Pb-Cu-Zn-Ag Ores on the Bohemia-Moravia Highlands

prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.¹, Ing. Drahomíra Janová², Ing. Lubomír Stránský, CSc.², doc. Ing. Libor Pantělejev, Ph.D.², prof. Ing. František Kavička, CSc.², Ing. Bohuslav Sekanina, CSc.², Ing. Zdeněk Spotz³, Ph.D., Karel Křížek⁴

¹ ÚFM v.v.i. Akademie věd České republiky, Žitkova 22, 616 62 Brno, Česká republika

² Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Technická 2, 616 64 Brno, Česká republika

³ Vysoké učení technické v Brně, Středoevropský technologický institut, Technická 3058/10, 616 00 Brno, Česká republika

⁴ Komenského 289, 588 56 Telč, Česká republika

Předložený příspěvek pojednává o metalurgickém zpracování polymetalických Pb-Cu-Zn-Ag rud v oblasti Českomoravské vrchoviny. Hlavní popisované lokality v tomto příspěvku jsou – v minulosti Německý Brod, v současnosti Havlíčkův Brod, bývalé královské město Jihlava, které hrálo hlavní roli v polovině 14. století a též královské město Kutná Hora na začátku 14. století s tehdy nejbohatšími ložisky polymetalických rud v české zemi. Cílem článku je poukázat na fyzikálně chemickou podobnost metalurgického procesu, která byla v regionu Havlíčkův Brod, Jihlava a také Kutná Hora statisticky významně spojena s prázdně reakčním režimem metalurgického zpracování těchto rud od 14. až do počátku 17. století. Statistickou významnost této fyzikálně-chemické podobnosti potvrdil test chemického složení souboru metalurgických strusek odebraných z 9 nalezišť.

Klíčová slova: polymetalické rudy, metalurgické zpracování, Českomoravská vrchovina, 14. až 17. století

This article deals with metallurgical processing of complex Pb-Cu-Zn-Ag ores in the region of Bohemia-Moravia highlands in the Czech Republic. The main described localities in this article are - in the past times Deutsch Brod (nowadays Havlíčkův Brod) and royal town Jihlava, which played an important role in the mid of the 14th century, and also royal town Kutná Hora, - which also played the main role at the beginning of the 14th century. The ore from Kutná Hora had particularly extra high content of mineral argentite. The aim of this article is to point out the physical-chemical similarity, which is connecting the metallurgical processing, which was used in the region of Havlíčkův Brod, Jihlava and also Kutná Hora. This physical-chemical similarity characterizes the reduction mode, which was presumably used in the course of metallurgical processing during 14th – 17th centuries at these three localities. The testing procedure [3] was applied for determination of chemical composition of the metallurgical slags 1 to 9 in (see table 1). Subsequent text describes the origin of individual metallurgical slags:

Slag 1 Kutná Hora - includes the samples from a dump near the Vrba mill;

Slag 2 Grodl mill - includes the samples from meadow and stream near the Grodl mill;

Slag 3 Simtany - includes the samples from small dumps near the village Simtany;

Slag 4 - includes the samples from former melting house above the Dolní dvůr, the samples come from meadow and road;

Slag 5 - includes the samples from the locality Hrubá grove, the samples come from the field;

Slag 6 - includes the samples from a small dump near the gallery Rosa, this gallery in the village Strbřínský Hory is protected by law;

Slag 7 - includes the samples, which come from a dump near the gallery Jan Nepomucký protected by law in Jihlava - Hybrálec-Hamer; near smaller lake

Slag 8 - includes the samples from cluttered up gallery near the Master like (Mistrovský) fishpond;

Slag 9 - includes the samples on the rods from Puchyrna (it is a secluded dwelling in the village Jezdovice). The towns Kutná Hora and Jihlava belonged from the 14th till 17th centuries in to Czech kings, and the Deutsch (Havlíčkův) Brod belonged to the Lords of Lichteburg. The relations between Czech and German inhabitants living and working in the towns Kutná Hora and Deutsch Brod, were . in peace times always correct and without influence of nationalism.

Key Words: *complex Pb-Cu-Zn-Ag ores, metallurgical processing, region of Bohemia-Moravia highlands, 14th – 17th centuries*

Produktem hutního zpracování olovnatých polymetalických rud je kromě hutního olova také sekundární odpad – strusky, obsahující jistá množství doprovodných kovů těchto rud. K těmto kovům lze počítat železo, měď, zinek, stříbro a zpravidla také nevelká, spíše stopová množství dalších příměsí, jako je antimon, bizmut, lantanidy aj. kovy. Jistou představu o složení olovnatých polymetalických rud, těžených v oblasti Českomoravské vrchoviny minulosti, umožňuje získat literatura [1]. Zmíněný soubor prací obsahuje podrobný a analyticky doložený popis jejich stavu po jejich hutním zpracování, spolu a uvedením chemického složení těžených rudnin a strusek. Jsou zaznamenány stavy hutnický zpracovaných polymetalických rud v okolí Havlíčkova Brodu, v pásmu Jihlavy, v jejím blízkém i vzdálenějším okolí, dále na Kunštátsku, ale též na Nedvědicu, na bývalém Pernštejnském panství a také v Kutné Hoře, která přiléhá k západnímu okrajovému pásmu Vrchoviny. Tedy hlavně tam, kde byly ve středověku až po začátek novověku, tj. od 14. století až po začátek 17. století těženy a cestou hutní technologie zpracovávány polymetalické Pb-Cu-Zn-Ag rudy.

Cílem tohoto předloženého příspěvku je poukázat na silně statisticky významnou fyzikálně chemickou podobnost, která spojuje hutní zpracování polymetalických rud doposud sledovaných lokalit Českomoravské vrchoviny od jejího okrajového pásma přes Havlíčkovobrodsko, Jihlavsko a Kunštátsko, až po jižní a jihovýchodní část pohoří.

Tato podobnost se odráží ve významné fyzikální podobnosti a příčinné souvislosti chemického složení strusek, produkovaných jako sekundární odpad při hutnickém zpracování polymetalických rud. Z toho bylo možno s větší či menší pravděpodobností soudit také na podobnost hutnických pecí, teplotních i časových režimů.

K posouzení podobnosti bylo z dosavadního průzkumu a výsledků chemických analýz vybráno celkem devět souborů hutnických strusek. Vybrané soubory jsou charakterizovány souhrnnou tab. 1. Charakteristice vybraných souborů taveb předchází úvaha o použitém režimu hutního zpracování. Předpokládalo se, že na zpočátku 14. století byly, přesněji řečeno mohly být, k výrobě surového olova aplikovány pochody prázdné reakční, posléze prázdné redukční, použitelné jak v plamenných pecích, tak i v ohništích, viz např. [2]. Přitom mohl být aplikován pochod korutanský, anglický i jemu podobný tarnovický aj. Ohniště k prázdné redukčnímu pochodu byla podle prof. Quadrata tvořena malými pecemi, přičemž prázdné reakční pochod byl výhodný tím, že použitou rudu nebylo nutno zvlášť pražit. Avšak bylo zapotřebí rud s vysokým obsahem olova ~ 65 – 70 hm. % Pb a SiO₂ do 4 hm. %. Později byl aplikován pochod prázdné redukční, vhodnější pro

chudší rudy, který sestával ze dvou od sebe oddělených kroků pražení a redukce. Redukce olova z rudných výpražků probíhala již v šachtové peci. Surové hutní olovo je třeba další úpravou zbavit rafinací kovů, které olovo znečišťují, přičemž během rafinace se odstraňuje měď, železo, arsen, antimon, cín i síra a též stříbro se stopami zlata.

Charakteristika vybraných souborů hutnických strusek

V tab. 1 jsou charakterizovány soubory hutnický zpracovaných polymetalických rud, analyzované jako strusky. Hutnické strusky byly již v samotném začátku hutnických pochodů pokládány za bezcenný odpad. Nicméně jako odpadní surovina byly již od začátku zpracování rud ukládány většinou odděleně na určité, předem vyhrazené místo. Postupně však docházelo k jejich rozvlečení do blízkého i vzdálenějšího okolí, nežádka ve shodě s vyčerpáním zdrojů rudnin a s přirozenou migrací horníků i hutníků. Jednotlivé soubory strusek byly v tomto příspěvku uspořádány podle celkového počtu devíti lokalit. Každý ze souborů těchto strusek je přitom charakterizován svou polohou a jejich průměrným chemickým složením.

K rozboru chemického složení strusek byl použit elektronový rastrovací mikroskop PHILIPS XL 30 ve spojení s EDS detektorem EDAX. Fázová RTG difrakční (minerologická) analýza strusek byla prováděna pomocí RTG difraktometru PHILIPS-X'PERT. Původně pevné vzorky strusek byly nejprve rozdrceny na velikost 1 až 5 mm a poté rozemlety v achátovém vibračním mlýnku na prášek o zrnitosti cca 1 až 50 µm.

Soubor 1 – obsahuje hutnické strusky z Kutné Hory z mohutné haldy v údolí řeky Vrchlice před Vrbovým mlýnem. V době odběru vzorků na Českomoravské vrchovině v letech 1996 až 2008 byla hmotnost strusek na této haldě odhadována řádově až nad 10⁵ t. Tehdy byly tamní strusky těženy také pro průmyslové hutní zpracování olovených automobilových akumulátorů. Jejich chemické složení v náhodně odebraných právě odtěžovaných strusek v základním počtu tří až pěti, i šesti vzorků, sestávalo přibližně v hm. % z: 33,6 O, 13,2 Si, 1,4 Al, 2,16 S, 1,9 Ca, 42,6 Fe, 0,4 Cu, 2,8 Zn, 0,98 Pb a stop stříbra (0,03 Ag). Lokalitu přibližuje obr. 1.

Nedaleko této lokality byl v té době otevřený vstup do štol sv. Antonína Paduánského, z níž byl také odebrán vzorek rudniny k analýze, kterou bylo stanoveno přibližné chemické složení v hm. %: 42,0 Fe, 42,2 S, 0,27 Si, 0,05 Al, 0,09 Mg, 0,35 P, 13,3 Pb, 0,03 Ag, 0,04 K, 0,15 Ca, 0,01 Ti, 0,03 Mn, 0,04 Cu, 1,22 Zn a 0,22 As. Kyslík nebyl analyzován, avšak lze předpokládat vazbu železa na hematit Fe₂O₃, obsahující cca 72 hm. % Fe).



Obr. 1 Lokalita odběru souboru hutnických strusek od Vrbova Mlýna (Kutná Hora) - jižně [15]

Fig. 1 The locality of taking of metallurgical samples from the Vrba mill in Kutná Hora - south [15]

Soubor 2 – strusky z blízkého okolí louky a potoka Žabince pod Grodlovým mlýnem ležícím jižně od Havlíčkova Brodu. Vzorky strusek zde byly odebrány k analýze v počtu osmi kusů přímo z potoka Žabince v úseku kde se potok odděluje od vodního náhonu na mlýn až za místo, kde potok podtéká mostek po němž přechází polní cesta směřující od Grodlova mlýna do Havlíčkova Brodu. Průměrné chemické složení strusek v hm.% sestávalo z: 38,4 O, 20,6 Si, 4,5 Al, 2,0 K, 2,8 Ca, 3,8 Mn, 15,6 Fe, 0,4 Cu, 2,0 Zn, 6,4 Pb a 0,26 Ag (celkem 96,76). Lokalitu přibližuje obr. 2 a též snímek vodní nádrže nad Grodlovým mlýnem na obr. 3.



Obr. 2 Lokalita odběru souboru hutnických strusek z louky a potoka Žabince z blízkého okolí Grodlova Mlýna [15]

Fig. 2 The locality of taking of the metallurgical samples from meadows and stream of Žabinec near the Grodlov mill [15]



Obr. 3 Vodní nádrž nad bývalým Grodlovým mlýnem
Fig. 3 Water reservoir above the Grodlov mill

Soubor 3 - obsahuje strusky z malých hald, louky a Simtanského potoka přímo za vesnicí Simtany východně od Havlíčkova Brodu. Vzorky strusek zde byly odebrány v počtu osmi kusů za oplocenou zahradou, za posledním stavením vesnice Simtany ve směru přítoku Simtanského potoka. Průměrné chemické složení strusek v hm.% sestávalo z: 33,3 O, 4,0 Al, 20,0 Si, 0,3 S, 2,0 K, 2,4 Ca, 2,5 Mn, 24,3 Fe, 0,6 Cu, 1,5 Zn, 5,6 Pb a 0,18 Ag (celkem 96,68). Oblast polohy Simtany přibližuje snímek na obr. 4.



Obr. 4 Lokalita odběru souboru hutnických strusek z malých hald, louky a Simtanského potoka přímo za vesnicí Simtany východně od Havlíčkova Brodu [15]

Fig. 4 The locality of taking of the metallurgical samples from a small dump, meadows and from the Simtansky stream near the village Simtany eastward from the Havlíckuv Brod [15]

Soubor 4 – obsahuje strusky z louky a cesty na okraji lesa pod bývalou tavírnou nad Dolním Dvorem za vesnicí Stříbrné Hory. Vzorky strusek k analýze byly odebrány z cesty v počtu sedmi kusů. Průměrné chemické složení strusek v hm.% sestávalo z: 32,67, 1,0 Mg, 4,5 Al, 23,9 Si, 0,3 S, 2,0 K, 2,7 Ca, 2,6 Mn, 24,9 Fe, 0,1 Cu, 2,1 Zn, 0,79 Pb a 0,25 Ag (celkem 97,54). Celou lokalitu zobrazuje obr. 4 a bývalá *tavírna* zaniklá za švédských válek se nacházela mezi Borovským potokem, dříve jmenovaným Macourovským, a *Novým Dvorem*.

Soubor 5 – obsahuje strusky z lokality místně nazývané Hrubů lesík, nalezené na povrchu pole před lesíkem cestou z Bartoušova. Vzorky byly sebrány s povrchu pole v počtu devíti kusů. Průměrné chemické složení strusek v hm. % sestávalo z: 29,2 O, 0,7 Mg, 3,4 Al, 16,1 Si, 0,3 S, 1,1 K, 0,9 Ca, 0,3 Mn, 33,5 Fe, 1,1 Cu, 7,7 Zn, 1,6 Pb a 0,13 Ag (celkem 95,13). Pohled na celou lokalitu přibližuje obr. 5, který ukazuje polní cestu

od místa označeného *skl. mat* jižně od Bartošova a směřující k jihu. Malou enklávu lesíku přibližuje obr. 6.



Obr. 5 Lokalita odběru souboru hutnických strusek z malých hald, louky a Simtanského potoka přímo za vesnicí Simtany východně od Havlíčkova Brodu [15]

Fig. 5 The locality of taking of the metallurgical samples from a small dump, meadows and from the Simtansky stream near the village Simtany eastward from the Havlickuv Brod [15]



Obr. 6 Malá lesní enkláva nazývaná *Hrubův lesík*. Hutnické strusky byly nalezeny na poli před lesíkem ve směru od Bartošova

Fig. 6 The small forest enclave Hrubu grove, the metallurgical slags were extracted from a field near the Hrubu grove, by Bartousov

Soubor 6 – strusky z menší haldy v blízkém okolí Růženiny štolu u břehů Sázavy ve Stříbrných Horách. Vzorky byly odebrány z blízkého okolí štolu v počtu devíti kusů. Průměrné chemické složení strusek v hm. %: 33,3 O, 1,1 Mg, 4,1 Al, 21,1 Si, 1,0 S, 1,8 K, 2,3 Ca, 2,6 Mn, 25,8 Fe, 0,6 Cu, 2,3 Zn, 1,4 Pb a 0,21 Ag (celkem 97,61). Vstup do uzavřené a v současnosti zákonem chráněné Růženiny štolu přibližuje též obr. 4.

Vstup do štolu původně podcházela železniční jednokolejnou trať, tzv. *Starou Žďárku*, která před zrušením vedla souběžně s řekou Sázavou a probíhala pod kostelem sv. Kateřiny přes vesnici Stříbrné Hory do Havlíčkova Brodu.

Soubor 7 – zahrnuje strusky z haldy před uzavřenou chráněnou štolou sv. Jana Nepomuckého v Jihlavě, v osadě zvané Hamry, která je katastrálně spojená s Hybrálcem. Strusky byly odebrány jako základní vzorky z haldy nad rybníkem *Borovinka* v blízkosti štolu (obr. 7). Tato štola byla vyhloubena v místě, které je na mapě [4] označeno jako *Trpasličí jeskyně*. Základní vzorky měly průměrné chemické složení v hm. %: 33,8 O, 1,1 Mg, 3,29 Al, 12,5 Si, 1,9 S, 1,7 K, 2,6 Ca, 1,8 Mn, 25,6 Fe, 0,8 Cu, 9,23 Zn, 5,44 Pb a 0,18 Ag (celkem 99,95).



Obr. 7 Lokalita odběru souboru hutnických strusek z haldy v blízkosti osady Hamry nacházející se nad rybníkem Borovinka [15]

Fig. 7 The locality of taking of the metallurgical slags from a dump near the settlement Hybralec-Hamry in Jihlava, before the protected gallery Jan Nepomucky, near the small lake Borovinka [15]

Soubor 8 – obsahuje strusky nalezené na povrchu pole nad bývalou dědičnou štolou, které byly orbou rozvlečeny po poli vpravo od záznamu *Zadní díly*, a to poblíž zasutého okraje bývalé štolu nad Mistrovským rybníkem v nezdobících, z níž doposud vytéká pramen pitné vody. Na poli vpravo od cesty na (obr. 8) byly odebrány vzorky v počtu osmi kusů o průměrném chemickém složení v hm. %: 33,5 O, 0,6 Mg, 3,9 Al, 14,0 Si, 1,0 S, 1,4 K, 2,4 Ca, 2,25 Mn, 34,7 Fe, 0,4 Cu, 2,4 Zn, 0,85 Pb, 0,4 Ba, 0,3 As a 0,18 Ag (celkem 94,20).



Obr. 8 Lokalita odběru souboru hutnických strusek nad Mistrovským rybníkem v Jezdovicích [15]

Fig. 8 The locality of taking of the metallurgical samples of slags near the small lake Mistrovsky by Jezdovice [15]

Soubor 9 – strusky z *Puchýrny* nalezené na cestách procházejících osadou. Osada leží na katastru Třeště, a protéká jí potok vlévající se do Jezdovického rybníka. Vzorky v počtu šesti kusů měly průměrné chemické složení v hm. %: 36,0 O, 0,7 Mg, 4,0 Al 13,8 Si, 1,54 S, 1,3 K, 2,3 Ca, 1,6 Mn, 29,7 Fe, 0,9 Cu, 1,8 Zn, 2,21 Pb, 2,3 Ba a 0,28 Ag (celkem 98,15). Poloha *Puchýrny*, v níž byla v minulosti vytěžena rudnina hutnický zpracována, je zřejmá z obr. 8. *Puchýrna* dnes slouží jako soukromá hospodářská usedlost. Přibližná místa odběru souborů strusek 1 až 9 jsou vždy označena čtverci.

Porovnání vybraných souborů hutnických strusek

Při porovnání hutnických strusek na základě jejich stanoveného chemického složení se podle zkušeností získaných výzkumem polymetalických rud vycházelo z ověřeného příčinného vztahu mezi prvky, které zůstávají zachovány v odpadové hutnické strusce. K těmto prvkům patří olovo jako hlavní prvek ve strusce na jedné straně a společný obsah železa a manganu také ve strusce na straně druhé. Vzájemný vztah symbolicky vyjádřený jako funkční vztah množství olova a součtu množství železa a manganu: $Pb_{(ve\ strusce)} = f(Fe + Mn)_{(ve\ strusce)}$ se postupně ukázal jako jeden z činitelů, který rozhoduje o využití olova ze strusky po *pražně reakčním*, resp. *pražně redukčním* tavení rudní vsázky [1, 6 - 12].

Graf na obr. 9 znázorňuje vztah mezi obsahem olova ve strusce a součtovým obsahem železa a manganu v hutnických struskách, jejichž průměrné složení je uvedeno v tab. 1. Charakteristika chemického složení souborů hutnických strusek 1 až 9, jejichž zkrácené pracovní označení je rovněž v tab. 1 uvedeno, se opírá o více než 60 vzorků, odebraných přímo v terénu. Jsou to vzorky z lokalit, které byly hornicky těženy a hutnický zpracovány nejméně od začátku 13. století, z lokality 2

a 3 během 14. a 15. století, z lokality 3 až 5 do 16., příp. až do počátku 17. stol., kdy ve Stříbrných Horách již pracovala *tavírna*, jejíž zánik je spojován s novověkem a třicetiletou válkou. Tab. 1 zahrnuje rovněž hutnické strusky souboru 1 z Kutné Hory, jejichž hutnické zpracování lze s jistou pravděpodobností zařadit do počátků 14. a pozdějších století. Soubory hutnických strusek pocházející z jihlavského dolování (tab. 1 – soubory 7, 8 a 9) jsou spíše mladší, snad z 15. a 16. stol. (datování souboru strusek 6 je neurčitě).

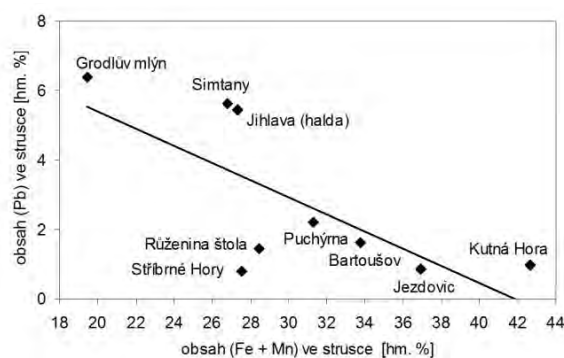
Avšak je pozoruhodné, že pro soubor hutnických strusek seřazených v tab. 1, existuje statisticky významná korelace mezi obsahem olova ve strusce a součtovým obsahem železa a manganu v téže hutnické strusce (obr. 9). Korelace vyjádřená rovnicí přímky stanovené metodou nejmenších čtverců má analytický tvar

$$(hm. \% Pb) = -0,247(hm. \% Fe + hm. \% Mn) + 10,34 \quad (1)$$

jejíž koeficient korelace má hodnotu $r = 0,7169$. Pro devět souborů taveb je příčinný vztah charakterizován $9 - 2 = 7$, tedy sedmi stupni volnosti a podle tabulek [3] je

vztah vyjádřený rovnicí přímky statisticky významný na hladině spolehlivosti 0,05.

Graf na obr. 9 a rovnice (1) jsou podobné vztahu mezi obsahem olova ve strusce a součtovým obsahem železa a manganu v hutnických struskách, jejichž chemické složení je vyjádřeno soubory v tab. 1 čísla 2, 3, 4 a 5 – tato čísla taveb odpovídají souborům hutnických strusek z lokalit Grodlův mlýn, Simtany, Stříbrné Hory a Bartoušov. Podobnost chování je doložena grafem na obr. 10.

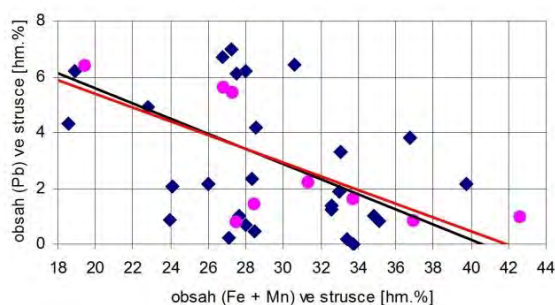


Obr. 9 Příčinný vztah mezi obsahem olova (Pb) ve strusce a součtovým obsahem (Fe + Mn) ve strusce pro soubor devíti hutnických taveb uvedených tab. 1 pod čísly 1 až 9

Fig. 9 Relationship between the content of Pb in slag and the content of (Fe + Mn) in the same metallurgical slags in the table 1, number 1 to 9

Společné rozdělení čtyř souborů hutnických strusek značených 2, 3, 4 a 5 v tab. 1 je v grafu na obr. 10 znázorněno tmavě modrými čtverci, které zobrazují celkem 32 vzorků chemických analýz. Jejich střední hodnota, proložená metodou nejmenších čtverců polem experimentálních pozorování jako tmavě modrá přímka, má analytické vyjádření v rovnici (2)

$$(\text{hm. \% Pb}) = -0,271 (\text{hm. \% Fe} + \text{hm. \% Mn}) + 10,99 \quad (2)$$



Obr. 10 Sumární graf zobrazující příčinný vztah mezi obsahem Pb ve struskách a obsahem (Fe + Mn) v souborech hutních strusek podle tab. 1 (viz červené kroužky strusek – a viz také obr. 9) a také graf z oblastí Grodlův mlýn, Simtany, Stříbrné Hory, Bartoušov (viz čtverce) podle [13] nejasné

Fig. 10 The demonstrated relationship between the content of Pb in slags and the content of (Fe + Mn) in slags according to tab. 1 (see red circles of slags tab. 1, number 1 to 9 and see also fig. 9, and see also the relationship between the Grodl mill, Simtany, Stribrne Hory and Bartousov (see squares according to the [13] – 32 metallurgical slags)

Koeficient korelace o hodnotě $r = 0,6206$, je pro $n = 32$ souborů taveb podle rovnice (2) na obr. 10 charakterizován $32 - 2 = 30$, tedy třiceti stupni volnosti, a podle statistických tabulek [3] je tak vztah vyjádřený tmavě modrou přímkou na obr. 10 statisticky významný na hladině spolehlivosti 0,001.

Matematicko-statistické rozdělení souborů hutních taveb 1 až 9 a souborů 2 až 5 podle tab. 1, které byly prováděny nejspíše *pražně reakční*, až *pražně redukční* technologií, ukázalo, že v různých oblastech (v Kutné Hoře a na Havlíčkovobrodsku) byly tyto tavby co do použitých podmínek, např. použitého složení sázky, tepelného režimu, typu pecí aj., velmi podobné, až téměř shodné (viz charakteristika souborů taveb 1 – 9).

Graf na obr. 11 zobrazuje příčinný vztah mezi obsahem Pb a obsahem (Fe + Mn) v souborech hutních strusek 2, 3, 4, 5 – tj. zahrnujících Grodlův mlýn, Simtany, Stříbrné Hory, Bartoušov a vztah mezi obsahem Pb a obsahem (Fe + Mn) v souborech hutních strusek 1, 6, 7, 8, 9 – tj. Kutná Hora (Vrbův mlýn), Jihlava sv. Jan Nepomucký (halda), Růženina štola, Puchýrna, Jezdovice podle složení v tab. 1. Mezi soubory hutních strusek, kde první soubor (kroužky) má 4 členy, druhý soubor (čtverce) má 5 členů, není podle matematicko-statistických tabulek [3] příčinný vztah podmínek tavení statisticky významný. Soubor značený kroužky je zobrazen strmou přímkou:

$$(\text{hm. \% Pb}) = -0,353 (\text{hm. \% Fe} + \text{hm. \% Mn}) + 13,09 \quad (3)$$

zatímco soubor značený čtverci je zobrazen méně strmou přímkou:

$$(\text{hm. \% Pb}) = -0,196 (\text{hm. \% Fe} + \text{hm. \% Mn}) + 8,70 \quad (4)$$

Rozdíly chemického složení strusek takto testovaných souborů hutnických strusek jsou statisticky nevýznamné.

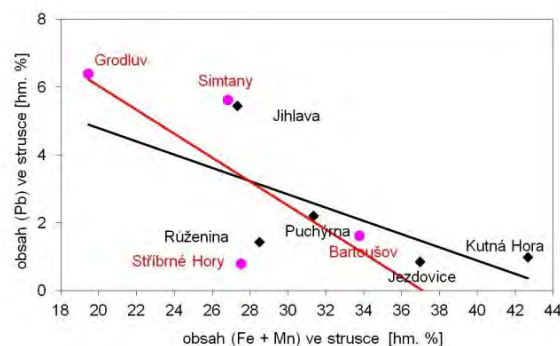
Mezi soubory hutnických strusek zobrazených grafem na obr. 12, kde první soubor značený kroužky má 4 členy 6, 7, 8, 9 – a zahrnuje Růženinu štolu, Jihlavu (halda), Puchýrna, strusky od Jezdovic, a druhý soubor značený čtverci má 5 členů 1, 2, 3, 4, 5 – a zahrnuje lokality: Kutná Hora (Vrbův mlýn), Grodlův mlýn, Simtany, Stříbrné Hory, Bartoušov, nebyl testováním potvrzen jako statisticky významný

$$(\text{hm. \% Pb}) = -0,325 (\text{hm. \% Fe} + \text{hm. \% Mn}) + 12,56 \quad (5)$$

a pro soubor (čtverce)

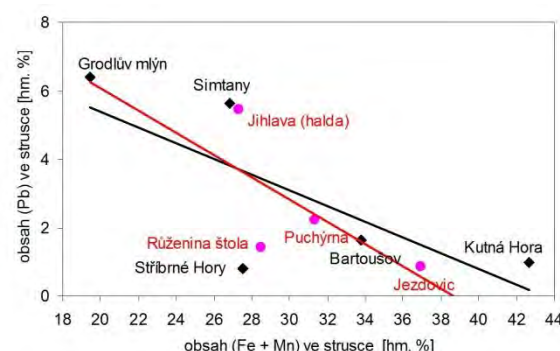
$$(\text{hm. \% Pb}) = -0,230 (\text{hm. \% Fe} + \text{hm. \% Mn}) + 9,99 \quad (6)$$

se sice k sobě blíží více nežli je tomu například na obr. 11, kde je rozevření obou přímek výrazně větší, avšak i tak je rozdíl mezi skupinami souborů obou hutnických strusek následkem malých rozdílů ve strmosti obou přímek statisticky nevýznamný.



Obr. 11 Sumární graf zobrazující příčinný vztah mezi obsahem Pb ve struskách a obsahem (Fe + Mn) v souborech hutních strusek podle tab. 1 (viz kroužky strusek – a viz také obr. 9) a také graf z oblastí Grodlův mlýn, Simtany, Stříbrné Hory, Bartoušov (viz [13])

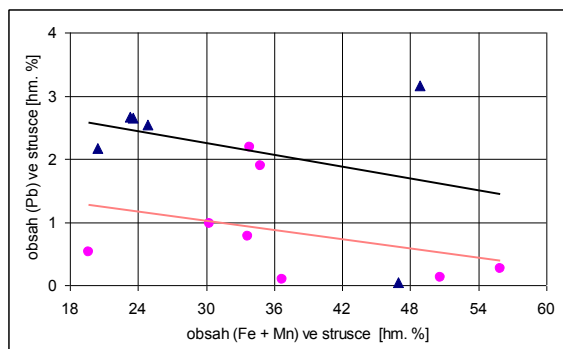
Fig. 11 Relationship between the content of Pb in slags and the content of (Fe + Mn) in slags according to tab. 1 (see circles of slags tab. 1, number 1 to 9, and see also fig. 9, and see also the relationship between the Grodl mill, Simtany, Stribrne Hory and Bartousov (see [13] – 32 metallurgical slags)



Obr. 12 Příčinný vztah mezi obsahem Pb a obsahem (Fe + Mn) v souborech hutních strusek Jihlavsko a Havlíčkovobrodsko (lokality Kutná Hora zahrnuta do oblasti Havlíčkovobrodské)

Fig. 12 Relationship between the content of Pb in slags and the content of (Fe + Mn) in slags in 1, 2, 3, 4, 5, and also in slags 6, 7, 8, 9, slags from Kutna Hora included to Havlickuv Brod

Soubory hutnických strusek na obr. 13 (tmavé trojúhelníky) značí chemické složení šesti vzorků z cest procházejících Puchýrnou [1].



Obr. 13 Příčinný vztah mezi obsahem Pb a obsahem (Fe + Mn) u souborů hutnických strusek z Puchýrny 9 (trojúhelníky) a Jezdovic 8 (kroužky) – viz tab. 1

Fig. 13 Relationship between the content of Pb in slag and the content of (Fe + Mn) in the metallurgical slag from Puchýrna 9 (triangle) and Jezdovice 8 (circles) – see table. 1

Kroužky značí složení osmi vzorků hutnických strusek nalezených na poli nad bývalou, již zasutou tzv. dědičnou štolou (obr. 14) v Jezdovicích nad Mistrovským rybníkem (obr. 15). Z dědičné štoly dnes stále vytéká pramen pitné vody.



Obr. 14 Výtok vody z bývalé dědičné štoly v Jezdovicích, v současnosti již zasuté

Fig. 14 Water outlet from the former hereditary gallery in Jezdovice, the gallery is cluttered



Obr. 15 Mistrovský rybník mezi Salavicemi a Jezdovicemi, pohled od jihu

Fig. 15 Fish pond named Mistrovsky between the villages Salavice and Jezdovice, view from the south

Z grafu plyne, že chemické složení obou souborů strusek – přesněji obsahy Pb a součtové obsahy Fe + Mn – jsou dosti blízké. To ukazuje na podobnost režimu hutního tavení v Puchýrně a v okolí bývalé dědičné štoly nad Mistrovským rybníkem v Jezdovicích – vlevo

od místa *Zadní díly*, kde byl soubor osmi strusek náhodně nalezen a vyzvednut (obr. 8). Podobnost obou souborů též naznačuje paralelní průběh středních hodnot chemického složení obou souborů vyjádřený metodou nejmenších čtverců analytickými vztahy

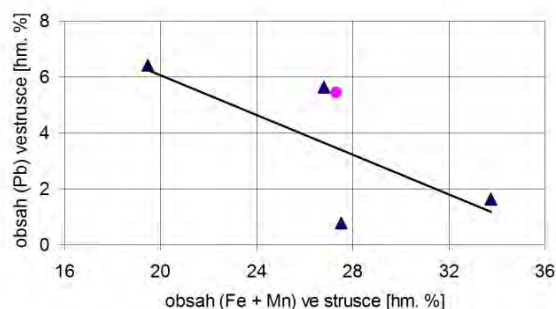
$$(\text{hm. \% Pb}) = -0,0311 \cdot (\text{hm. \% Fe} + \text{hm. \% Mn}) + 3,18 \quad (7)$$

přímka tmavě zobrazená,

$$(\text{hm. \% Pb}) = -0,0243 \cdot (\text{hm. \% Fe} + \text{hm. \% Mn}) + 1,75 \quad (8)$$

Světlá přímka, která má s tmavou přímkou téměř paralelní průběh, je však posunuta k nižšímu obsahu olova. Ze zobrazení také vyplývá, že v Jezdovicích se z hlediska minimalizace obsahu olova v hutnické strusce pracovalo úsporněji než v Puchýrně. Olovo představovalo v 14. až 15. století cenný produkt hutnického zpracování jakostních polymetalických rud a jeho přechod do hutnické strusky byl ztrátový.

Jistou podobnost naznačují též hutnické strusky z Havlíčkovobrodské, jmenovitě z oblastí Grodlův mlýn, Simtany, Stříbrné Hory a Bartoušov (v tab. 1 značené čísly 2, 3, 4, 5 s hutnickou struskou z Jihlavy od uzavřené a chráněné štoly sv. Jana Nepomuckého číslo 7). Tato podobnost je naznačena grafem na obr. 16.



Obr. 16 Příčinný vztah mezi obsahem Pb a obsahem (Fe + Mn) u souborů hutnických strusek od Grodlůva mlýna, Simtany, Stříbrných Hor a Bartoušova (tmavé trojúhelníky) a souboru odebraného z haldy u Jihlavy (štola sv. Jana Nepomuckého, kroužek)

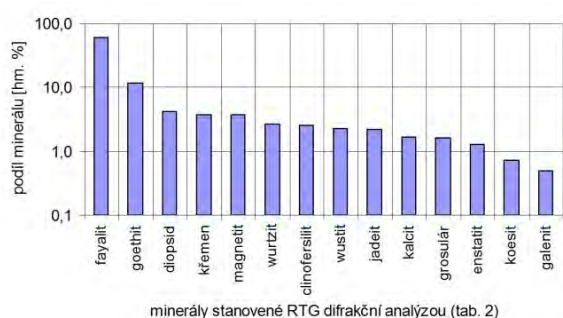
Fig. 16 Relationship between the content of Pb in the slag and the content of (Fe + Mn) in the slag from the Grodl mill 2, Simtany 3, Stříbrné Hory 4, Bartoušov 5 (triangle) and samples from a dump near protected gallery Jan Nepomucky near the settlement Hybralec-Hamry in Jihlava 7 (circle)

Čtyři trojúhelníky taveb 2 až 5 které značí průměrné hodnoty taveb z Havlíčkovobrodské, jsou proloženy přímkou, k níž se přimyká červený kroužek značící příčinný vztah mezi množstvím olova a součtovým obsahem železa s manganem v hutnické strusce 7 z Jihlavska. Dva těsně sousedící body – tmavý trojúhelník a kroužek mají souřadnice (Fe+Mn);Pb: 26,81;5,63 (trojúhelník), resp. 27,32;5,44 (kroužek).

Rentgenová difrakční analýza souboru hutnických strusek

Této analýze byl podroben celý soubor osmi hutnických strusek nalezených na povrchu pole v blízkém okolí

bývalé dědičné štolý (obr. 8) nad Mistrovským rybníkem v Jezdovicích. Cílem analýzy bylo stanovit mineralogickou strukturu fází, které korespondovaly s chemickým složením souboru strusek v tab. 1 uvedeným pod číslem 8. Výsledná RTG analýza celého souboru osmi hutnických strusek je obsažena v tab. 2. Z této tabulky je zřejmé, že mineralogické složení celého souboru strusek je velmi pestré, avšak v identifikovaných minerálech jednoznačně dominoval *fayalit*. Další mineralogickou složkou byl *goethit* a jemu strukturně blízký *lepidocrocit*, který se také často nachází v rudních minerálech [5]. Abychom postihli celé mineralogické spektrum souboru strusek z okolí bývalé dědičné štolý, byla rentgenová difrakční analýza souboru všech osmi vzorků vyhodnocena jako celek. Přehled všech identifikovaných minerálů je doložen včetně podílu jejich hmotností v tab. 3 a též na obr. 17.



Obr. 17 Výsledky RTG difrakční analýzy minerálů obsažených v souboru hutnických strusek 8 v tab. 1 (viz také tab. 2)

Fig. 17 Results of X-ray analyses of minerals in metallurgical slag number 8 in table 1 (see also tab. 2)

Prvních pět minerálů v tab. 3 přináší do strusky hlavně železo, křemík, ale též vápník a hořčík, přičemž tvoří cca 85 hm. % všech minerálů identifikovaných rentgenovou difrakční analýzou. *Wurtzit* vzniká ze *sfaleritu* při teplotě 1020 °C [6] (s. 52), obsahuje zinek a síru (ZnS) a téměř vždy se váže na *galenit* (PbS) [11] (s. 46). *Clinofersilit* přináší jako minerál železo a křemík, *grosulár*, jehož název byl odvozen podle převládající zelené barvy [12] (s. 200), vzniká přeměnou vápenců společně s kalcitem; kromě vápníku, železa, křemíku, hliníku, jsou minerály, které neobsahují síru též zdrojem kyslíku. *Jadeit* patří k drahým kamenům a jako minerál

přináší do hutnické strusky též sodík [13]. Zbývajících šest až čtrnáct minerálů, identifikovaných v této hutnické strusce (tab. 3), tvoří pouze necelou šestinu jejich hmotností. Je pozoruhodné, že vysoké přísady železa do základní rudné vsázky vedly při předpokládaném *pražně reakčním*, až *pražně redukčním* hutnickém režimu k velmi nízkým obsahům olova ve zbylé hutnické strusce.

To se odráží také v nízkých podílech stanovených hmotností *galenitu* – PbS, což činí celkem 4,1 hm. % u jednotlivě odebraných vzorků souborů hutnických

strusek 1, 3 a 4 podle tab. 2, popřípadě pouhých ~ 0,50 hm. % *galenitu* (PbS), hodnotíme-li soubor hutnických strusek 8 v tab. 1 jako celek. V souboru hutnických strusek 8 od bývalé dědičné štolý činí analyzovaný obsah olova jen pouhých 0,85 hm. % Pb. Tento obsah olova může na sebe vázat obsah 0,1340 hm. % S ve formě ~ 0,98 hm. % PbS. Obsah *galenitu* – PbS určený rentgenovou difrakční analýzou v tab. 3, tj. ~ 0,5 hm. %, představuje pouze přibližný odhad, takže obsah PbS určený z chemické analýzy ~ 0,98 hm. % lze pokládat za uspokojivě shodný s obsahem ~ 0,5 hm. %.

Poznámka k provádění terénního průzkumu lokalit s historií těžby polymetalických rud

Dlouhodobý terénní průzkum spojený s identifikací dávno zaniklých středověkých železářských hamrů a hutí a raně středověkých stop po těžbě a zpracování železných a polymetalických rud probíhající déle než půl století (cca od poloviny 60. let 20. století) nabádá realizátory průzkumu k jisté obezřetnosti a opatrnosti. Ta se týká především průzkumu a osobních návštěv slepých, často poddolovaných šachet a zejména slepých šachtic. Průzkum těchto oblastí je nebezpečný především v jarních měsících, po dlouhotrvajících podzimních deštích a silných zimních mrazech. K základním opatřením patří – nevstupovat na dno slepých šachtic, kde hrozí nebezpečí propadu zeminy do spodních, poddolovaných pater.

Uveďme alespoň dva případy, s kterými se autoři při vlastním terénním průzkumu těžby polymetalických rud na Českomoravské vrchovině v předchozím období setkali. V dubnu 2000 se ve Stříbrných Horách začátkem měsíce dubna propadla zemina na mírném návrší necelých 100 m severozápadně od kostela sv. Kateřiny do poddolovaných prostor. Vytvořením propadliny přitom vznikl prostor o hloubce 2 – 3 m o plošných rozměrech asi 4 – 5 m. K propadnutí zeminy došlo asi dva až tři týdny před autorským vlastním průzkumem terénu. Dnes je toto místo zasypano, zarovnáno s povrchem okolního terénu a chráněno (viz např. [1] s. 86, obr. 7).

V roce 2011 se v Jezdovicích u Třeště v lokalitě místně jmenované jako *Prachovna*, popř. *Na Prachovně* propadlo staré důlní dílo jmenované jako *Stará šachta*. Místo se nachází v nevelkém lesním porostu patřném na obr. 8, na němž je propadlina označena čtvercem. Propadlina vznikla v místech původní rozměrné slepé šachtice, kdy byla celá oblast *Prachovny* předmětem vlastního autorského terénního průzkumu. V této době byla již propadlá *Stará šachta* postupně zavážena odpadkovou stavební zeminou. Vstup do této bývalé slepé šachtice (*blind shaft*), která je pravděpodobně též poddolovaná, je zcela přirozeně zakázán (viz obr. 18).



Obr. 18 Lokalita *Stará šachta* v Jezdovicích s pomístním názvem *Prachovna*

Fig. 18 The locality named *Stará šachta*, the local name of which in the village Jezdovice is *Prachovna*

Závěr

Charakteristika vybraných souborů hutnických strusek se opírá o výsledky terénního průzkumu těžby a hutnického zpracování polymetalických, převážně olovnato-stříbrných rud v široké oblasti Českomoravské vrchoviny [1]. Terénní průzkum který byl důsledně spojován s chemickou analýzou rudnin a produktů i odpadů jejich hutnického zpracování, tj. hutnických strusek, se zároveň opíral o běžně dostupné literární prameny a jeho výsledky byly postupně zveřejňovány v časopisech *Slévárenství* a *Hutnické listy*.

Terénnímu průzkumu těžby a hutnického zpracování polymetalických rud předcházel nedlouho před tím obdobně pojatý terénní průzkum těžby a hutnického zpracování železných rud, který byl také důsledně spojován s analýzami železných rud a s technologiemi jejich hutnického zpracování.

Při těchto terénních průzkumech spojených s fyzikálně chemickými a metalurgickými analýzami byla zároveň ověřena fyzikálně chemická podobnost, která spojuje jak těžbu polymetalických rud, tak těžbu železných rud a tím i jejich hutní zpracování. Následně bylo ukázáno, že příčinnou souvislost polymetalických a železných rud lze s hlediska teorie fyzikální podobnosti vyjádřit jako funkci dvou bezrozměrových kritérií podobnosti:

- simplexu, který je dán poměrem *teploty redukčního žíhání* T_{red} a *teploty tavení čistého vytěženého kovu* T_{liq} ,
- komplexu, jehož číselník má trojrozměrnou podobu a sestává ze součinu *měrné hustoty čistého vytěženého kovu*

ρ , *času redukčního žíhání vytěžené rudy* τ_{red} a *druhé mocniny skupenského tepla čistého vytěženého kovu* L_{skup}^2 . Ve jmenovateli téhož bezrozměrového kritéria je

součin *teplotní vodivosti čistého vytěženého kovu* λ a jeho *teploty likvidy* T_{liq} [1] (s. 91-94).

Podobnost hutnického zpracování polymetalických olovnato-stříbrných rud plyne z průběhu přímky na obr. 9 a polohy souborů hutnických taveb 1 až 9 podle tab. 1 v jejím okolí. Nad přímku leží nejprve soubory s vyššími obsahy olova ve strusce z Grodlova mlýna 2, z Simtan 3, strusky z Jihlavy (halda) 7 a postupně při zvýšeném obsahu železa a manganu v téže strusce je to struska z Vrbova mlýna u Kutné Hory 1. Pod touto, lze říci rozdělovací přímku, leží hutnické strusky ze Stříbrných Hor 4, Růženiny štoly 6, Puchýrny 9, Bartoušova 5 a Jezdovic 8. Pro tyto hutnické strusky je už charakteristický nižší obsah olova a zvýšený obsah železa a manganu.

První tři strusky zároveň značí starší dobu těžby a hutního zpracování (13. století) zatímco struska z Kutné Hory od Vrbova mlýna postihuje pravděpodobně již začátky prudkého nástupu kutnohorské těžby a hutního zpracování zdejších polymetalických rud.

Na obr.10 značí přímky proložené rovněž metodou nejmenších čtverců fyzikální podobnost hutního zpracování rozsáhlého souboru rudnin z Grodlova mlýna 2, Simtan 3, Stříbrných Hor 4 a Bartoušova 5 s celým souborem hutnických strusek 1 až 9 podle tab. 1.

Hutnický zpracovaný soubor rudnin ze čtyř Havlíčkobrodských lokalit 2, 3, 4 a 5, který po hutním zpracování zahrnoval soubor 32 strusek, se téměř shoduje s hutnický zpracovaným souborem rudnin 1 až 9 pocházejících z lokalit v Jihlavě, z okolí Třeště, z Jezdovic a též přímo z Kutné Hory.

Na obr. 11 byly také doloženy znaky podobnosti hutnických strusek z lokalit u Grodlova mlýna 2, Simtan 3, Stříbrných Hor 4 a Bartoušova 5 (kroužky) se struskami z lokalit v Kutné Hoře 1, Jihlavě (halda) 7, Růženině štolě 6, Puchýrně 9 a Jezdovicích 8 (čtverce). Tyto znaky však byly testem statistické významnosti potvrzeny jako nevýznamné.

Obdobně byly shledány jako statisticky nevýznamné znaky podobnosti hutnických strusek na obr. 12 z lokalit u Grodlova mlýna 2, Simtan 3, Stříbrných Hor 4, Bartoušova 5 a Kutné Hory 1 (čtverce), a to ve srovnání s lokalitami Jihlava (halda) 7, Růženina štola 6, Puchýrna 9 a Jezdovice 8 (kroužky).

Na dalším grafu na obr. 13 byly shledány znaky podobnosti u šesti hutnických strusek z Puchýrny 9 (trojúhelníky) a osmi hutnických strusek z Jezdovic 8 (kroužky), avšak také v těchto případech to nebyly znaky statisticky významné.

Poslední variantu zahrnuje graf na obr. 16, kde jsou porovnány čtyři průměrné hodnoty strusek z Grodlova mlýna 2, Simtan 3, Stříbrných Hor 4 a Bartoušova (trojúhelníky) s možnou podobností hutnické strusky

z Jihlavy (haldy) od uzavřené a chráněné štolý sv. Jana Nepomuckého (kroužek). Dva těsně sousedící body – trojúhelník 3 a kroužek 7 mají souřadnice (Fe+Mn);Pb: rovny hodnotám 26,81;5,63 (trojúhelník), resp 27,32;5,44 (kroužek). Jistá, i když nevelká podobnost chemického složení zde existuje.

Poděkování

Tato práce byla realizována v rámci projektu NETME Centre financovaného z Operačního programu výzkum a vývoj pro inovace, který je spolufinancovaný ERDF (European Regional Development Fund), reg. č. projektu: CZ. 1.05/2.1.00/01.0002, identifikační kód: ED0002/01/01.

Tab. 1 Hutnické strusky *pražně reakčního tavení* polymetalických Pb-Cu-Zn-Ag rud

Tab. 1 Metallurgical slags from reduction smelting of the complex Pb-CU-Zn-Ag ores

Soubor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Místo	Kutná Hora	Grodlův mlýn	Simtany	Stříbrné Hory	Bartoušov	Růženina štola	Jihlava (halda)	Jezdovice dědičná	Puchýrna	Průměr
	x z.p.	n 8	n 8	n 7	n 9	n 9	x z.p.	n 8	n 6	
O	33,63	38,39	33,34	32,67	29,15	33,28	33,83	33,46	35,99	33,75
Na	-	0,37	0,79	0,67	0,01	1,08	0,74	0,62	0,55	0,60
Mg	0,22	0,92	0,79	1,03	0,68	1,31	1,13	0,63	0,66	0,82
Al	1,38	4,50	3,98	4,53	3,37	4,11	3,29	3,91	4,00	3,67
Si	13,17	20,63	19,97	23,90	16,13	21,09	12,54	14,03	13,79	17,25
P	-	0,21	0,28	0,28	0,27	0,42	-	0,32	0,39	0,31
S	2,16	0,21	0,28	0,28	0,27	1,04	1,94	1,03	1,54	0,97
K	0,64	2,02	2,01	1,97	1,13	1,83	1,67	1,35	1,31	1,55
Ca	1,92	2,83	2,39	2,74	0,89	2,31	2,62	2,41	2,31	2,27
Ti	-	0,30	0,31	0,31	0,27	0,30	-	0,38	0,39	0,32
Cr	-	0,09	0,16	0,06	0,00	0,15	-	0,12	0,15	0,10
Mn	0,09	3,83	2,52	2,59	0,26	2,63	1,76	2,25	1,63	1,95
Fe	42,56	15,63	24,29	24,93	33,50	25,84	25,56	34,70	29,69	28,52
Cu	0,39	0,36	0,61	0,11	1,07	0,62	0,81	0,44	0,91	0,59
Zn	2,83	2,00	1,54	2,09	7,74	2,30	9,23	2,42	1,77	3,55
Pb	0,98	6,39	5,63	0,79	1,62	1,43	5,44	0,85	2,21	2,82
Ag	0,03	0,26	0,18	0,25	0,13	0,21	0,18	0,18	0,28	0,19
Ba	-	-	-	-	-	-	-	0,42	2,31	1,37
As	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	0,34
Bi	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	0,04

Poznámka k tab. 1: x z.p. – základní počet vzorků 4 až 6; n – počet vzorků.

Note to table 1: x z.p. – basic number of the samples 4 to 6; n – number of the samples.

Tab. 2 Jezdovice – vzorky od bývalé dědičné štoly, tab. 1, číslo 8, zasuté, výtok vody, rentgenová difrakční analýza vzorků identifikovaných minerálů

Tab. 2 Jezdovice – samples from the former hereditary gallery, table 1, number 8, cluttered up, water outlet, X-ray identification of minerals in individual samples

Soubor strusek	fáze	grupa	mřížka	minerál	hm. %
1	Fe ₂ SiO ₄	Pbnm	orthorombic	fayalite	83,3
	PbS	Fm3m	cubic	galena	1,8
	SiO ₂	P3221	hexagonal	quartz	7,2
	ZnS (+ AlP)	P63mc	hexagonal	wurtzite	6,6
	ZnS	R3m	rhomboedral		1,1
2	FeOOH	Pbnm	orthorombic	goethite	88,3
	FeOOH	Cmcm	orthorombic	lepidocrocite	9,2
	SiO ₂	P3221	hexagonal	quartz	2,5
3	Fe ₂ SiO ₄	Pbnm	orthorombic	fayalite	77,3
	PbS	Fm3m	cubic	galena	1,8
	CaMgO ₆ Si ₂	C2c	monoclinic	diopside	20,9
4	Fe ₂ SiO ₄	Pbnm	orthorombic	fayalite	31,6
	Fe ₃ O ₄	Fd3m	cubic	magnetite	23,4
	SiO ₂	P3221	quartz	hexagonal	20,6
	MgFeSi ₂ O ₆	Pbca	orthorombic	enstatite	10,5
	CaMgO ₆ Si ₂	C2c	diopside	diopside	14,0

5	Fe ₂ SiO ₄	Pbnm	orthorombic	fayalite	75,9
	Fe ₂ SiO ₃	C2c	monoclinic	clinoferrosilite	21,3
	Ca ₁₀ Fe ₃ Al ₇ Si ₁₂ O ₄₈	Ia3d	cubic	grossular	13,1
	SiO ₂	C2c	monoclinic	coesite	6,0
6	Fe ₂ SiO ₄	Pbnm	orthorombic	fayalite	75,9
	ZnS (+AlP)	P63mc	hexagonal	wurtzite	9,0
	CaCO ₃	R3c	hexagonal	calcite	7,8
	Fe ₃ O ₄	Fd3m	cubic	magnetite	6,9
	PbS	Fm3m	cubic	galena	0,5
7	Fe ₂ SiO ₄	Pbnm	orthorombic	fayalite	89,4
	ZnS (+AlP)	P63mc	hexagonal	wurtzite	4,7
	CaCO ₃	R3c	hexagonal	calcite	5,9
8	Fe ₂ SiO ₄	Pbnm	orthorombic	fayalite	63,4
	FeO	Fm3m	cubic	wuestite	18,5
	NaAlSi ₂ O ₆	C12c1	monoclinic	jadeite	18,1

Tab. 3 Jezdovice – bývalá dědičná štola, tabulka podílů jednotlivých minerálů

Tab. 3 Jezdovice – former hereditary gallery, table of the shares of identified minerals

Počet	Minerál	Celkový hm. podíl
1	fayalit	60,84
2	goethit	11,94
3	diopsid	4,27
4	křemen	3,71
5	magnetit	3,71
6	wurtzit	2,62
7	clinoferosilit	2,60
8	wustit	2,26
9	jadeit	2,21
10	kalcit	1,67
11	grosulár	1,60
12	enstatit	1,28
13	coesit	0,73
14	galenit	0,50

Literatura

[1] STRÁNSKÝ, K., JANOVÁ, D. STRÁNSKÝ, L. aj.: Těžba a hutnické zpracování polymetalických rud na Českomoravské vrchovině. Česká slévárenská společnost, Brno 2013, 106 s. ISBN 978-80-02-2248-2

[2] QUADRAT, O.: *Základy metalurgie kovů. Výroba barevných kovů a slitin v teorii a praxi*. Praha: Nakladatel Josef Hokr, 1948, 239 s.

[3] MURDOCH, J., BARNES, J. A.: *Statistical Tables for Science, Engineering, Management and Business Studies*. Cranfield: Macmillan 1970, 40 s.

[4] *Atlas turistických map České republiky*. Geodezie Brno, a.s., a Geodézie ČS, a.s., list 99-Jihlavsko, 1998

[5] STRÁNSKÝ, K., BRHEL, J., BLAŽÍKOVÁ, J.: In: *Z dějin Hutnictví 30*. Praha: Rozprawy NTM, s. 68-76

[6] ROUS, P., MALÝ, K.: Průzkum terénních stop po zpracování polymetalických rud na Havlíčkovobrodsku. *Mediaevalia archeologica* 6. Těžba a zpracování drahých kovů: sídelní a technologické aspekty. Praha: Archeologický ústav AV ČR, 2004, s. 121–144. ISBN 80-85124-48-7

[7] MALÝ, K.: Současný stav lokalit starého dolování v okolí stříbrných Hor u Havlíčkova Brodu. In: *Vlastivědný sborník Vysočiny*. Oddíl věd společenských, Jihlava 1998, s. 45–58

[8] MALÝ, K., ROUS, P.: Ověření výpovědních možností strusek z Jihlavska a Havlíčkovobrodsku. In: *Archaeologica historica* 26/01, 2001, s. 67–87

[9] SEVRJUKOV, N. N., KUZMIN, B. A., ČELIŠČEV, J. V.: *Obecné hutnictví*. Praha: SNTL, 1958, 563 s.

[10] STRÁNSKÝ, K., JANOVÁ, D., STRÁNSKÝ, L.: Technologie tavení olovnatostříbrných rud v hutních revírech na Havlíčkovobrodsku. I. část. *Slévárství*, 2011, č. 7/8, s. 275-278: II. část. *Slévárství*, 2011, č. 8/9, s. 335-338

- [11] STRÁNSKÝ, K., STRÁNSKÝ, L., KAVIČKA, F., aj.: Fyzikálně-chemická podobnost při těžbě a hutnickém zpracování polymetalických a železných rud. *Slévárství*, 2013, s. 184-188
- [12] MEDENBACH, O., SUSIECKOVÁ-FORNEFELDOVÁ, C.: *Minerály*. Praha: Knižní klub & Ikar, 1995, 287 s. ISBN 80-85830-97-3
- [13] STRÁNSKÝ, K., JANOVA, D., BUCHAL, A., STRÁNSKÝ, K.: Příspěvek k těžbě a hutnickému zpracování Pb-Ag rud v okolí Žabince jižně od Havlíčkova Brodu. *Z dějin hutnictví*, 37, 2007, s. 27-38. ISBN: 978-80-7037-000-1; ISSN: 0139-9810

[14] PELLANT, CH., PELLANTOVÁ, H.: *Horniny a minerály*. Martin: OSVETA, s.r.o., 256 s. ISBN 80-217-0582-5

[15] Soubor map [online]. [cit. 2014-05-26]. Dostupné z: <<http://www.mapy.cz>>

*Recenze: prof. Ing. Ivan Lukáč, PhD.
prof. Ing. Karel Tomášek, CSc.*

Zlepšení hospodaření Salzgitteru

Frankfurter Allgemeine, Börsen-zeitung, Stahl Aktuell

14. 8. 2014

Po dvou ztrátových letech dostává Salzgitter znovu pevnější krok. Ve druhém čtvrtletí dosáhl druhý největší německý výrobce oceli překvapivě zisku před zdaněním ve výši 4,5 mil. €. Přitom analytici počítali znovu se ztrátou. Ve stejném loňském období zaznamenal koncern ještě ztrátu ve výši 285 mil. €. Nyní soupeř Thyssenu profituje z prvních efektů tvrdého úsporného programu, kterému padlo za obětí 1500 pracovních míst. Kromě toho se pozitivně projevil vysoký výnos z podílu na měděné huti Aurubis. Pro celoroční bilanci před zdaněním počítá představenstvo společnosti s výsledkem blízko ziskové hranice. Obrat by měl stoupnout téměř na 10 mld. € (loni 9,24 mld. €). O pozitivní posun ve druhém pololetí by se měla postarat zakázka na ocelové trubky pro plynovod „South Stream“, kterou získal Salzgitter ve společném podniku s Dillinger Hütte.

Účinněji s hightech ocelovými písty

www.mittelstand-nachrichten.de, www.autozeitung.de, www.automobil-industrie.vogel.de

11. 8. 2014

Mercedes-Benz dává dieselové technice pro osobní vozy inovativní technikou znovu impulsy, ukazující nový směr vývoje do budoucna. Celosvětově jako první nahrazuje dieselový pionýr ze Stuttgartu dosud běžně v dieselových motorech pro osobní vozy používané písty z hliníku novou hightech generací pístů z oceli. V kombinaci s inovativní NANOSLIDE povrchovou vrstvou válce je výhodou ještě menší spotřeba a méně emisí CO₂. Mercedes tak pokračuje ve své tradici, když v roce 1936 představil první dieselové osobní auto na světě. V září 2014 oslaví V6 dieselovým motorem v Mercedes-Benz E 350 BlueTEC nové hightech písty z oceli svou světovou premiéru v sériově vyráběném voze. Tato limuzína díky této technické inovaci spotřebuje při stejném výkonu (190kW/258 PS) jen kolem 5 litrů dieselového paliva na 100 km. Přitom úsporný efekt daný ocelovými pístem představuje zhruba 3 %.

Inteligentně získávat na vysoké peci zpět energii

SMS group newsletter

2/2014

V ochraně životního prostředí a získávání energie jsou tyto problémy stále ve středu pozornosti činnosti u společnosti Paul Wurth Gruppe. V posledních letech se jejich práce soustředila z větší části na to, jak zlepšit energetickou účinnost metalurgických procesů, zejména v oblasti granulace vysokopeční strusky. Ta je na základě jejích fyzikálních a chemických vlastností často používána v cementářském průmyslu. Zpravidla je přitom tekutá struska při opouštění vysoké pece přerušovaným vodním chlazením granulována. Může být používána také při stavbě silnic. V obou případech je ale tepelná energie z tekuté strusky ztracená. Práce na zpětném získávání energie suchým granulováním probíhaly od roku 2009. Princip tkví v rovnoměrném přidávání ocelových kuliček do tekuté strusky, která se tak rychle ochladí z teploty 1450 na 650 °C a ztuhne do sklovité formy. Dále je protiproudým tepelným výměníkem zpětně získávána z této směsi energie. Tato energie, odpovídající hodnotě 1 800 MJ na tunu strusky, je získávána zpět ve formě horkého vzduchu o teplotě cca 600 °C, který podstatně snižuje spotřebu energie u hořáků pro pece, sušičky nebo při ohřívání větru do vysoké pece nebo může být využit k přeměně na páru a dále na elektrický proud. Vyprodukuje-li vysoké pece denně 9 000 t surového železa za den, mohlo by to pokrýt roční spotřebu elektrické energie u 20 000 rodin.

hutnictví ve světě

Banky zajistí Rusům úvěrovou facilitu

Stahl Aktuell

14. 8. 2014

Ruský ocelářský koncern Evraz sdělil, že syndikát zahraničních bank poskytne koncernu pětiletý předexportní úvěr ve výši 425 mil. USD. Úroky byly stanoveny podle sazby LIBOR plus marže ve vztahu ke stupni netto zadlužení ve výši 3,5 %. Evraz chce úvěrové prostředky použít v první řadě k refinancování existujícího finančního zadlužení koncernu.

Importy zatěžují ocelářský průmysl v USA

Stahlmarkt

8/2014

Zastavení provozu v 7 vysokých pecích zabrzdlilo přebytečné kapacity amerického ocelářského průmyslu v prvním pololetí jen přechodně. Poté, co výpadky výroby v různých hutích jako AK Steel, U.S. Steel, Essar a ArcelorMittal krok za krokem končily, jsou ve 3. čtvrtletí zase všechny vysoké pece v provozu. V prvních 6 měsících letošního roku bylo kapacitní vytížení domácího ocelářského průmyslu mezi 77 a 78 %. Ve srovnání se zavřenými vysokými pecemi bylo v pravidelně vyrábějících hutích ale efektivně vyšší. Tento fakt a dále dobrá poptávka se postaraly o stabilní ceny. Přes tyto pozitivní faktory nebyla nálada v ocelářské branži příliš optimistická. Již koncem druhého čtvrtletí se ukázalo, že nůžky mezi relativně vysokými domácími cenami a levnými importy se stále rozvírají. Následkem bylo, že většina nákupčích začala pokládat zahraniční výrobky za cenově zajímavé a tím dali signál pro větší objem dovozů ve 3. čtvrtletí. Zvláště servisní centra, která patří k největším odběratelům oceli, nakupovala větší objem importované oceli. Nejatraktivnější jsou ploché výrobky válcované za studena z Číny a za tepla válcované coils z Ruska. Kongres reagoval uvalením antidumpingových opatření na některé výrobky z vybraných zemí. Dále se nyní jedná o uvalení antidumpingových opatření na betonářskou ocel z Mexika a Turecka a o elektroocel s orientovanou

strukturou ze sedmi zemí, mimo jiné i z Německa.

ArcelorMittal zdvojnásobuje investice v Brazílii

metal-supply.com

12. 8. 2014

Výrobce oceli ArcelorMittal zdvojnásobil v první polovině tohoto roku svoje investice v Brazílii. Výše investic dosáhla 241 mil. USD, tedy o 97,5 % více než před rokem (122 mil. USD). Největším projektem ArcelorMittal v Brazílii je válcovna Joao Monlevado.

Výroba surové oceli v červenci v Číně

Stahl Aktuell

14. 8. 2014

Čínská výroba surové oceli se v červenci 2014 oproti minulému roku zvedla o 1,5 % a činí 68,32 mil. t, jak sdělil čínský státní statistický úřad. Ve srovnání s předcházejícím měsícem šla výroba surové oceli o 1,4 % dolů.

Výroba ušlechtilé oceli se citelně zvedla

Stahl Aktuell

13. 8. 2014

Výroba ušlechtilé oceli v Číně v prvním pololetí 2014 stoupla ve srovnání s loňským rokem o 21,2 % na 10,69 mil. t, jak sdělil svaz ušlechtilé oceli sdružení čínských ocelářských výrobců. S exportem 1,95 mil. t se také exportovalo o 54,5 % více a současná tuzemská poptávka stoupla o 13,5 % na 7,91 mil. t. To ale znamená, že čínský trh s ušlechtilou ocelí – stejně jako trh se surovou ocelí – zůstává zřetelně přezásoben. Podle institutu MEPS se odhaduje, že na globální úrovni dosáhne výroba ušlechtilé oceli v roce 2014 rekordní úrovně 40,2 mil. t, což je o 5,7 % více než v loňském roce. Kromě vysokého nárůstu v Číně se očekává také růst výroby v USA a EU.

První indonézká koksovna

SMS group newsletter

2/2014

Na jaře 2011 zadal korejsko-indonézský joint-venture PT Krakatau Posco konsorciu sestávajícímu ze společnosti Paul Wurth Italia, Paul Wurth International Site Service, Posco Engineering&Construction a PT Posco E&C Indonesia vypracování kompletního inženýringu na koksovnu, dodávky, montáž a uvedení do provozu jako část integrovaného „greenfield“ provozu v Cilegonu, Indonésie. Po zahřívací fázi byl první koks úspěšně vyroben 9.10.2013. O dva měsíce později byla zprovozněna i druhá baterie. Obě baterie, sestávající celkem ze 42 pecí, mají dosáhnout výroby 1,3 mil. t koksu ročně. Jsou vybaveny nejnovější technologií a jsou také celosvětově první tak zvané „Jumbo Oven Batterie“ od Paula Wurtha. Vedlejší provoz k čištění koksárenského plynu a výrobě vedlejších chemických produktů je dimenzován na objem 88 000 m³hod⁻¹.

Exporty železné rudy jsou na vzestupném trendu

Stahl Aktuell

13. 8. 2014

Export železné rudy z Austrálie, který probíhá přes přístav Port Hedland, se v červnu

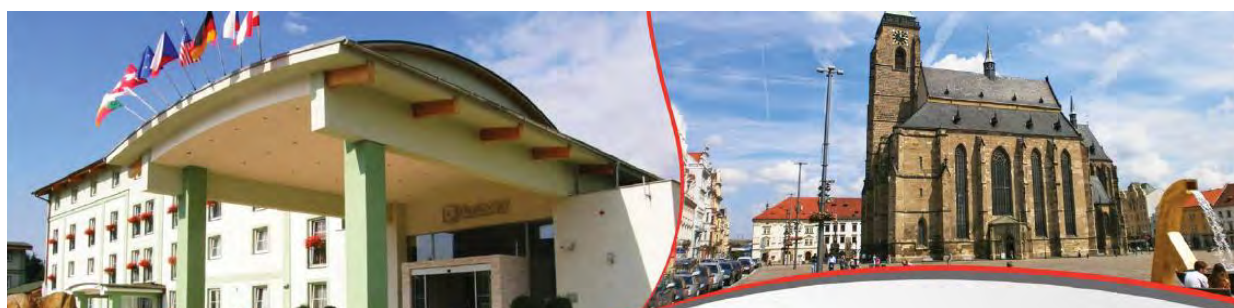
zřetelně rozšířil. Zejména BHP Billiton těží na základě několika těžebních rozšiřovacích projektů v regionu Pilbara vyšší tonáž ocelářské suroviny. Vývozy železné rudy stouply v červenci na 33,6 mil. t, a jsou tak o 7,4 % vyšší než v předcházejícím měsíci. Většina vývozu jde do Číny. Avšak vývoz stoupl v červenci i do Japonska. Australská vláda počítá s tím, že celkový vývoz železné rudy z pátého kontinentu se v roce 2014 bude pohybovat kolem 680 mil. t. To by odpovídalo růstu proti předcházejícímu roku o 17 %.

BHP Billiton je před prodejem majetku

Börsen-Zeitung

16. 8. 2014

Největší světový těžbařský koncern BHP Billiton zveřejňuje odštěpení oborů obchodu s hliníkem, manganem a niklem. Podle analytiků se cena prodávaného majetku odhaduje na 12 až 14 mld. USD. Vedení firmy plánuje větší soustředění koncernu na čtyři hlavní produkty – železnou rudu, měď, uhlí a ropu. Tyto čtyři suroviny dělají už dnes zhruba 85 % obrátu koncernu.




COMAT 2014
 Recent trends in structural materials

**3rd International Conference
 on Recent Trends in Structural Materials**

2nd ANNOUNCEMENT & CALL FOR PAPERS

Nov 19th - 21st 2014

Parkhotel Plzen, Czech Republic, EU







COMTES FHT a.s.
 TANGER Ltd.
 Czech Society for New Materials and Technologies

© 2014 TANGER Ltd.

Z iniciativy vedúceho redaktora Hutníckych listov v spolupráci s autorom nasledujúcich textov sa realizuje myšlienka zverejniť v týchto miestach časopisu a na nasledujúcej obálkovej strane vo viacerých dieloch vybrané, teda najzaujímavejšie historické, dnes už zaniknuté a nepoužívané technológie výroby neželezných kovov na Slovensku. Rámec vytvára úvodný diel venovaný stručnej histórii kovohutníctva a ďalšie diely budú pokračovať hutníctvom jednotlivých kovov, od medi cez zlato a striebro až po ortuť, antimón, nikel a kobalt. Autor aj redakcia veria, že tento projekt obohatí čitateľov o informácie, ktoré postupne upadajú do zabudnutia a ktoré sú dodnes inšpirujúce.

Medailon autora

Prof. Ing. Karel Tomášek, CSc. sa narodil v Moravskej Novej Vsi na Břeclavsku v roku 1946. Je absolventom Hutníckej fakulty Vysokej školy technickej v Košiciach (1968). Vedeckú hodnosť CSc získal v roku 1972 na Hutníckej fakulte VŠT v odbore „hutníctvo neželezných kovov.“ Vedeckú kvalifikáciu II.a – samostatný vedecký pracovník získal v SAV Bratislava v roku 1983. Habilitoval sa v roku 1992 a profesorom v odbore „hutníctvo kovov“ bol vymenovaný v roku 1996. V rokoch 1990 – 2003 bol vedúcim Ústavu metalurgie a materiálov Hutníckej fakulty TU v Košiciach, ako vedecko-výskumného univerzitného pracoviska. V rokoch 2003 – 2011 bol dekanom Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach. V súčasnosti pôsobí na Katedre keramiky svojej materskej fakulty.

Odborne pôsobí v oblasti metalurgie hliníka, horčíka, medi a ušľachtilých kovov ako aj v oblasti aplikácie a interakcie žiaruvzdornej keramiky v metalurgii neželezných kovov. Zúčastnil sa stáží na LPI Sankt Peterburg, Imperial College Londýn, Univerzity Leeds, BA Freiberg, BUGH Wuppertal, DAAD Bonn, AGH Kraków a inde. Prednášal na mnohých európskych a svetových kongresoch a konferenciách. Je autorom viacerých patentov v oblasti metalurgie medi, hliníka, horčíka a žiaruvzdorných materiálov.

Neprofesionálne sa venuje histórii hutníctva najmä jej sociálnym a civilizačným aspektom. Inicioval a riadil projekt prvého prekladu Agricolových „De re metallica libri XII“ do slovenského jazyka. Bol editorom a hlavným autorom Pamätnej knihy Hutníckej fakulty TU v Košiciach 1952 – 2012.

Stručná história kovohutníctva na Slovensku

[Zaniknuté hutnícke technológie na Slovensku]

Počiatky slovenského kovohutníctva sa dajú sledovať do ďalekej minulosti, hlboko do predslovanskej doby. Historický význam má však obdobie neskorého stredoveku a ranného novoveku, teda približne obdobie 13. – 18. storočia, kedy Slovensko ako Hungaria Superior – Horné Uhorsko bolo súčasťou Uhorského kráľovstva, spadajúceho neskôr do Habsburskej monarchie ako podunajského súštátia. Z priemyselného hľadiska majú význam metalurgické aktivity v 19. a 20. storočí. Podľa tejto časovej osi je možné povedať, že zlato, striebro a meď sa na slovenskom území vyrábali už od staroveku, ortuť od 14. storočia, olovo taktiež už v staroveku, ale významnejšie od 16. storočia.



Obr. 1 Mapa stredoslovenskej banskej oblasti z r. 1760 s erbami banských miest z roku 1573; Banská Belá – Diln, Nová Baňa – Königsberg, Banská Štiavnica – Schemnitz, Kremnica – Cremnitz, Banská Bystrica – Neusohl, Pukanec – Bugganz, L'ubietová – Liebethen

Od 18. storočia sa vyrábala antimon, nikel a kobalt v 19. a 20. storočí, mangán a hliník v 20. storočí. Súčasnú produkciu neželezných kovov na Slovensku reprezentuje iba výroba hliníka v Žiari nad Hronom a málo významná výroba medi a olova z druhotných surovín v Krompachoch, respektíve v Seredi.

Rozvoj metalurgie neželezných kovov v historickom kontexte Slovenska bol ovplyvňovaný sociálno-ekonomickým a politickým vývojom, ktorého niektoré historické miľníky boli nasledovné:

- Zničujúci pustošivý nájazd Tatárov v rokoch 1241 – 1243, po ktorom ostali veľké oblasti Horného Uhorska prakticky vyľudnené.

- Nemecká kolonizácia po vpáde Tatárov, kedy sa jej vplyvom etablovali banské mestá na strednom Slovensku ako je Kremnica, Banská Štiavnica,

Banská Bystrica a iné. (pozri príklad zmapovania banských lokalít, obr.1) a na východnom Slovensku, kde je to predovšetkým Dobšiná, Smolník, Gelnica, Medzev, Zlatá Idka, Poproč a ďalšie.

- Nemeckú kolonizáciu vo viacerých vlnách podporovali najmä Belo IV. ako jeden z posledných Arpádovských kráľov a Karol I. Róbert z Anjou ako prvý uhorský kráľ Anjouovskej dynastie.

- Založenie kráľovskej mincovne v Kremnici v roku 1328 kráľom Karolom I. Róbertom. Kremnická mincovňa pracuje nepretržite od času svojho založenia, v súčasnosti ako štátna mincovňa Slovenskej republiky.

- Existencia Fuggerovsko-Thurzovskej spoločnosti v 15. a 16. storočí, kedy sa na Slovensku produkovalo svetovo významné množstvo medi, striebra a zlata. Vzostup tejto produkcie zastavilo až španielske importované zlato z Nového sveta po roku 1492.

- Založenie úradu Hlavného komorského grófa v Banskej Štiavnici (Kammerhoff, obr.2), v ktorého agende boli prospekcia a ťažba rúd, hutnícka výroba a mincovníctvo pre potreby eráru. Stalo sa tak po vytvorení personálnej únie Uhorského kráľovstva s ostatnými habsburskými korunnými krajinami po bitke u Moháča v roku 1526. Úrad sa začal formovať v polovici 16. storočia, kedy sa začala stupňovať Osmanská expanzia hlboko do Uhorska až na územie dnešného Slovenska.

- Založenie Banskej akadémie v Banskej Štiavnici v roku 1762 uhorskou a českou kráľovnou Máriou Teréziou, ako prvej technicky orientovanej vysokej školy v Európe.

- Dôsledkom tohto kroku v dobe osvietenstva bola koncentrácia významných európskych prírodovedcov (mineralógov, geológov, baníckych a metalurgických odborníkov) v tejto banskej oblasti. Zásluhou vynikajúceho chemika Nicolasa Josepha Jacquina (vedúci stolice chémie, mineralógie a hutníctva na tejto akadémii) sa vo výučbe, ale aj metalurgickej praxi opustili scholastické metódy, alchymistické flogistonské teórie a prijal sa dodnes platný univerzálny „oxidačný koncept“ chémie a tým aj metalurgie. Spojenie akadémie s praxou bolo zabezpečené aj tým, že banskoštiavnický hlavný komorský gróf bol zároveň aj rektorom Banskej akadémie.

- Nástup vedy mal za následok významné metalurgické inovácie, medzi ktorými dominuje svetové prvenstvo nepriamej amalgamácie striebra a zlata, ktorú vynášiel, odskúšal a zaviedol v Sklenných Tepliciach v roku 1786 banský radca cisárskeho dvora Ignác von Born.

- Rakúsko-Uhorské vyrovnanie v roku 1867 znamenalo okrem naplnenia maďarskej emancipácie aj veľkú izoláciu a stratu európskeho nadnárodného aspektu uhorského priemyselného podnikania ako aj úpadok bansko-metalurgických oblastí.

- V Československu po prvej svetovej vojne slovenské kovohutníctvo prežívalo v malých nevýznamných hutách. Po II. svetovej vojne sa Slovensko stalo významným producentom viacerých neželezných kovov v moderných hutách v rámci VHJ Kovohutí Praha, kedy Slovensko bolo zdrojom primárnej metalurgie a české krajiny oblasťou finálnych produktov z neželezných kovov. Dnešná globalizácia zdrojov a trhov zachovala ako svetovo významnú produkciu iba výrobu primárneho hliníka v Žiari nad Hronom.

Za stáročia vydalo Slovensko zo svojich hôr obrovské bohatstvo medi, striebra a zlata. Veľmi triezve výpočty J. Malkovského uvádzajú, že zo svojich nesmierne bohatých ložísk vydalo Slovensko od začiatku 13. storočia do konca 18. storočia 5500 t striebra, 400 t zlata a 450 000 t medi. Do objavenia Ameriky to predstavovalo 35 – 45 % produkcie dovtedy známeho sveta, v produkcii zlata často nad 50 %. G. Agricola popisuje mocnosť bohatých rudných slojí v Kremnici na 30 – 40 m. Technológie boli vyspelé a často predbiehali úroveň doby. Thurzo a Fuggerovci priviedli v Banskej Bystrici vtedajšiu výrobu medi na vysokú úroveň. Ale slovenské hutníctvo tento vývoj zaplatilo bezohľadným rabovaním ložísk a lesov. Depresiu produkcie v počiatočoch novoveku spôsobilo nielen objavenie Nového sveta, ale aj prechod do väčších ťažobných hĺbok a zvyšovanie produkčných nákladov. Ale aj tak bola produkcia ešte v 18. storočí európsky významná.

Literatúra: [1] Malkovský, J.: Slovenské kovohutníctví do 18. století. In: Z dejín vied a techniky na Slovensku IV, SAV Bratislava, 1966. [2] Agricola, G.: De re metallica libri XII. Montanex, Ostrava, 2006. [3] Čelková M., Čelko M.: Portréty komorských grófov a osobností baníctva a hutníctva na Slovensku v 17. – 19. storočí. Banská agentúra, Košice, 2007.



Obr. 2 Kammerhoff – budova Komorského dvora v Banskej Štiavnici, litografia Friedricha Treua z r. 1845