

Originální numerický model chemické heterogenity plynule lité ocelové bramy a jeho spojení s numerickým modelem teplotního pole

Original Numerical Model of Chemical Heterogeneity of a Continuously Cast Steel Slab and its Relation to a Numerical Temperature Field Model

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.¹; prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.²; doc. RNDr. Věra Dobrovská, CSc.¹; Ing. Hana Francová, PhD.¹; prof. Ing. František Kavička, CSc.²

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika

² Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Česká republika

Originální numerický model chemické heterogenity plynule lité ocelové bramy je založen na experimentálním měření na devíti vzorcích odebraných z charakteristických míst poloviny příčného řezu ztuhlé bramy. Na každém vzorku byla ve 101 bodech měřena koncentrace vybraných prvků (Al, Si, P, S, Ti, Cr, Mn) podél úsečky dlouhé 1000 μm . Pro stanovení koncentrací prvků byl použit analytický komplex JEOL JXA 8600/KEVEX Delta V Sesame a metoda kvantitativní energiové disperzní mikroanalýzy. Z těchto koncentračních dat byly následně stanoveny základní krystalizační a segregační charakteristiky analyzovaných prvků (distribuční křivka dendritické segregace, efektivní rozdělovací koeficient, index heterogenity) a hodnocena chemická heterogenita ocelové bramy. Bylo zjištěno, že všechny analyzované prvky segregují v průběhu tuhnutí do mezidendritické taveniny, že dendritická heterogenita analyzovaných prvků je poměrně vysoká a klesá v posloupnosti prvků S, Al, P, Ti, Si, Cr, Mn a že efektivní rozdělovací koeficient počítaný dle původního matematického modelu v sobě zahrnuje jak vliv segregace během krystalizace, tak vliv homogenizace (v průběhu tuhnutí i chladnutí oceli).

Originální model teplotního pole plynule lité ocelové bramy a jeho aplikace ukázaly na souvislost s modelem chemické heterogenity a na vnější i vnitřní konzistenci obou modelů. Řešení teplotního pole vytváří základní východisko k aplikaci modelu chemické heterogenity a ke spojení obou modelů na základě znalosti bezrozměrného Fourierova kritéria podobnosti Fo^ pro přenos hmoty. K objasnění příčinných souvislostí mezi tímto kritériem a efektivním rozdělovacím koeficientem k_{ef} a indexem dendritické mikroheterogenity I_H byl vybrán model parabolického růstu tuhé fáze podle Brodyho a Flemingse. K verifikaci funkčnosti spojení modelu teplotního pole a modelu chemické heterogenity se použilo srovnání stanovených difuzních koeficientů s jejich hodnotami literárními. Bylo dosaženo dobré shody.*

Klíčová slova: ocelová brama; chemická heterogenita; numerický model; krystalizační a segregační charakteristiky; teplotní model; spojení modelů

Original numerical model of chemical heterogeneity of a continuously cast steel slab is based on experimental measurements made on nine samples taken from characteristic places of one half of the cross section of the solidified slab. Concentrations of selected elements (Al, Si, P, S, Ti, Cr, Mn) were measured in each sample at 101 points along the selected line of 1000 μm . Analytical complex JEOL JXA 8600/KEVEX Delta V Sesame and method of quantitative energy dispersion micro-analysis were used for determination of concentration of elements. From these concentration data the basic crystallization and segregation characteristics of the analysed elements were subsequently established (the distribution curve of dendritic segregation, the effective partition coefficient, the heterogeneity index) and chemical heterogeneity of the steel slabs was evaluated. It was found that all the analyzed elements segregate during the solidification into an inter-dendritic melt, the dendritic heterogeneity of the analyzed elements was relatively high and decreased in the sequence of elements S, Al, P, Ti, Si, Cr, Mn, and that the effective partition coefficient calculated by the original mathematical model included the effect of segregation during crystallization and the effect of homogenization as well (in the course of solidification and also of cooling of steel).

The original model of the temperature field of continuously cast steel slab and its application showed the correlation with the model of chemical heterogeneity and the external and internal consistency of both models. The solutions of the temperature field create the fundamental basis for the application of the model of chemical heterogeneity and for the interconnection of both models on the basis of the knowledge of the dimensionless Fourier criterion Fo^ of similarity for mass transfer. The Brody-Flemings model of the parabolic growth of the solid phase was chosen in order to clarify the causation between this criterion and the effective partition coefficient k_{ef} and the index of dendritic microheterogeneity I_H . The comparison of calculated diffusion coefficients with their literary values was used for the verification of the functionality of interconnection of both models. A good agreement was achieved.*

Key words: steel slab; chemical heterogeneity; numerical model; crystallization and segregation characteristics; temperature model; interconnection of models

Jedním z faktorů, který významně ovlivňuje vlastnosti ocelí, je jejich struktura. Tvorba struktury těsně souvisí s technologií výroby, odléváním a krystalizací oceli. Potřeba studovat a simulovat mikrostrukturu oceli jako multikomponentní slitiny vzrostla zejména se zavedením technologie plynulého odlévání, u které se podstatně zvyšuje rychlost ochlazování mezi likvidem a solidem ve srovnání s klasickými technologiemi, a tedy se zkracuje doba potřebná k homogenizaci struktury difuzí.

Při krystalizaci dendritické odměšování způsobuje koncentrační heterogenitu s možností vzniku nerovnovážných fází nebo vměstků. V oblastech význačnějšího vylučování příměsí dochází k oslabování vazeb mezi atomy a mechanické vlastnosti ocelí se zhoršují. Heterogenita rozdělení složek je funkcí rozpustnosti v tuhé a kapalně fázi. Při tuhnutí prudce klesá rozpustnost prvků v železe, příměsí se vylučují na povrch tuhnoucí fáze a zeslabují soudržnost dendritů. Přísadový prvek se může v meziosových prostorech dendritů koncentrovat nad hodnotu maximální rozpustnosti v tuhé fázi. Limitujícím dějem tohoto procesu je difuze přísadového prvku v tuhé fázi, protože difuzní koeficient v tuhé fázi je o tři až pět řádů nižší než v tavenině [1, 2]. Stupeň dendritického odměšování přísadových, či příměsových prvků souvisí velmi těsně s řadou vesměs záporných vlastností ocelí a také s jejich defektním chováním. Vysoký stupeň odměšování některých prvků má značný vliv na tvorbu trhlin při tuhnutí i chladnutí ocelových předlitků jako produktů technologie plynulého lití. Nepříznivé projevy dendritického odměšování se promítají do zvýšených ekonomických ztrát při jejich výrobě.

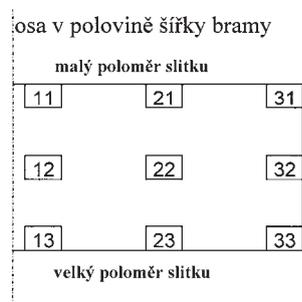
Uvedené skutečnosti spojené s krystalizací ocelí jsou příčinou toho, že ve světě je těmto problémům věnována široká pozornost. Významný vliv dendritické segregace na konečné vlastnosti ocelí zákonitě vyvolává zájem o její predikci pomocí matematických modelů. Studium mikrosegregace, tj. v podstatě dendritické segregace, a s ní související chemické heterogenity prvků, je zároveň základnou potřebou k poznání a vysvětlení rozdílů v chemickém složení oceli v objemech makroskopické velikosti. Do značné míry proto představuje podstatný krok ke komplexnímu výzkumu zákonitostí chemické heterogenity plynule litých ocelí různého chemického složení.

V tomto příspěvku je popsána metodika stanovení chemické heterogenity po průřezu plynule lité bramy, která byla odvozena na základě dlouhodobého studia a matematického modelování segregčních dějů při krystalizaci kovových slitin na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB-TU Ostrava.

1. Numerický model chemické heterogenity ocelové bramy

Originální přístup ke stanovení chemické heterogenity po průřezu plynule lité bramy vycházející z experi-

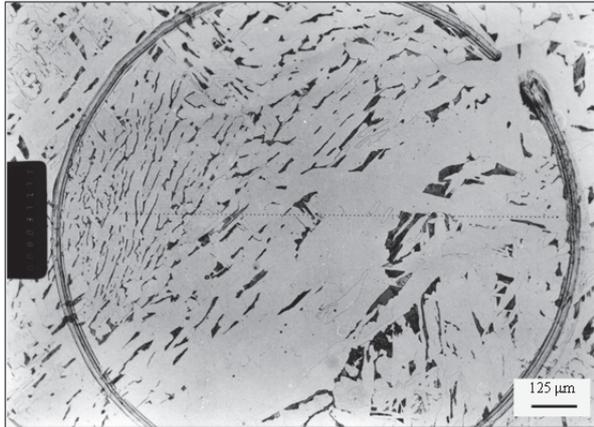
mentálních měření na vzorcích odebraných z předem stanovených charakteristických míst bramy lze prezentovat na bramě o příčných rozměrech 1530 × 250 mm, odlité ve VÍTKOVICE STEEL a.s. s tímto chemickým složením v (hm. %): 0,14 C; 0,75 Mn; 0,23 Si; 0,016 P; 0,010 S; 0,10 Cr; 0,050 Cu; 0,033 Al_{celk.} Podmínky odlévání bramy byly charakterizovány těmito parametry: teplota lití 1518 °C, rychlost pohybu plynule odlévaného slitku 0,65 m·min⁻¹. Z odlité bramy byl po ztuhnutí a vychladnutí vyříznut příčný pás kolmý na směr lití, který byl poté osově rozdělen na poloviny a z jedné z nich bylo odebráno 9 vzorků ke stanovení chemické heterogenity podle schéma na obr. 1. Vzorky byly ve tvaru krychlí o hraně cca 20 mm, se zaznamenanou orientací původní polohy v bramě.



Obr. 1 Schéma odebrání vzorků z bramy a jejich značení.
Fig. 1 Scheme of taking samples from a slab and marking of the samples

Ve vybraných úsecích těchto vzorků se stanoví v pravidelných krocích koncentrace hlavních konstitutivních a doprovodných prvků. Délka měřeného úseku závisí na vzdálenosti dendritických os, přičemž u ocelí jsou zpravidla nejvíce relevantní osy sekundárních dendritů, které lze vyvolat vhodným leptáním. Úsečka, podél níž je koncentrace prvků měřena, by přitom měla protínat přiměřeně velký počet těchto dendritických os (alespoň pět i více). Podle chemické heterogenity a struktury bramy se zpravidla volí úseky o délce 500 až 1000 μm a celkový počet kroků, v nichž je stanovována koncentrace prvků, se volí 101. Při měření chemické heterogenity ocelových bram byla aplikována délka měřeného úseku 1000 μm.

Ke stanovení koncentrace prvků je aplikována metoda kvantitativní energiové disperzní (EDA), nebo vlnové disperzní (VDA) rentgenové spektrální mikroanalýzy, a to pomocí analytického komplexu JEOL JXA 8600/KEVEX Delta V Sezame. Po ukončení měření se vhodným naleptáním povrchu vzorku zviditelní kontaminace povrchu elektronovým paprskem a měřená stopa se dokumentuje fotograficky. Tímto způsobem se doloží korespondence změřených koncentrací prvků a struktury příslušné slitiny a zároveň metalograficky stanoví střední vzdálenost dendritů v rámci měřeného úseku. Na obr. 2 je uveden příklad mikrostruktury vybrané oblasti vzorku s mikroanalytickou stopou.

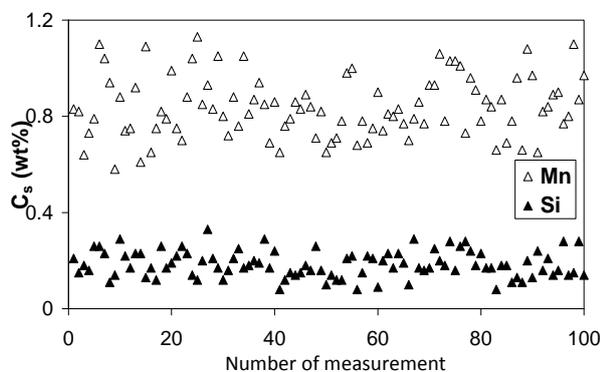


Obr.2 Příklad mikrostruktury s mikroanalytickou stopou ve vzorku 21 o délce 1000 μm.

Fig. 2 Example of microstructure of the sample 21 with a microscopic trace with a length of 1000 μm

Takto získaný základní soubor koncentračních dat lze dále zpracovat těmito způsoby:

- Lze zobrazit **základní koncentrační spektrum** všech měřených prvků (zpravidla 8 až 11) ve zvoleném úseku a tím způsobem získat kvalitativní až semikvantitativní představu o chemické mikroheterogenitě ocelové bramy. Na obr. 3 je znázorněn příklad koncentračního spektra manganu a křemíku změřeného podél mikroanalytické stopy na předchozím obr. 2.

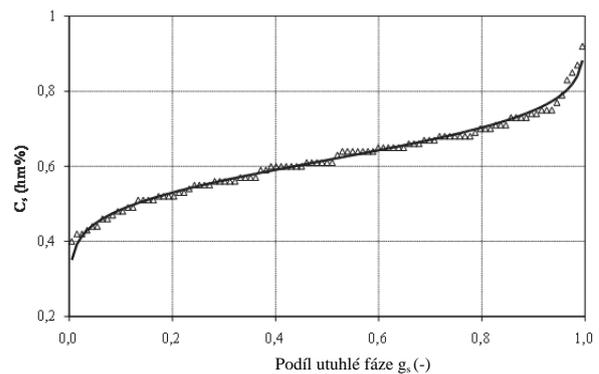


Obr. 3 Základní koncentrační spektrum Mn a Si (vzorek 21)

Fig. 3 Basic concentration spectrum of Mn and Si (sample 21)

- Prostřednictvím statistického zpracování koncentrací měřených prvků lze stanovit jejich **korelační matici** a takto posoudit, jak se jednotlivé prvky během krystalizace a chladnutí bramy, popřípadě během jejího dalšího tepelného zpracování, navzájem ovlivňují. Je to důležité zejména vzhledem k prvku, který tvoří bázi ocelových bram, tj. k železu.
- Poté lze aplikovat na změřený soubor koncentračních dat základní statistickou analýzu (tj. předpokládat normální Gaussovo rozdělení dat) a stanovit směrodatnou odchylku s_x a aritmetický průměr c_x analyzovaných prvků. Podíl první a druhé veličiny (označovaný jako variační koeficient) zároveň udává **index chemické** (v litém stavu dendritické) **mikroheterogenity** (I_H) jednotlivých prvků.

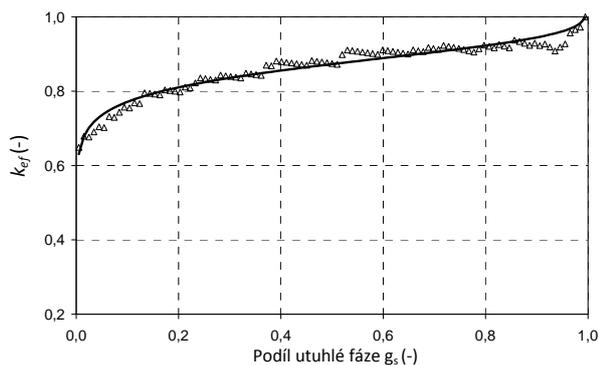
- Soubory změřených koncentrací jednotlivých prvků lze podrobit statistickým testům a pomocí původního matematického modelu [3 – 6] lze stanovit **povahu statistického rozdělení koncentrací** (obr. 4). To může být (jak ukazují dosavadní měření a jejich zpracování) normální, logaritmicke-normální, Weibullovo, exponenciální, binomické, Poissonovo, popřípadě složené, a to podle toho, jakou úlohu hraje příslušný prvek v bramě při krystalizaci oceli v bramě a chladnutí bramy, popřípadě při jejím dalším tepelném zpracování.
- Na základě známého statistického rozdělení koncentrace prvků v ocelové bramě lze poté pro každý prvek stanovit distribuční křivku [3 – 6] jeho koncentrace v analyzované bramě. Jde-li o stav bramy po plynulém odlití, pak hovoříme o **distribuční křivce dendritické segregace** příslušného prvku. Tyto křivky charakterizují nejpravděpodobnější rozložení koncentrace prvku v rámci průměrného (normovaného) dendritu. Příklad distribuční křivky dendritické segregace, např. pro naměřené koncentrační spektrum manganu z obr. 3, je uvedeno na obr. 4.



Obr. 4 Experimentální distribuční křivka dendritické segregace manganu (vzorek 21)

Fig. 4 Experimentally determined distribution curve of dendritic segregation for Mn (sample 21)

Přímo ze změřených koncentrací jednotlivých prvků, uspořádaných podle absolutních hodnot buď vzestupně (odměšují-li do taveniny), nebo sestupně (odměšují-li do pevné fáze – v ocelové bramě se takto chová pouze železo), lze stanovit jejich **efektivní rozdělovací koeficienty**. Informace o tom, zda dochází k odměšování do taveniny nebo do pevné fáze poskytuje korelační matice. Původní matematický model stanovení těchto koeficientů byl publikován v [6]. Efektivní rozdělovací koeficienty jednotlivých prvků k_{ef} přinášejí základní informace o chování těchto prvků během krystalizace a chladnutí bramy, popřípadě během dalších tepelných a teplotních režimů, kterými brama prochází. Příklad průběhu efektivního rozdělovacího koeficientu k_{ef} manganu, korespondujícího s distribuční křivkou dendritické segregace tohoto prvku znázorněnou na obr. 4, je uveden na obr. 5. Rozdělovací koeficient byl stanoven pomocí matematického modelu z experimentálních dat a jeho aproximace Weibulloým rozdělením.



Obr. 5 Průběh efektivního rozdělovacího koeficientu manganu k_{ef}
Fig. 5 Evolution of the effective partition coefficient of manganese k_{ef}

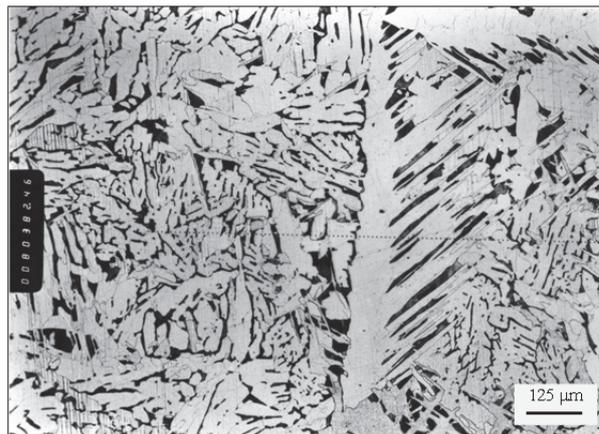
- Segregační charakteristiky sledovaných prvků (indexy heterogenity, efektivní rozdělovací koeficienty, maximální a minimální koncentrace), změřené a stanovené na jednotlivých vzorcích, odebraných z plynule lité bramy, lze mezi sebou korelovat, a tak získat určitou představu o makroskopické (zonální) chemické heterogenitě po průřezu bramy.
- Předchozí veličiny (*indexy heterogenity, efektivní rozdělovací koeficienty, distribuční křivky koncentrace prvků a koeficienty párové korelace měřených prvků v bramě*) lze dále uvést do souvislosti s daty, která charakterizují mechanické vlastnosti příslušné bramy, tj. s technologickými daty, s parametry krystalizace, s ostřikem bramy, s rychlostí chladnutí aj., stejně jako s vadami bramy (s vnitřními trhlinami, povrchovými vadami apod.). Příslušných vztahů lze následně využít k optimalizaci struktury a vlastností plynule litých bram.

2. Prezentace výsledků a jejich diskuse

Výstupy z výše popsaného komplexního přístupu k hodnocení chemické heterogenity plynule lité bramy mohou být buď ve formě tabulek nebo grafů (2-D, 3-D). Na obr. 6 je uveden příklad mikrostruktury analyzované bramy.

Na každém vzorku byla podél úsečky dlouhé 1000 μm měřena koncentrace v tomto případě standardně osmi prvků (*hliníku, křemíku, fosforu, síry, titanu, chromu, manganu a železa*). Vzdálenost mezi měřeními body byla 10 μm . Podrobný popis experimentálních měření je uveden v [7].

Pro zpracování experimentálně změřených koncentračních souborů, stejně jako pro tvorbu původních matematických modelů byl použit software Mathcad fy Mathsoft a pro grafické výstupy byl použit software Excel fy Microsoft.



Obr. 6 Příklad mikrostruktury s mikroanalytickou stopou ve vzorku 23 o délce 1000 μm .

Fig. 6 Example of microstructure of the sample 23 with a microscopic trace with a length of 1000 μm

2.1 Hodnocení chemické mikroheterogenity plynule lité bramy

Chemickou mikroheterogenitu, tj. odměšování jednotlivých prvků na vzdálenosti řádově srovnatelné se vzdálenostmi mezi větvemi dendritů, lze kvantitativně posoudit ze základních statistických parametrů změřených hmotnostních koncentrací prvků v jednotlivých vzorcích. K těmto parametrům patří: c_x střední koncentrace prvku (aritmetický průměr) ve vybraném úseku, s_x směrodatná (standardní, střední) odchylka měřené koncentrace prvku, δ střední chyba výsledku (aritmetického průměru), dále minimální koncentrace prvku c_{min} a maximální koncentrace prvku c_{max} změřené vždy ve vybraném úseku vzorku.

Z těchto dat lze dále vypočítat indexy dendritické heterogenity prvků I_H v měřených úsecích jednotlivých vzorků jako podíl směrodatné odchylky s_x a střední koncentrace c_x prvku. Střední koncentrace prvku c_x v proměřovaném úseku a její směrodatná odchylka s_x určují zároveň parametry distribuční křivky dendritické segregace analyzovaných prvků.

Na základě uvedených statistických dat lze dále pomocí původního matematického modelu [6] stanovit pro každý analyzovaný prvek z daného souboru vzorků hodnoty efektivních rozdělovacích koeficientů k_{ef} . Indexy heterogenity I_H a rozdělovací koeficienty k_{ef} analyzovaných prvků v jednotlivých vzorcích se přitom vztahují k těmto měřeným úsekům, a pro každý z analyzovaných prvků tak představují navzájem související párové hodnoty.

Příklady výstupů charakterizujících chemickou mikroheterogenitu plynule lité bramy jsou uvedeny v tab. 1 – 4 a na obr. 7 – 9. Obr. 7 ukazuje závislost indexu I_H na efektivním rozdělovacím koeficientu k_{ef} osmi sledovaných prvků. Obr. 8 a 9 ukazují indexy I_H síry (prvku s nejvyšší segregací) a manganu (prvku s nejnižší segregací).

Tab. 1 Základní statistické parametry změřených koncentrací prvků ve vybraných vzorcích

Tab. 1 Basic statistical parameters measured concentrations of elements in selected samples

Vzo- rek	Para- metr	Prvek (hm. %)							
		Al	Si	P	S	Ti	Cr	Mn	Fe
11 n = 101	c_x	0,0140	0,2014	0,0149	0,0179	0,0899	0,1650	0,8313	98,6657
	s_x	0,0173	0,0561	0,0182	0,0260	0,0274	0,0361	0,1194	0,1618
	δ_r	0,0017	0,0056	0,0018	0,0026	0,0027	0,0036	0,0118	0,0160
	c_{min}	0,00	0,09	0,00	0,00	0,04	0,09	0,57	98,21
	c_{max}	0,06	0,33	0,08	0,11	0,16	0,24	1,20	99,08
12 n = 101	c_x	0,0112	0,1852	0,0179	0,0104	0,0963	0,1756	0,8371	98,6662
	s_x	0,0173	0,0549	0,0201	0,0180	0,0276	0,0467	0,1261	0,1692
	δ_r	0,0017	0,0054	0,0020	0,0018	0,0027	0,0046	0,0125	0,0168
	c_{min}	0,00	0,08	0,00	0,00	0,03	0,08	0,58	98,27
	c_{max}	0,08	0,33	0,08	0,10	0,16	0,29	1,13	99,04
13 n = 101	c_x	0,0120	0,1907	0,0147	0,0130	0,0899	0,1840	0,8414	98,6544
	s_x	0,0173	0,0578	0,0183	0,0193	0,0267	0,0527	0,1254	0,1472
	δ_r	0,0017	0,0057	0,0018	0,0019	0,0026	0,0052	0,0124	0,0146
	c_{min}	0,00	0,07	0,00	0,00	0,04	0,08	0,57	98,21
	c_{max}	0,07	0,32	0,07	0,08	0,18	0,37	1,16	99,02

Tab. 2 Střední hodnoty indexu heterogenity I_H a efektivního rozdělovacího koeficientu k_{ef} prvků v devíti vzorcích bramy

Tab. 2 Average values of the heterogeneity index I_H and the effective partition coefficient k_{ef} of elements in nine samples of the slab

Vzo- rek	Para- metr	Prvek							
		Al	Si	P	S	Ti	Cr	Mn	Fe
11	I_H	1,236	0,278	1,220	1,455	0,304	0,219	0,144	0,0016
	k_{ef}	0,324	0,785	0,327	0,261	0,764	0,827	0,883	1,0015
12	I_H	1,543	0,296	1,120	1,735	0,286	0,266	0,151	0,0017
	k_{ef}	0,242	0,773	0,358	0,204	0,781	0,791	0,875	1,0015
13	I_H	1,440	0,303	1,247	1,482	0,297	0,287	0,149	0,0015
	k_{ef}	0,267	0,775	0,318	0,255	0,770	0,775	0,878	1,0014
21	I_H	1,333	0,289	1,577	1,488	0,311	0,242	0,134	0,0015
	k_{ef}	0,293	0,781	0,235	0,254	0,763	0,807	0,889	1,0013
22	I_H	1,145	0,280	1,311	1,413	0,295	0,260	0,139	0,0015
	k_{ef}	0,352	0,780	0,304	0,270	0,773	0,795	0,885	1,0013
23	I_H	1,562	0,287	1,340	1,861	0,259	0,282	0,130	0,0015
	k_{ef}	0,237	0,782	0,292	0,184	0,798	0,781	0,892	1,0013
31	I_H	1,112	0,278	1,219	2,344	0,308	0,229	0,157	0,0018
	k_{ef}	0,368	0,780	0,326	0,180	0,764	0,817	0,870	1,0017
32	I_H	1,436	0,267	1,161	1,488	0,343	0,248	0,145	0,0016
	k_{ef}	0,267	0,791	0,345	0,253	0,738	0,805	0,885	1,0014
33	I_H	1,316	0,286	1,2350	1,644	0,347	0,263	0,134	0,0018
	k_{ef}	0,298	0,779	0,321	0,223	0,737	0,796	0,890	1,0016

Pozn.: Střední hodnoty efektivních rozdělovacích koeficientů k_{ef} prvků byly vypočteny ze změřené distribuční křivky jejich dendritické segregace.

Tab. 3 Střední hodnoty změřených a vypočtených parametrů c_x (hm. %), I_H (-) a k_{ef} (-) v souboru všech vzorků

Tab. 3 Average values of the measured and calculated parameters c_x , I_H and k_{ef} in the set of all samples

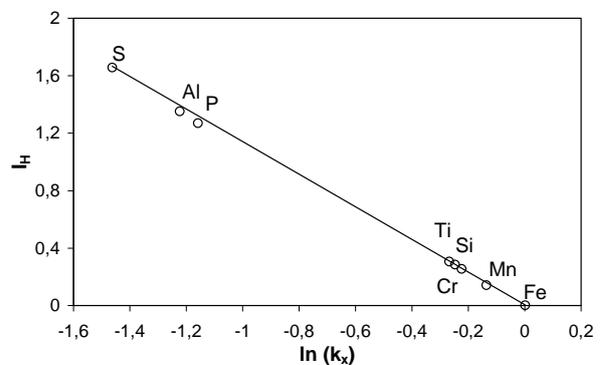
Prvek	c_x $\pm s_x$	I_H $\pm s_I$	k_{ef} $\pm s_k$	$k_{ef}^{(lit)} (-)$ podle literatury
Al	0,0136	1,352	0,294	0,12–0,92
	0,0029	0,162	0,046	[6-9]
Si	0,1910	0,285	0,781	0,66–0,91
	0,0068	0,011	0,005	[6-9 and 6-10]
P	0,0141	1,270	0,314	0,06–0,50
	0,0023	0,133	0,035	[6-9 and 6-10]
S	0,0136	1,657	0,232	0,02–0,10
	0,0030	0,297	0,035	[6-9]
Ti	0,0951	0,306	0,765	0,05–0,60
	0,0032	0,027	0,019	[6-9]
Cr	0,1758	0,255	0,799	0,30–0,97
	0,0076	0,023	0,017	[6-9]
Mn	0,8232	0,143	0,873	0,72–0,90
	0,0169	0,009	0,033	[6-10]

Tab. 4 Párové korelační koeficienty jednotlivých prvků vzhledem k železu

Tab. 4 Pairing correlation coefficients of individual elements in respect to iron

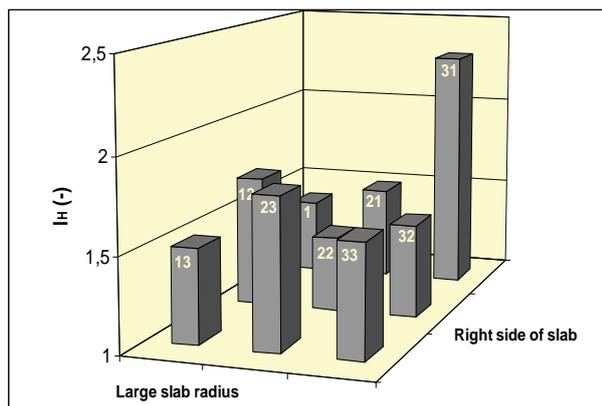
Vzorek	Al	Si	P	S	Ti	Cr	Mn	Fe
11	-0,333	-0,550	-0,123	-0,237	-0,218	-0,221	-0,862	Fe
12	-0,325	-0,556	-0,153	-0,243	-0,284	-0,366	-0,799	Fe
13	0,018	-0,433	0,027	0,025	-0,277	-0,413	-0,752	Fe
21	-0,350	-0,513	-0,358	-0,389	-0,224	-0,087	-0,769	Fe
22	-0,254	-0,532	-0,162	-0,011	-0,237	-0,270	-0,786	Fe
23	-0,256	-0,530	-0,342	-0,087	-0,341	-0,339	-0,786	Fe
31	-0,378	-0,525	-0,180	-0,635	-0,311	-0,073	-0,855	Fe
32	-0,452	-0,421	-0,399	-0,291	-0,301	-0,369	-0,770	Fe
33	-0,369	-0,575	-0,311	-0,328	-0,283	-0,475	-0,821	Fe

Pozn.: Kritická hodnota korelačního koeficientu na 95% hladině významnosti pro 101 měřených bodů je 0,196.



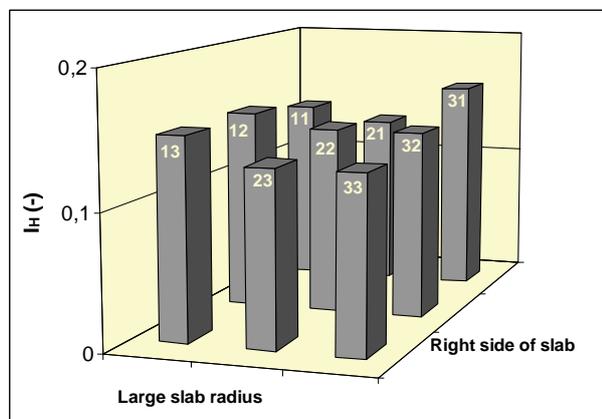
Obr. 7 Závislost indexu dendritické heterogenity I_H na efektivním rozdělovacím koeficientu sledovaných prvků k_{ef}

Fig. 7 Dependence of the index of dendritic heterogeneity I_H on the effective partition coefficient of the monitored elements k_{ef}



Obr. 8 Rozdíly v mikroheterogenitě síry v devíti vzorcích odebraných z jedné poloviny příčného řezu bramo (viz obr. 1)

Fig. 8 Differences in sulphur micro-heterogeneity in the samples taken from one-half of the slab cross-section (see Fig. 1)



Obr. 9 Rozdíly v mikroheterogenitě manganu v devíti vzorcích odebraných z jedné poloviny příčného řezu bramo (viz obr. 1)

Fig. 9 Differences in manganese micro-heterogeneity in samples taken from one-half of slab cross-section (see Fig.1)

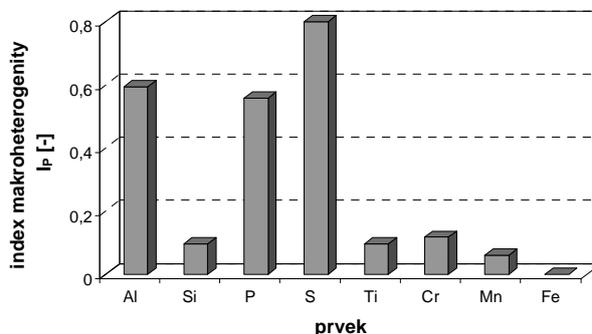
Údaje v tab. 2 – 4 umožňují posoudit dendritickou heterogenitu (mikroheterogenitu) prvků a také jejich efektivní rozdělovací koeficienty v jednotlivých vzorcích i v rámci celé analyzované poloviny příčného řezu bramo. Z tabulek je patrné, že dendritická heterogenita doprovodných i příměsových prvků je poměrně vysoká. Vypovídá o tom podíl směrodatné odchylky a střední koncentrace prvku v proměřovaném úseku, označený jako index dendritické heterogenity (tab. 2). Jeho průměrná hodnota pro všechny analyzované prvky a celý soubor devíti vzorků je uvedena v tab. 3, přičemž dosahuje nejvyšších hodnot pro síru (1,657) a (vyloučíme-li železo) nejmenších hodnot pro mangan (0,142). Z tab. 3 přitom plyne, že dendritická heterogenita bramo klesá v pořadí prvků: síra, hliník, fosfor, titan, křemík, chrom a mangan, přičemž železo, které tvoří matici, má nejmenší index heterogenity.

O dendritické heterogenitě analyzovaných prvků podávají informaci také hodnoty jejich rozdělovacích

koeficientů uspořádané pro jednotlivé vzorky v tab. 2 a pro soubor vzorků v tab. 3. Z obou tabulek je patrné, že párové hodnoty indexu dendritické heterogenity a efektivního rozdělovacího koeficientu pro tentýž prvek spolu navzájem korespondují. Vyšším hodnotám indexu heterogenity odpovídá nižší hodnota rozdělovacího koeficientu a obráceně. Nejnižší hodnotu efektivního rozdělovacího koeficientu má přitom síra (0,232) a nejvyšší mangan (0,873). Z tab. 3 plyne, že efektivní rozdělovací koeficient roste v pořadí prvků: síra, hliník, fosfor, titan, křemík, chrom a mangan. Tyto prvky při tuhnutí bramo, jak udává tab. 4, odměšují do taveniny, to znamená do prostorů mezi dendrity, a jejich rozdělovací koeficient je menší než číslo jedna. Železo zůstává soustředěno v osách dendritů a jeho rozdělovací koeficient je větší než číslo jedna.

Korelace mezi indexem dendritické heterogenity a korespondujícím efektivním rozdělovacím koeficientem prvků v bramo je přitom velmi těsná. Pro párové hodnoty indexu I_H a koeficientu k_{ef} je uvedena v tab. 3 a graficky znázorněna na obr. 7.

Výše uvedené údaje umožňují posoudit dendritickou (tj. mikroskopickou) heterogenitu prvků v jednotlivých vzorcích a taktéž v rámci celé analyzované poloviny příčného řezu bramo. Avšak není v nich bezprostředně obsažena informace o tom, zda dochází též k pásmovému (tj. makroskopickému) odmíšení prvků v rámci téže analyzované poloviny příčného řezu bramo, z něhož byly odebrány jednotlivé vzorky. Byla provedena i tato analýza, ke které se zde uvádějí pouze již publikované stručné závěry [8, 9]. Na obr. 10 je uvedeno grafické zpracování indexů makroheterogenity osmi prvků. Tab. 5 obsahuje hodnoty indexu mikroskopické heterogenity I_H i makroskopické heterogenity I_P (pásmové odmíšení) a jejich poměr I_P/I_H , který posuzuje vzájemnou souvislost mezi oběma heterogenitami. Je patrné, že pásmové odmíšení je nižší než odmíšení mikroskopické (dendritické). Korelační závislost indexů mikroheterogenity a makroheterogenity pro analyzované prvky je znázorněna na obr. 11.

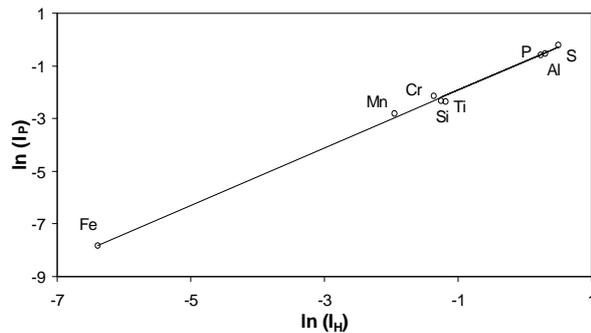


Obr. 10 Makroskopická heterogenita jednotlivých prvků v analyzované bramo

Fig. 10 Macroscopic heterogeneity of individual elements in the analyzed slab

Tab. 5 Poměr indexu makroskopické a dendritické heterogenity v %
Tab. 5 Ratio of the indexes of macroscopic and dendritic heterogeneity in %

Parametr	Prvek							
	Al	Si	P	S	Ti	Cr	Mn	Fe
$(I_p/I_H) \cdot 100$	43,9	33,9	43,9	48,8	31,5	46,2	42,9	26,8
I_p	0,5939	0,0967	0,5571	0,8078	0,0963	0,1180	0,0611	0,0004
I_H	1,3517	0,2848	1,2700	1,6567	0,3057	0,2552	0,1425	0,0017



Obr. 11 Závislost mezi indexy makroskopické (pásmové) a mikroskopické (dendritické) heterogenity sledovaných prvků

Fig. 11 Interdependence between the indices of the macroscopic (zoned) and microscopic (dendritic) heterogeneity of monitored elements

Výskyt odvozených parametrů I_p/I_H pro průměrové prvky v poměrně úzkém rozmezí na obr. 11 nebo hodnoty těchto parametrů v tab. 5 ukazují, že analyzovaná brama je víceméně makroskopicky homogenní, což je zřejmě důsledek nízké koncentrace doprovodných prvků i příměsí. Přesto však lze pozorovat jisté tendence k makroskopickému (pásmovému odmíšení), především u příměsí (Al, S, P), pro něž se uvedené odvozené parametry I_p/I_H poněkud vzdalují od místa platného pro Mn, Cr, Si a Ti.

3. Spojení numerických modelů teplotního pole a chemické heterogenity

Předchozí dva články podrobně informují o numerickém modelu nestacionárního 3D teplotního pole plynule lité ocelové bramy a o praktické aplikaci i významu off-line/on-line verze tohoto modelu vyvinutého na VUT-FSI v Brně. Předchozí kapitoly ukázaly možnosti originálního numerického modelu chemické heterogenity plynule lité ocelové bramy vyvinutého na VŠB-TU Ostrava, FMMI [9 – 14].

Oba modely vznikly s jediným cílem – přispět k zajištění co nejvyšší reprodukovatelné kvality ocelové bramy a úspory kovu i energií. Cílem této kapitoly je poukázat na vzájemnou souvislost a tím také na vnější i vnitřní konzistenci obou modelů. To znamená ukázat, že znalost řešení nestacionárního teplotního pole plynule lité bramy vytváří ve svém důsledku základní východisko k objasnění a popisu kinetiky redistribuce prvků oceli během tuhnutí, a tím také k popisu chemické heterogenity v plynule odlité brambě.

Sjednocení modelu nestacionárního teplotního pole a nestacionárního pole chemické heterogenity vychází z poznatku, že redistribuci hlavních konstitutivních a doprovodných prvků (popřípadě i příměsových prvků) ocelové bramy mezi tuhou fází a taveninu během krystalizace i následného chladnutí lze kvantitativně popsat efektivním rozdělovacím koeficientem. Tento koeficient je jedním z hlavních parametrů v současně používaných modelech popisujících distribuci prvků mezi pevnou a tekutou fází během tuhnutí, jejichž přehled je podán v [1]. Z přehledu vyplývá, že kromě efektivního rozdělovacího koeficientu je dalším hlavním činitelem redistribuce prvků bezrozměrné Fourierovo kritérium podobnosti pro přenos hmoty Fo^* . Toto kritérium pod názvem parametr zpětné difuze je obsaženo ve všech analytických mikrosegregačních modelech, pouze Scheilův model předpokládá hodnotu $Fo^* = 0$.

V dalším kroku je proto zapotřebí vybrat adekvátní model k objasnění příčinných souvislostí mezi efektivním rozdělovacím koeficientem k_{ef} , indexem dendritické mikroheterogenity I_H a Fourierovým číslem Fo^* . Se zřetelem k dosavadním zkušenostem s modely vhodnými k popisu odměšování v ocelích na odlitky [1, 10] (k němuž se kontinuální lití bramb nejvíce blíží) byl pro výzkum chemické heterogenity vybrán model parabolického růstu tuhé fáze podle Brodyho a Flemingse [15]. Podle tohoto zvoleného modelu je možno v okamžiku ztuhnutí vyjádřit podíl koncentrace uvažovaného prvku v osách dendritů C_0 ke koncentraci téhož prvku v prostorách mezi dendrity C_S (tj. v posledním zbytku mezi-dendritické taveniny v okamžiku ztuhnutí) základní rovnicí:

$$C_S = k_{ef} C_0 \left[1 - (1 - 2\alpha k_{ef}) g_S \right]^{(k_{ef}-1)/(1-2\alpha k_{ef})} \quad (1)$$

V rovnici (1) je g_S podíl utuhlé fáze a k_{ef} efektivní rozdělovací koeficient daného prvku mezi tuhou a tekutou fází. Bezrozměrný parametr α představuje hodnotu Fourierova kritéria Fo^* a má tvar

$$\alpha = Fo^* = \frac{D_S \Theta_{ls}}{L^2}, \quad (2)$$

v němž je D_S koeficient difuze daného prvku v tuhé fázi, Θ_{ls} místní doba tuhnutí (tj. doba tuhnutí uvažovaného dendritu mezi teplotou likvidu a teplotou solidu) a L je poloviční vzdálenost dendritických os (jmenovitě os sekundárních dendritů).

Další postup směřující ke sjednocení obou numerických modelů spočívá v tom, že je podíl koncentrací C_S/C_0 vyjádřen jako funkce indexu heterogenity I_H a statistického rozdělení měřeného prvku popsaného distribuční křivkou dendritické segregace, takže pro každý měřený prvek je k dispozici numerická, konkrétními čísly vyjádřená rovnice

$$C_S/C_0 = f(I_H) \quad (3)$$

Řešením rovnic (1) a (3) lze poté pro každý analyzovaný prvek (tj. pro jeho změřený index dendritické heterogenity, efektivní rozdělovací koeficient a distribuční křivku dendritické segregace, tzn. pro nalezenou statistickou povahu rozdělení analyzovaného prvku ve struktuře bramy) stanovit určitou hodnotu bezrozměrného kritéria α .

Dále lze na základě semiempirických vztahů a rychlosti posuvu fronty tuhnutí vypočtené z modelu teplotního pole, s podporou metalografické analýzy, stanovit pro každý vzorek bramy střední hodnotu poloviční vzdálenosti os větví sekundárních dendritů L . Pomocí numerického modelu teplotního pole se poté vypočte pro každý vzorek odebraný z bramy místní doba tuhnutí, tj. veličina Θ_{ls} .

Dalším parametrem kromě Θ_{ls} vzešlým z řešení nestacionárního teplotního pole, který se zprostředkovaně promítá do Fourierova čísla, je rychlost tuhnutí v daného místa bramy. Tato rychlost totiž určuje jako hlavní parametr vzdálenost sekundárních dendritických os L . Tento parametr lze v zásadě získat dvěma cestami:

- kvantitativní metalografickou analýzou struktury bramy v analyzovaných místech vzorku, kdy je vzdálenost L přímo změřena (obr. 2),
- pomocí experimentálně ověřených korelačních vztahů mezi vzdáleností sekundárních dendritických os L a rychlostí tuhnutí v zveřejněných v literatuře [15] pro analogické typy ocelí, kdy je vzdálenost os sekundárních větví dendritů počítána pomocí funkce $L = f(v)$.

Ponevadž jsou nyní známy pro každý vzorek kontinuálně lité bramy veličiny L a Θ_{ls} , jež charakterizují jeho strukturu (L) a časové poměry tuhnutí (Θ_{ls}), a pro každý vzorek bramy a každý analyzovaný prvek téže bramy je známo také bezrozměrné Fourierovo kritérium α , je zřejmé, že lze pomocí těchto veličin *kvalifikovaně odhadnout koeficient difuze každého analyzovaného prvku* v jednotlivých vzorcích bramy.

Takto stanovené (*kvalifikovaně odhadnuté*) koeficienty difuze

$$D_s = \frac{\alpha L^2}{\Theta_{ls}} \quad (4)$$

lze poté porovnat s difuzními koeficienty prvků podle literatury, posoudit rozdíly a ověřit oprávněnost spojení obou numerických modelů, tj. modelu teplotního pole a modelu chemické heterogenity.

3.1 Experimentální brama

Pro ověření možnosti sjednocení obou numerických modelů byla vybrána brama z uhlíkové oceli, odlitá ve VÍTKOVICE STEEL, a.s. [16] Shodou okolností bylo

třeba z provozních důvodů vyřešit ve stejnou dobu nezávisle na sobě teplotní pole a pole chemické heterogenity této bramy. Tak vznikla myšlenka oba modely uvést do vzájemné souvislosti a sjednotit je. Příčné rozměry bramy byly 1530 × 250 mm a chemické složení v hm. % bylo následující: 0,11 C; 0,61 Mn; 0,18 Si; 0,009 P; 0,015 S; 0,15 Cr; 0,04 Ni; 0,01 Mo; 0,06 Cu; 0,006 Al; 0,01 Nb; 0,01 V; 0,08 Ti.

Ke stanovení koncentračního rozdělení 8 prvků (Al, Si, P, S, Ti, Cr, Mn a Fe) ve vzorcích byl použit analytický komplex JEOL JXA 8600/KEVEX Delta Sesame a metodika popsána v kap. 1. Získaly se tak všechny parametry nutné pro spojení modelů [11].

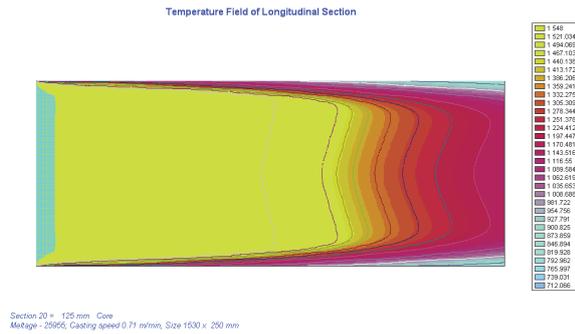
3.2 Zhodnocení výsledků

Ke spojení obou modelů, tj. modelu teplotního pole a modelu chemické heterogenity, je z výsledků teplotního pole bramy nejpotřebnější průběh izoterem a izoploch stejné teploty v podélném osovém řezu bramou svislém i vodorovném (obr. 12a, 12b), zvláště průběh izolikvidy (1515 °C) a izosolidy (1494 °C) v příčném řezu vedeném bramou v místě konce oblouku (obr. 12c) a 3D graf místních dob tuhnutí Θ_{ls} (obr. 13) nad příčným řezem bramou. Teplotní historii zvolených bodů příčného řezu pohybujícího se celým ZPO ukazuje obr. 14.

Obr. 12 poskytuje představu o rozložení izoterem ve střední části bramy. V něm je implicitně obsažena informace o místní době tuhnutí příslušného místa bramy. Kvalitativně shodnou informaci o místní době tuhnutí podává rovněž graf izoploch. S tímto grafem koresponduje též graf vyjadřující rozložení místní doby tuhnutí v centrální části vzorků odebraných v okrajových částech bramy a v její střední části (obr. 13). Příslušné křivky a plochy, včetně teplot likvidy a solidy daného místa bramy se získají výpočtem pomocí základní matice teplot plynule odlévané bramy.

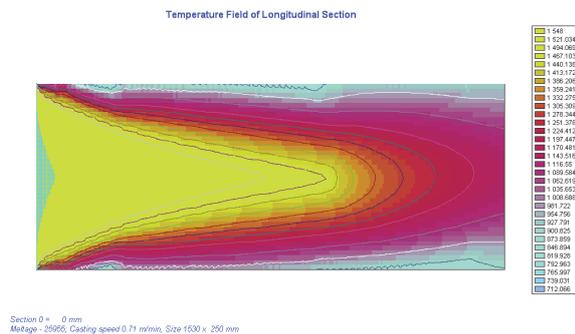
Je pozoruhodné, že ve středu bramy je rozdělení izoterem, popřípadě izoploch a tím i rozložení místní doby tuhnutí charakterizováno dvěma maximy teplot, symetricky rozloženými po šířce bramy (obr. 12a). Rozložení místní doby tuhnutí, to znamená čas Θ_{ls} , po který se teplota daného místa bramy pohybuje mezi likvidem a solidem v centrální části vzorků odebraných v okrajových částech bramy a v její střední části (celkem 9 vzorků) je tak výstupem řešení nestacionárního pole bramy, který se bezprostředně promítá do matematicko-fyzikálního popisu dendritické mikroheterogenity prvků v bramě.

Fourierovo číslo Fo^* se stává spojovacím článkem mezi oběma modely, tj. modelem nestacionárního teplotního pole a modelem chemické heterogenity, neboť obsahuje parametry (veličiny), které jsou implicitně obsaženy v řešení nestacionarity teplotního pole tuhnoucí bramy.



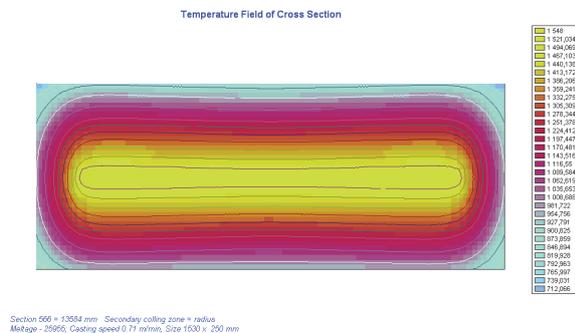
Obr. 12a 2D graf teplotních izoploch ve vodorovném podélném osovém řezu bramou

Fig. 12a 2D graph of temperature iso-zone in the horizontal axial longitudinal section of the slab



Obr. 12b 2D graf teplotních izoploch ve svislém podélném osovém řezu bramou

Fig. 12b 2D graph of temperature iso-zone in the vertical axial longitudinal section of the slab



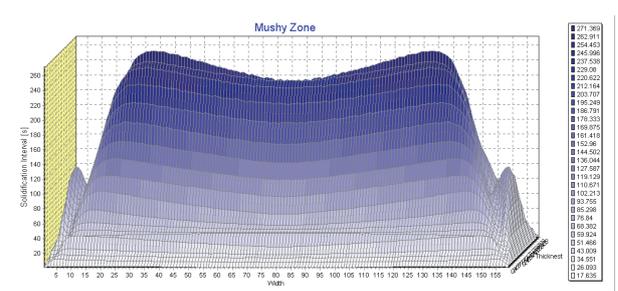
Obr. 12c 2D graf teplotních izoploch v příčném řezu bramou (v místě konce oblouku)

Fig. 12c 2D graph of temperature iso-zone in the cross-section of the slab (in a place of the end of an arc)

Tab. 6 Vypočtené a experimentálně změřené hodnoty θ_{Is} a L

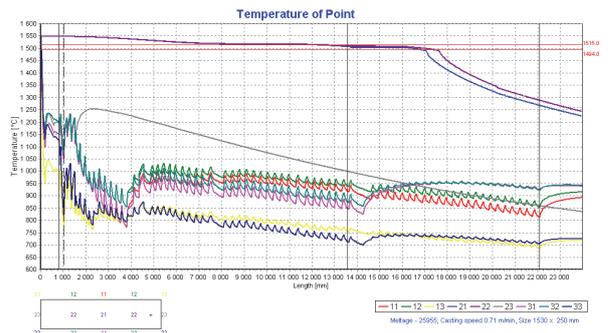
Tab. 6 Calculated and experimentally measured values θ_{Is} and L

Parametr	Vzorek								
	11	12	13	21	22	23	31	32	33
θ_{Is} (s)	11,440	653,824	11,440	13,477	710,646	13,477	11,491	34,243	11,491
L (μm)	107,252	565,286	107,252	114,710	586,441	114,710	107,449	168,107	107,449



Obr. 13 3D graf vypočtených místních dob tuhnutí θ_s

Fig. 13 3D diagram of the calculated local solidification time θ_s



Obr. 14 Teplotní historie bodů příčného řezu bramou

Fig. 14 Temperature history of the nodes of the slab cross-section

Příklad ověření oprávněnosti pro spojení obou modelů je demonstrován:

- v tab. 6, která obsahuje pro každý vzorek bramy (vzorek 11, 12, 13, 21, 22, 23, 31, 32 a 33) veličiny θ_{Is} a L – vypočítané a změřené na základě numerického modelu teplotního pole,
- v tab. 7, která obsahuje pro každý vzorek bramy a pro každý analyzovaný prvek (Al, Si, P, S, Ti, Cr, Mn a Fe) korespondující veličiny k_{ef} , α , D_s ,
- v tab. 8, obsahující koeficienty difuze stanovené shora popsáním postupem na základě spojení obou modelů a
- v obr. 15, který znázorňuje vztah mezi koeficienty difuze čerpanými z literatury (vodorovná osa) a stanovenými ze spojení obou modelů (svislá osa).

Tab. 7 Parametry charakterizující propojení dvou numerických modelů
Tab. 7 Parameters characterizing the connection of two numerical models

Vzorek	Parametr	Prvek							
		Al	Si	P	S	Ti	Cr	Mn	Fe
111	k_{ef}	0,185	0,808	0,232	0,300	0,731	0,807	0,864	1,0012
	I_H	1,904	0,249	1,601	1,312	0,356	0,239	0,167	0,0013
	α	0,02068	0,0188	0,02207	0,03965	0,0245	0,0106	0,0113	0,00719
	$D_S \cdot 10^8$	5,198	4,728	5,548	9,967	6,154	2,665	2,833	1,807
112	k_{ef}	0,207	0,801	0,178	0,277	0,751	0,781	0,850	1,0015
	I_H	1,727	0,252	1,977	1,385	0,327	0,281	0,183	0,0016
	α	0,02583	0,0138	0,01704	0,02864	0,0183	0,0112	0,0159	0,00908
	$D_S \cdot 10^8$	3,156	1,686	2,082	3,499	2,236	1,375	1,942	1,109
113	k_{ef}	0,206	0,831	0,185	0,179	0,778	0,786	0,830	1,0015
	I_H	1,779	0,216	1,863	2,440	0,290	0,281	0,224	0,0017
	α	0,01700	0,0246	0,02154	0,00814	0,0168	0,0044	0,0009	0,00003
	$D_S \cdot 10^8$	4,273	6,184	5,415	2,046	4,233	1,099	0,221	0,007
221	k_{ef}	0,202	0,805	0,211	0,247	0,758	0,801	0,873	1,0010
	I_H	1,792	0,251	1,721	1,518	0,322	0,262	0,156	0,0012
	α	0,02713	0,0186	0,02051	0,02947	0,0243	0,0197	0,0166	0,02114
	$D_S \cdot 10^8$	6,622	4,540	5,006	7,193	5,944	4,811	4,062	5,160
222	k_{ef}	0,176	0,813	0,270	0,304	0,765	0,790	0,868	1,0012
	I_H	1,948	0,241	1,422	1,303	0,311	0,272	0,160	0,0013
	α	0,02411	0,0185	0,02424	0,02484	0,0177	0,0273	0,0134	0,01216
	$D_S \cdot 10^8$	2,917	2,243	2,933	3,005	2,146	3,303	1,618	1,471
223	k_{ef}	0,173	0,807	0,140	0,282	0,759	0,794	0,881	1,0011
	I_H	2,013	0,258	2,289	1,372	0,315	0,259	0,146	0,0012
	α	0,01745	0,0202	0,02152	0,02990	0,0134	0,0088	0,0087	0,00666
	$D_S \cdot 10^8$	4,259	4,926	5,253	7,298	3,278	2,143	2,131	1,626
331	k_{ef}	0,214	0,787	0,208	0,266	0,709	0,785	0,879	1,0011
	I_H	1,766	0,281	1,717	1,434	0,387	0,277	0,154	0,0012
	α	0,01432	0,0151	0,03063	0,02239	0,0150	0,0133	0,0248	0,00750
	$D_S \cdot 10^8$	3,597	3,790	7,694	5,624	3,770	3,338	6,224	1,884
332	k_{ef}	0,171	0,807	0,217	0,154	0,744	0,781	0,869	1,0013
	I_H	2,000	0,248	1,668	3,121	0,334	0,281	0,159	0,0014
	α	0,02702	0,0092	0,02859	0,00643	0,0076	0,0140	0,0021	0,00018
	$D_S \cdot 10^8$	5,575	1,906	5,899	1,327	1,566	2,886	0,435	0,037
333	k_{ef}	0,250	0,791	0,184	0,268	0,756	0,792	0,881	1,0011
	I_H	1,526	0,264	1,874	1,439	0,322	0,267	0,152	0,0012
	α	0,03252	0,0091	0,02457	0,02210	0,0192	0,0101	0,0213	0,01047
	$D_S \cdot 10^8$	8,168	2,281	6,172	5,551	4,823	2,542	5,353	2,630

Pozn.: k_{ef} (-) – efektivní rozdělovací koeficient prvku mezi tuhou a kapalnou fází
 I_H (-) – index dendritické mikroheterogenity
 α (-) – Fourierovo difuzní (Fickovo) kritérium
 D_s ($cm^2 \cdot s^{-1}$) – difuzní koeficient daného prvku v tuhé fázi

Tab. 8 Porovnání vypočtených (experimentálních) D_s^{exp} a literárních D_s^{lit} [17, 18] hodnot difuzních koeficientů prvků ($m^2 \cdot s^{-1}$)
 Tab. 8 Comparison of the calculated (experimental) D_s^{exp} and values of diffusion coefficients ($m^2 \cdot s^{-1}$) found in literature D_s^{lit} [17, 18]

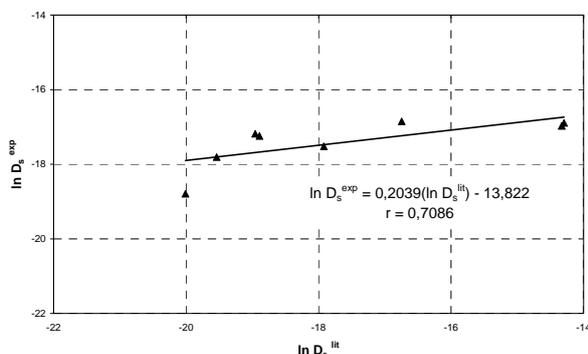
Parametr	Prvek							
	Al	Si	P	S	Ti	Cr	Mn	Fe
$D_s^{exp} \cdot 10^8$	4,612	3,253	4,799	4,264	3,451	2,465	1,844	0,688
$D_s^{lit} \cdot 10^8$	61,942	0,624	5,340	59,800	0,585	1,649	0,327	0,204

Vztah mezi koeficienty difuze prvků (Al, Si, P, S, Ti, Cr, Mn a Fe) v tuhém stavu za vysokých teplot, tj. při kontaktu tuhé a kapalné fáze, získanými oběma způsoby (z literárních zdrojů a výpočtem), je charakterizován korelačním koeficientem o hodnotě $r = 0,7086$. Uvážíme-li že na obr. 15 je znázorněn vztah mezi osmi párovými veličinami, potom je uvedená relace charakterizována $r = 8 - 2 = 6$, tj. šesti stupni volnosti. Za těchto podmínek je kritická hodnota koeficientu korelace na hladině spolehlivosti 0,05; $r_{0,05} = 0,7067$. V porovnání s hodnotou korelačního koeficientu $r = 0,7086$ stanovenou autorským kolektivem tohoto příspěvku je vidět, že platí $r > r_{0,05}$. Koeficient korelace charakterizující relaci mezi koeficienty difuze prvků podle literatury a koeficienty difuze týchž prvků ze spojení obou modelů je tedy statisticky významný a dosahuje spolehlivosti výrazně vyšší než 0,05. Lze tedy v prvním přiblížení říci, že pravděpodobnost omylu, tvrdíme-li, že oba modely lze navzájem popsáním způsobem kombinovat (spojit), je menší než 5 %. Toto je pro provozní podmínky velmi spolehlivý výsledek.

Vypočteme-li dále poměr obou typů difuzních koeficientů D_s^{exp}/D_s^{lit} (využitím dat v tab. 8) a stanovíme-li geometrický průměr obou typů koeficientů difuze, tj. vypočítaného a literárního, získáme hodnotu

$$\frac{D_s^{exp}}{D_s^{lit}} = 1,007^{+4,754}_{-0,831} \quad (5)$$

kde D_s^{lit} jsou průměrné hodnoty z [17, 18] a D_s^{exp} jsou hodnoty vypočítané. Vztah (5) ukazuje, že námi stanovené koeficienty difuze (tj. koeficienty difuze stanovené z propojení obou modelů) se v průměru shodují s hodnotami difuzních koeficientů prvků podle literatury.



Obr. 15 Korelace mezi vypočítanými hodnotami difuzních koeficientů prvků a hodnotami nalezenými v literatuře

Fig. 15 Correlation between the calculated values of the diffusion coefficients of the elements and values found in literature

Závěr

Je předložen originální komplexní přístup ke stanovení chemické heterogenity po průřezu plynule lité bramy. Pomocí původní metody vyhodnocování mikroanalytických koncentračních souborů a původních matematických modelů lze stanovit základní krystalizační a segregáčnické veličiny, charakterizující jak mikroskopickou (dendritickou) heterogenitu, tak makroskopickou hete-

rogenitu (pásmové odměšení) vybraných doprovodných i příměsových prvků.

V článku jsou diskutovány základní veličiny, charakterizující model nestacionárního teplotního pole a model nestacionárního pole chemické heterogenity plynule lité ocelové bramy. Je zde poukázáno na vzájemnou souvislost obou modelů a předložena oprávněnost jejich propojení pomocí bezrozměrného Fourierova čísla pro přenos hmoty. Výstupem z tohoto propojení jsou odhady difuzních koeficientů prvků. Jejich porovnání s hodnotami z literatury dává dobrou shodu.

Poděkování

Tato publikace obsahuje výsledky řešení výzkumných úkolů NETME Centre, regionálního výzkumného a vývojového centra vybudovaného z finančních prostředků OP VaVpI v rámci projektu NETME Centre (Nové technologie pro strojírenství), Reg. č.: CZ.1.05/2.1.00/01.0002 a podporovaného v navazující fázi udržitelnosti prostřednictvím projektu NETME CENTRE PLUS (LO1202) za finančního přispění MŠMT v rámci účelové podpory programu NPU I.

Publikace obsahuje také výsledky řešení výzkumných úkolů RMTVC – PU (Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – Program udržitelnosti), LO 1203.

Publikace také vznikla v rámci řešení projektu TG01010054 Technologické agentury České republiky.

Literatura

- [1] DOBROVSKÁ, J. *Chemical heterogeneity of metal alloys*. (In Czech) Monography. MONTANEX, Ostrava, 2005.
- [2] DOBROVSKÁ, J., STRÁNSKÝ, K., DOBROVSKÁ, V., KAVIČKA, F. Characterization of Continuously Cast Steel Slab Solidification by Means of Chemical Micro-heterogeneity Assessment. *Hutnické listy*, 62 (2009) 5, 4–9.
- [3] DOBROVSKÁ, V., DOBROVSKÁ, J., REK, A., STRÁNSKÝ, K. The Prediction of the Distribution Curves of the Dendritic Segregation of Elements and Impurities in the Real Systems. *Kovové Mater.*, 33 (1995) 1, 8–14.
- [4] DOBROVSKÁ, V., DOBROVSKÁ, J., REK, A., STRÁNSKÝ, K. Possible Ways of Prediction of the Distribution Curves of Dendritic Segregation of Alloying Elements in Steels. *Scripta Mat.*, 38 (1998), 1583–1588.
- [5] DOBROVSKÁ, J., DOBROVSKÁ, V., REK, A., STRÁNSKÝ, K. The Dendritic Segregation of Impurities in Steel and its Distribution Curves Prediction. *Kovové Mater.*, 33 (1995), 462–472.
- [6] DOBROVSKÁ, V., DOBROVSKÁ, J., REK, A., STRÁNSKÝ, K. Characterization of Continuously Cast Steel Slab Solidification by Means of Chemical Micro-heterogeneity Assessment. *Hutnické listy*, 62 (2009) 5, 4–9.
- [7] REK, A., STRÁNSKÝ, K. Heterogenita kontinuálně lité bramy. Výzkumná zpráva 611-61. Vojenský technický ústav obravy, Brno, 1999.
- [8] DOBROVSKÁ, J. et al. The Temperature Field and Chemical Heterogeneity of CC Steel Slab, part I. The Mathematical Modelling of Chemical Heterogeneity over the Section Area of a CC Slab. *Hutnické listy*, 56 (2001) 8, 31–38. ISSN 0018-8069.
- [9] DOBROVSKÁ, J. et al. The Temperature Field and Chemical Heterogeneity of CC Steel Slab, part II. The Fundamental Parameters and Interconnection of Models. *Hutnické listy*, 56 (2001) 8, 39–43.

- [10] DOBROVSKÁ J., KAVIČKA F., DOBROVSKÁ V., STRÁNSKÝ K., ŠTĚTINA J. Models of Solidification and Heterogeneity of a Continuously Cast Slab and their Application (Modely tuhnutí a heterogenity plynule lité bramy a jejich aplikace). In *METAL 2001. 10th International Metallurgical and Materials Conference. Proceedings & CD-ROM*. Ref. No. 66.
- [11] DOBROVSKÁ J., DOBROVSKÁ V., BAŽAN J., REK A., STRÁNSKÝ K. Hodnocení chemické heterogenity prvků v plynule lité ocelové bramě s nízkým obsahem křemíku. In *17. celostátní konference Teorie a praxe výroby a zpracování oceli*. TANGER s.r.o., Ostrava 2001, s. 47–53.
- [12] DOBROVSKÁ J. et al. Chemická mikroheterogenita prvků ve struktuře tří plynule litých ocelových bram různého chemického složení a rozměrů. *Hutnické listy*, 55 (2000) 4-7, 66–73.
- [13] DOBROVSKÁ J. et al. Chemická makroheterogenita prvků po průřezu tří plynule litých ocelových bram různého chemického složení a rozměrů. *Hutnické listy*, 55 (2000) 4-7, 73–78.
- [14] BRODY, H. D., FLEMINGS, M. C. Measurements of Solute Redistribution in Dendritic Solidification. *Trans. AIME*, 236 (1966), 615–624.
- [15] DOBROVSKÁ, J. et al. Chemical Micro- and Macroheterogeneity of Elements in a Two Continuous Cast Slabs with Different Chemical Composition. In *METAL 2000, 9th International Metallurgical and Materials Conference, Proceedings and CD-ROM*, Ostrava, Czech Republic, May 2000, Ref. No. 116.
- [16] KOBAYASHI, S. A Mathematical Model for Solute Redistribution during Dendritic Solidification. *Trans. ISIJ*, 28 (1988) 535.
- [17] *Smithells Metals Reference Book*, Butterworth-Heinemann, 7th Ed., 1998

Ceny ocelového šrotu v Japonsku drasticky stoupají

Stahl Aktuell

21.12.2016

Vzhledem ke vzestupu cen u železné rudy a koksovateľného uhlí začínají provozovatelé vysokých pecí ve zvýšené míře používat k výrobě oceli šrot. Do vysokopecní cesty výroby bylo v říjnu nasazeno 900 tisíc tun ocelového šrotu, což je nejvyšší množství za posledního dva a půl roku. To má za následek, že se ceny ocelového šrotu, který se obvykle používá pro výrobu oceli v elektrických obloukových pecích, zvedly v uplynulých dvou měsících o více jak 30 %. Vyšší ceny oceli v Číně mezitím zvýšily ceny pro ocelové polotovary nebo předvalky v Asii od jara o 70 % na 450 USD/t. Proto se pokoušejí výrobci oceli v jihovýchodní Asii, vyhnout se předvalkům a sochorům a místo toho kupovat japonský šrot.

Commerzbank vidí pro rok 2017 výraznou potřebu korekce u železné rudy

Stahl Aktuell

21.12.2016

Železná ruda prodělala v roce 2016 překvapivou cenovou renesanci: ocelářská surovina se za velkého kolísání zdvihla o 85 % a postavila tak i většinu ostatních průmyslových kovů do stínu. S cenou kolem 83 USD/t na spotovém trhu ukázala železná ruda nejvyšší cenu za posledního dva a půl roku. Surovina profitovala především ze silného růstu cen oceli v Číně. Bankovní dům ovšem varuje: „vysoká a stále stoupající nabídka je podle našeho názoru v rozporu s vysokými cenami“. V dohledné době nabídka výrazně přesáhne poptávku. Oprávněná cena je podle analytiků někde mezi 50 a 60 USD/t a ne mezi 70 a 80 USD/t.

Prognóza MBI: Ceny oceli by měly v prvním čtvrtletí zůstat stabilní

MBI Stahl Aktuell

06.01.2017

I přes robustní sentiment v kovozpracujícím průmyslu se celosvětově zdá, že cenová rallye ztrácí na síle. Železná ruda se nyní napojila na cenový pokles u koksovateľného uhlí, což by mělo zabránit dalšímu cenovému růstu u ploché oceli. U dlouhé oceli nezávisí krátkodobý cenový vývoj na surovinách, jako je ruda a koks, nýbrž ve větší míře na ocelovém šrotu. Ceny šrotu se v poslední době zvyšovaly, dokud ale bude pokračovat sestup cen rudy, neměla by cena šrotu dále stoupat. Cenový indikátor pro plochou ocel klesl od poslední prognózy v polovině prosince o více než 5 %. Ve stejném období však indikátor pro dlouhou ocel vzrostl o 3 %. Železná ruda trpí pod stoupajícími skladovými zásobami v čínských přístavech a silnějším US dolarem. Koncem prosince dosáhly skladové zásoby v Číně 102,36 mil. tun a tím nejvyšší hodnoty od září 2009. K tomu nutno připočít fakt, že Čína zvýšila těžbu vlastní železné rudy. Tak by měly ceny rudy v příštích týdnech zůstat pod tlakem. Poptávka po oceli se pohybuje i nadále v pozitivním terénu. MBI tak vychází z toho, že ceny dlouhé i ploché oceli zůstanou v prvním čtvrtletí stálé.