

Registrační číslo / Registration Number
MK ČR E 18087Mezinárodní standardní číslo
International Standard Serial Number
ISSN 0018-8069**Vydavatel / Publisher**OCELOT s.r.o.
Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava-Vítkovice
IČ: 49245848, DIČ: CZ-49245848
Registrace v obchodním rejstříku Krajského soudu v Ostravě, oddíl C, vložka 30879**Redakce / Editorial Office**OCELOT s.r.o.
Redakce časopisu Hutnické listy
Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava-Vítkovice
Česká republika**Vedoucí redaktor / Chief Editor**Mgr. Šárka Seidlerová
tel.: +420 731 181 238
e-mail: seidlerovas@seznam.cz**Technický redaktor / Technical Editor**Ing. Jan Počta, CSc.
tel.: +420 596 995 156
e-mail: j.poceta@seznam.cz**Grafický redaktor / Graphic Editor**Ing. Dana Horáková
tel.: +420 777 047 666
e-mail: hutnicke.listy@seznam.cz**Tisk / Printing**Printo, spol. s r.o.
Gen. Sochora 1379
708 00 Ostrava-Poruba**Grafika titulní strany / Graphic design of the title page**

Miroslav Juřica, e-mail: grafik@konstrukce.cz

Podkladová fotografie / Underlying photograph

Mgr. Viktor Mácha, e-mail: viktor.macha@centrum.cz

Redakční rada – Předseda / Editorial Board – Chairman

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Ostrava, Česká republika

Členové / MembersIng. Michal Baštinský
Ing. Karel Hala
prof. dr. hab. inž. Leszek Blacha
prof. dr. hab. inž. Henryk Dyja
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 Parířák, CSc.
Ing. Jiří Petřela, 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
TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Třinec, Česká republika
Vysoké učení technické v Brně, Brno, Česká republika
ŽŽAS, a.s., Žďár nad Sázavou, Česká republika
MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava, Česká republika
ŽP VVC s.r.o., Podbrezová, Slovenská republika
VÍTKOVICE, a.s., Ostrava, Česká republika
MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava, Česká republika
Hutnictví železa, a.s., Praha, Česká republika
Technická univerzita v Košiciach, Slovenská republika
ArcelorMittal Ostrava, a.s., Ostrava, Česká republika

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

Časopis vychází 6× ročně. Cena jednotlivého čísla 200 Kč. K ceně se připočítává DPH. Roční předplatné základní 1 190 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, Česká republika (+420 225 985 225, 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., 2016

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, Czech Republic (+420 225 985 225, 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., 2016

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.

Obsah / Content

Recenzované vědecké články / Peer-reviewed Scientific Papers

- doc. Ing. Markéta Tkadlečková, Ph.D.; prof. Ing. Karel Michalek, CSc.; doc. Ing. Karel Gryc, Ph.D.* 4
doc. Ing. Ladislav Socha, Ph.D.
Numerické modelování jako účinný nástroj predikce kvalitativních parametrů plynule litých ocelových předlitků
Numerical Modelling as an Effective Tool for Prediction of Qualitative Parameters of Continuously Cast Steel Billets
- Ing. Rostislav Kawulok, Ph.D.; prof. Ing. Ivo Schindler, CSc.; Ing. Janusz Dänemark, Ph.D.* 11
Ing. Petr Kawulok, Ph.D.; Ing. Stanislav Rusz, Ph.D.; Ing. Petr Opěla
Kinetika fázových transformací oceli C60 během ochlazování po předchozí plastické deformaci
Phase Transformation Kinetics of the Steel C60 during Continuously Cooling after Previous Plastic Deformation
- Ing. Silvie Rosypalová, Ph.D.; doc. Ing. Lenka Řeháčková, Ph.D.; doc. Ing. Rostislav Dudek, Ph.D.* 17
doc. Ing. Bedřich Smetana, Ph.D.; Ing. Simona Zlá, Ph.D.; Ing. Monika Kawuloková, Ph.D.
prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.; Bc. Nikol Kubalová
Vliv poměru CaO – MgO na reologické vlastnosti systému CaO – Al₂O₃ – SiO₂
Effect of CaO – MgO ratio on the rheological properties of CaO – Al₂O₃ – SiO₂ system
- Ing. Martin Pohludka, Ph.D.; doc. Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.; Ing. Tomáš Čegan, Ph.D.* 22
Modelování progresivních materiálů v software Digimat
Progressive Material Modelling Using the Digimat Software
- doc. Mgr. Ivan Kopal, Ph.D.; Ing. Marta Harničárová, Ph.D.; doc. Ing. Jan Valíček, Ph.D.* 28
doc. RNDr. Milena Kušnerová, Ph.D.
Dynamický model tepelné interakce tuhého tělesa s tekutinou
Model of Dynamic Thermal Interaction between a Solid and a Fluid

Recenzované výzkumné články / Peer-reviewed Research Papers

- doc. Ing. Petr Jonšta, Ph.D.; Ing. Zdeněk Carbol; Ing. Michal Sušovský; Ing. Jan Melecký, CSc.* 34
doc. Ing. Karel Gryc, Ph.D.; doc. Ing. Markéta Tkadlečková, Ph.D.; doc. Ing. Ladislav Socha, Ph.D.
prof. Ing. Karel Michalek, CSc.
Programové teplotně-časové zpracování Cr-Mo nástrojové oceli
Programme Thermo-time Processing Technology of the Cr-Mo Tool Steel
- Bc. Vojtěch Ševčák; prof. Ing. Ivo Schindler, CSc.; Ing. Stanislav Rusz, Ph.D.* 38
Ing. Rostislav Kawulok, Ph.D.; Ing. Petr Kawulok, Ph.D.; Ing. Petr Opěla; Ing. Radek Jurča
Ing. Rostislav Turoň; Ing. Petra Turoňová, Ph.D.
Strukturotvorné procesy při řízeném válcování a ochlazování bezešvých trubek z mikrolegované oceli
Structure Forming Processes at Controlled Rolling and Cooling of Seamless Tubes Made of HSLA Steel
- doc. Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.; Ing. Martin Pohludka, Ph.D.; prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc.* 46
Ing. Daniel Petlák; Ing. Michal Madaj; Ing. Petr Kawulok, Ph.D.; Ing. Rostislav Kawulok, Ph.D.
prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.; doc. Ing. Ivo Szurman, Ph.D.; Ing. Veronika Jordanovová
Characteristics of Ni-Al-Mo Alloys Prepared by Plasma Melting and Electron Beam Zone Melting
Charakteristika slitin Ni-Al-Mo připravených metodou plazmové metalurgie a elektronového zonálního tavení
- doc. Dr. Ing. Michal Lesňák; prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.* 51
Měření magnetických vlastností tvrdých magnetických materiálů
Measurement of Magnetic Properties of Hard Magnetic Materials
- Mgr. Kateřina Dědková, Ph.D.; Ing. Miroslav Vaculík, Ph.D.; Mgr. Kristina Čabanová* 55
Characterization of Friction Layer of Brake Pad Using Scanning Electron Microscopy and Raman Microspectroscopy
Charakterizace frikční vrstvy brzdové destičky pomocí skenovací elektronové mikroskopie a Ramanovy mikrospektroskopie

- doc. Ing. Silvie Brožová, Ph.D.; doc. Ing. Pavlína Pustějovská, Ph.D.; Ing. Simona Jursová, Ph.D.* 59
Ing. Klára Beníčková; dr. inž. Manuela Ingaldi
Využití hydrometalurgických postupů pro získání vybraných kovů z elektroodpadu
Utilization of Hydrometallurgical Processes for Obtaining Selected Metals from Electrical Waste
- Ing. Hana Ovčáčíková, Ph.D.; doc. Ing. Jozef Vlček, Ph.D.; Ing. Mario Machů, Ph.D.* 63
Metalurgický odpad a jeho využití
Utilization Waste and its Utilisation
- doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.; Ing. Jiří Bednář; Ing. Pavel Mančík; Ing. Ladislav Svoboda* 68
Mgr. Jana Trojková, Ph.D.; Dr. Ing. Dalibor Matýsek; RNDr. Pavlína Peikertová
Syntéza kompozitních fotokatalytických nanočástic $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$ použitím nové aerosolové metody
Synthesis of Composite Photocatalytic Nanoparticles $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$ Using New Aerosol Method
- prof. Ing. Karel Matocha, CSc.; Ing. Ondřej Dorazi; Dr. Ing. Zdeněk Kuboň* 73
Determination of Transition Temperatures Ductile-brittle Fracture from the Results of Penetration Tests
Stanovení přechodových teplot tvárný – křehký lom z výsledků penetračních testů
- Ing. Roman Gabor, Ph.D.; Ing. Karel Malaník, CSc.; Ing. Stanislav Závodný; Ing. Radomír Čerstvý* 78
Aplikace plazmové elektrolytické oxidace pro přípravu keramických vrstev na slitině Al-Si
Application of plasma electrolytic oxidation for the preparation of ceramic layers on Al-Si alloy

Informační články / Informative Articles

Zprávy z HŽ, a.s. / Information of HŽ, a.s.

- Ing. Ludvík Vala* 83
Hutní výroba v ČR a SR. Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2016 a 2015

Z hospodářské činnosti podniků, institucí a řešitelských pracovišť / Professional Periodical for Metallurgy and Material Engineering

- Ing. Tomáš Perna* 85
Poruchové chování předvrtaného polotovaru v Mannesmannově děrovací stolici jako problém vzniku neuronové sítě v rámci matematického modelu děrování v systému HMM TP-Complex
A Failure Behaviour of Pre-drilled Blank in the Mannesmann Piercing Mill as a Problem of Formation of Neural Network in a Framework of the Mathematical Model of Piercing Process within the System HMM TP-Complex

Historie hutnictví

- doc. Ing. Adéla Macháčková, Ph.D.* 89
300 let montánního školství, kořeny VŠB – TU Ostrava

Ze spolkového života a odborných akcí / Information on Associations and Professional Events

- Jaroslav Pindor* 91
Konference KONCEPT PRŮMYSL 4.0

Historický seriál / Historical Serial

- Ing. Ladislav Jílek, CSc.* 94
Historie výroby kovů a její obraz v bibli. 2. část: Rozvoj výroby kovů v době bronzové a železné

Dodavatelé příspěvků ve všeobecné části

- Hutnictví železa, a.s.
- VŠB-TU Ostrava, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum
- redakce

Inzerce

- Třinecké železářny a.s.
- VŠB-TU Ostrava, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum

Recenzované vědecké články

Numerické modelování jako účinný nástroj predikce kvalitativních parametrů plynule litých ocelových předlitků

Numerical Modelling as an Effective Tool for Prediction of Qualitative Parameters of Continuously Cast Steel Billets

doc. Ing. Markéta Tkadlečková, Ph.D.^{1,2}; prof. Ing. Karel Michalek, CSc.^{1,2}; doc. Ing. Karel Gryc, Ph.D.^{1,2}; doc. Ing. Ladislav Socha, Ph.D.^{1,2}

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra metalurgie a slévárenství, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Zvládnutí technologie plynulého odlévání ocelových předlitků bez vnitřních vad a nehomogenit, jako je porozita, trhliny či praskliny, je obvykle podmíněno znalostí a optimalizací teplotního pole předlitku, metalurgickou délkou, délkou dvoufázového pásma, makrosegregací a napěťových stavů, ke kterým dochází v průběhu tuhnutí a chlazení předlitku. Jednou z metod, která dnes bývá k verifikaci poznatků o procesu uplatňována, je metoda numerického modelování v komerčně dostupných softwarech. Simulačních softwarů je dnes ale na trhu celá řada a ne vždy je snadné pro uživatele se zorientovat, který z nabízených programů je nejvhodnější právě pro verifikaci poznatků a optimalizaci jeho procesu. Příspěvek proto prezentuje aktuální výpočetní možnosti a zkušenosti získané při ověřování kvalitativních parametrů plynule litých ocelových předlitků v softwaru ProCAST, který je využíván na katedře metalurgie a slévárenství Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství pod záštitou Regionálního materiálově technologického výzkumného centra Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava pro řešení projektů s průmyslovými partnery. Pozornost je zaměřena především na přehled základních požadovaných výsledků u radiálního plynulého odlévání ocelových předlitků, tomu zvolený způsob výpočtu, problematiku identifikace vstupních parametrů numerického modelu a interpretaci získaných výsledků.

Klíčová slova: ocel; plynulé odlévání; numerické modelování; porozita; trhliny

The mastery of the technology of continuous casting of steel billets without internal defects and non-homogeneity, such as porosity, cracks and tears, is usually based on the knowledge of the temperature field, metallurgical length, length of the two phase zone, macrosegregation and stresses, which can occur during solidification and cooling of the steel billet. One of the ways how to monitor and optimize the processing parameters of the continuous casting technology, or of the temperature profile of the cast strand and the quality of the semi-finished products is the application of numerical modelling, in which numerical methods are used for solving mathematical equations of the mass transfer, movement and energy. Currently, many types of simulation software exist and for users it is very complicated to choose the best one for optimization of specific process. Therefore, the paper presents the actual computational possibilities and experiences of the modelling of the qualitative parameters of the continuously cast steel billets in ProCAST simulation software achieved during the solving of research projects with industrial partners. The ProCAST simulation programme is a part of the equipment of the “Laboratory of modelling of processes in liquid and solid phases” of the “Regional Materials Science and Technology Centre” at the Faculty of Metallurgy and Materials Engineering at the VŠB – Technical University of Ostrava. In the paper, the list of the required results is reported. Based on the required results for radial continuous casting of steel billets, the most suitable way of the definition of the numerical model and computation are described. The paper describes the pre-processing, processing and post-processing phases of numerical modelling. Also, the problems with determination of the thermodynamic properties of materials and the heat transfer between the individual parts of the casting system, including the definition of the heat losses along the casting strand in the primary and secondary cooling, are discussed.

Key words: steel; continuous casting; numerical modelling; porosity; cracks

Plynulé odlévání oceli představuje v současnosti hlavní metodu výroby sochorů, bram i bloků. Během plynulého odlévání je tavenina oceli řízeně transformována na tuhý stav požadovaného rozměru a tvaru předlitku určeného k následnému tváření. V oblasti výroby plynule odlévané oceli je prioritou každého výrobního podniku zvýšení bezpečnosti výroby, výrobnosti a kvality vyráběné oceli za současné minimalizace ekologické zátěže. Zvýšení výrobnosti znamená nárůst počtu taveb odlitých v jedné sekvenci bez přerušení lití a následných restartů. Na druhou stranu odlévání různých jakostí oceli v řadě za sebou vyžaduje individuální nastavení parametrů lití. Zvýšení bezpečnosti a zejména zabránění nežádoucím průvalům předpokládá znalost tloušťky licí kůry předlitku nejen na konci krystalizátoru, ale v případě radiálního odlévání i v místě nejvýraznějšího zakřivení oblouku včetně znalosti tlakových poměrů tekuté fáze v tuhoucím předlitku při zvolené licí rychlosti, licí teplotě a režimu chlazení [1].

Je tedy patrné, že plynulé odlévání oceli představuje komplexní technologický proces, který je doprovázen řadou fyzikálně-chemických dějů zahrnujících např. multifázové proudění oceli v krystalizátoru, chemické reakce (procesy probíhající mezi licím práškem a taveninou v krystalizátoru) či vlastní tuhnutí. Častým problémem při výrobě oceli je pak právě správné nastavení podmínek odlévání a tuhnutí oceli. Porozumění těmto mechanismům vyžaduje znalosti z oblasti technologie výroby oceli, metalurgické termodynamiky a kinetiky. Dalšími dvěma vzájemně závislými požadavky, které pomáhají porozumět výrobě oceli, jsou experimentální měření a modelování procesů. Modelování je proces, při kterém se zkoumanému systému, označovanému jako dílo, přiřazuje podle určitých pravidel jiný systém nazývaný model. Při řešení díla nahrazujeme modelem takovým způsobem, že výsledky zkoumání na modelu přinášejí nové informace o díle. Má-li model stejnou fyzikální podstatu jako dílo, hovoříme o fyzikálním modelování [2]. Druhou metodou je matematické, resp. numerické modelování (při řešení matematického modelu jsou využity numerické metody) [3, 4]. Při matematickém modelování má model, na rozdíl od fyzikálního modelování, jinou fyzikální podstatu než dílo. Podmínkou sestavení analytického matematického modelu je znalost probíhajících přírodních procesů a znalost zařízení, ve kterých procesy probíhají.

Díky numerickému modelování lze dnes již předpovídat chování tuhnoucího předlitku v závislosti na okrajových podmínkách odlévání a určit např. teplotní pole předlitku, resp. tloušťku licí kůry na konci krystalizátoru, metalurgickou délku, velikost středové porozity či nebezpečí vzniku trhlin a prasklin [5 – 9]. Ale například možnost predikce uvedených objemových vad za současné aktivace elektromagnetického míchání zůstává i přes soustavný vývoj v oblasti výpočetních metod velkou výzvou. Obvykle lze predikovat pouze vliv elektromagnetického míchání na charakter proudění oceli v krystalizátoru [10] a nelze uvažovat se souběžným vznikem pevné frakce, která je přirozenou součástí procesu.

Omezíme-li se na software ProCAST, uvedený v abstraktu, je možné predikovat všechny zmíněné parametry předlitků, avšak za předpokladu vhodně zvoleného způsobu výpočtu. Dalším nezbytným předpokladem je správná konfigurace programu, zkušenosti výzkumných pracovníků a přirozeně definice výpočtu. Nemalou měrou se na kvalitě výsledků podílí i jejich správná interpretace a možnost verifikace dle provozně dostupných údajů, např. teplot na povrchu předlitku naměřených pyrometry.

1. Metody výpočtu

Podmínkou výpočtu teplotního pole, respektive metalurgické délky, tloušťky licí kůry či porozity a napětí, je vybavenost softwaru příslušnými moduly. Při definici výpočtu lze pak volit ze dvou přístupů (metod výpočtu):

- a) Výpočet za tepelně ustálených podmínek – tzv. Steady State Thermal Conditions (SSTC)
- b) Výpočet technikou cestující okrajové podmínky – tzv. Traveling Boundary Conditions (TBC)

U výpočtu technikou SSTC, kdy výsledky ukazují tzv. ustálený stav, nás zajímá poslední uložený krok výpočtu. U výpočtu TBC lze vývoj výpočtu tuhnutí předlitku sledovat průběžně již při každém uloženém kroku. Výsledky obou výpočtových způsobů se však k sobě musí co nejvíce blížit. Rozdíl mezi výpočty tkví v přípravě geometrie modelované oblasti a algoritmu výpočtu.

Společnými rysy obou výpočtových metod je následná nutnost definice termo-fyzikálních vlastností odlévané oceli (specifikace materiálu), nastavení okrajových podmínek odlévání (jako je licí teplota, licí rychlost či odvod tepla v primární a sekundární zóně chlazení) a parametrů výpočtu, resp. kritérií konvergence a ukončení výpočtu.

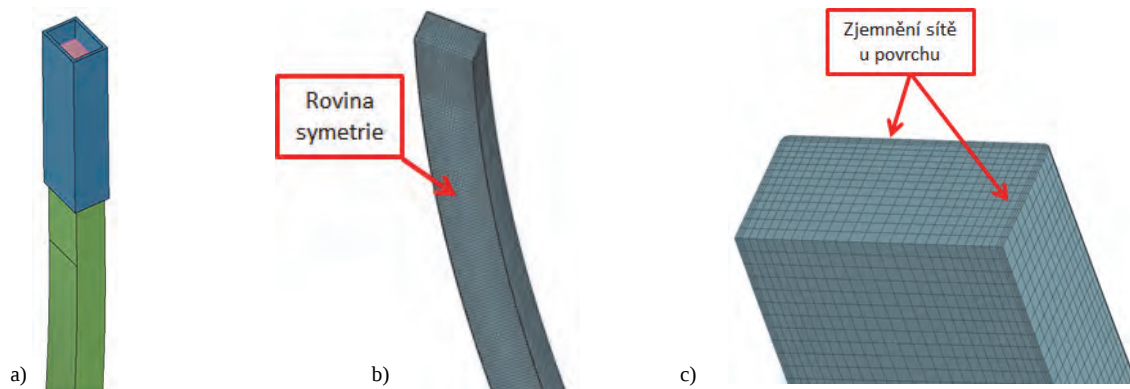
1.1 Výpočet metodou Steady State Thermal Conditions

Geometrie modelované oblasti je tvořena zjednodušeným krystalizátorem a předlitkem, který obvykle představuje celý radiální úsek a část přímého výběhového úseku. Ukázka části (detailu) geometrie předlitku radiálního plynulého odlévání je zachycena na obr. 1a. Nezahrneme-li do výpočtu proudění, pak je možné zanedbat i výlevku zasahující do taveniny oceli v krystalizátoru. Podstatným zjednodušením výpočtu je úprava geometrie pouze na jednu symetrickou polovinu (obr. 1b), čímž se výrazně omezí doba výpočtu díky polovičnímu počtu následně vytvořených výpočetních buněk.

Jak již předchozí věta naznačuje, dalším krokem při numerickém modelování je příprava **výpočetní sítě**. Software ProCAST využívá k řešení parciálních diferenciálních rovnic numerickou metodu konečných prvků. Při přípravě výpočetní sítě je třeba přihlídnout

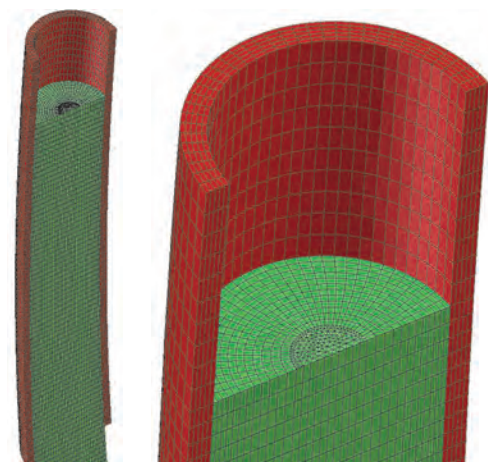
k velikosti modelované oblasti a očekávaným výsledkům. Zajímá-li nás např. velikost tloušťky licí kůry na konci krystalizátoru, pak je vhodné provést zjemnění sítě v blízkosti povrchu předlitku (obr. 1c). Taktéž ve středové části předlitku, kde očekáváme např. vznik

středové porozity (výskyt ředin – provozně lunkrů), je vhodné zvolit jemnější rozložení buněk (obr. 2). Každé zjemnění výpočetní sítě ale představuje nárůst počtu výpočetních buněk, a tedy prodloužení doby výpočtu.



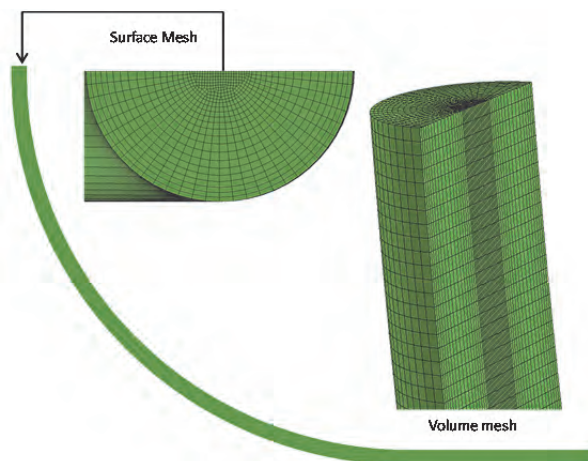
Obr. 1 Příklady přípravy geometrie a výpočetní sítě pro výpočet za tzv. Steady State Thermal Conditions (a) zjednodušená geometrie předlitku a krystalizátoru (b) omezení geometrie na symetrickou polovinu a vyznačení roviny symetrie (c) detail síťování v blízkosti povrchu k detekci tloušťky licí kůry

Fig. 1 Examples of geometry and computational mesh for computation under Steady State Thermal Conditions (a) simplified geometry of billet and mould (b) simplified symmetrical geometry of the billet with symmetry plane (c) detail of mesh near the surface of the billet for detection of the shell thickness



Obr. 2 Přiblížený pohled na výpočetní síť předlitku určenou k predikci středové porozity

Fig. 2 Detail view on the computational mesh of the billet for prediction of the central porosity



Obr. 3 Geometrie a výpočetní síť kruhového plynule odlévaného předlitku připravená pro výpočet tuhnutí technikou TBC

Fig. 3 Geometry and computational mesh of the round continuously cast billet for computation by TBC method

1.2 Výpočet metodou Traveling Boundary Conditions

Výpočet tuhnutí plynule litého předlitku metodou TBC je, jak již bylo v úvodu kap. 1. zmíněno, zajímavý už proto, že lze vývoj tuhnutí předlitku sledovat průběžně. Druhým kladným aspektem je zjednodušení přípravy geometrie a výpočetní sítě, která je omezena pouze na vlastní předlitek (obr. 3). Taktéž u této metody výpočtu je nutné přihlídnout při následné tvorbě výpočetní sítě k požadovaným výsledkům a provést zjemnění sítě v oblasti blízko povrchu a středu předlitku.

2. Parametry výpočtu

Jakmile je dokončena výpočetní síť, je nutné definovat **parametry výpočtu**, a to:

- termodynamické a termo-fyzikální vlastnosti materiálu (fyzikální vlastnosti materiálu závislé na teplotě),
- způsob výpočtu přestupu/odvodu tepla na rozhraní krystalizátor-předlitek,
- způsob výpočtu odvodu tepla z předlitku v oblasti sekundárního chlazení,
- okrajové podmínky, jako je licí teplota a licí rychlost oceli,

- operační podmínky, mezi něž patří směr působení gravitace, operační tlak, teplota okolí atd.

2.1 Termo-fyzikální vlastnosti oceli

V případě modelování tuhnutí oceli je nezbytné definovat termo-fyzikální vlastnosti oceli, jako je hustota, entalpie či tepelná kapacita, tepelná vodivost či viskozita oceli, a to jako závisle proměnné na teplotě. Ačkoli došlo v metodách pro stanovení materiálových vlastností k výraznému pokroku, je stále velice složité analyzovat hodnoty ve vysokoteplotní oblasti, zejména pak po překročení teploty solidu nebo likvidu. Rovněž identifikace i vlastních teplot fázových transformací je velice komplikovaná a časově náročná. Ještě komplikovanější je situace v případě stanovení napětových vlastností oceli, které jsou podstatné pro výpočet predikce vzniku trhlin a prasklin v předlitcích. Obvykle máme k dispozici pouze konstantní hodnoty získané z měření za pokojových teplot přetvářených ocelí příslušných značek a druhů. Pro vlastní výpočet napětí během odlévání a tuhnutí je však potřeba znát změnu napětových parametrů oceli v závislosti na teplotě, a to nejlépe u primární lité struktury. Jak tedy postupovat při identifikaci termo-fyzikálních vlastností? V současné době se uplatňují zejména následující metody identifikace vlastností:

- experimentální metody, mezi něž lze zařadit termickou analýzu, dilatometrii apod.,
- výpočet pomocí empiricky stanovených rovnic z měření příslušných parametrů,
- Neumann-Koppovo pravidlo k určení změny tepelné kapacity materiálu v závislosti na jeho chemickém složení a teplotě,
- termodynamické databáze, typu IDS, ThermoCalc, Dictra, Pandat či CompuTherm a další,
- použití dostupných a relevantních literárních údajů, pokud vycházejí ze srovnatelných počátečních podmínek.

Problematika náročnosti a složitosti identifikace materiálových vlastností termickou analýzou byla již publikována např. v [11], kde lze dohledat i přehled některých empiricky stanovených rovnic používaných zejména pro stanovení teplot fázových transformací, jako je teplota likvidu a solidu oceli v závislosti na chemickém složení. Dalším ze zmíněných postupů může být například stanovení termo-fyzikálních vlastností oceli za použití pseudobinárního fázového diagramu Fe-C, uvedeného v lit. [12], nebo výpočtem pomocí Neumann-Koppova pravidla [13]. Neméně časté je použití komerčních termodynamických databází, které umožňují výpočet termo-fyzikálních vlastností na základě definovaného chemického složení [14]. Přehled napětových charakteristik nezbytných pro numerické modelování tuhnutí oceli získaných výpočtem v termodynamické databázi CompuTherm je znázorněn na obr. 4.

Property	Type	Value	Value Unit	FT Unit
ThermalExpansion	Secant			
Secant	F(T)		1/K	C
Secant Ref. Temp	Const.	36.24	C	
Type	Elasto-Plastic			
Young's Modulus	F(T)		MPa	C
Poisson's Ratio	F(T)			C
Yield Stress	F(T)		MPa	C
Hardening	Isotropic			
Isotropic	Linear			
Plastic Modulus	Const.	500	MPa	
Annealing Temperature				
Annealing Temperature	Const.		C	

Obr. 4 Panel materiálové databáze oceli s ukázkou napětových vlastností nezbytných k výpočtu s modulem Stress a HCS

Fig. 4 Panel of the material database of steel with illustration of the stress properties necessary for computation with Stress and HCS module

2.2 Definice odvodu tepla z povrchu předlitku

Je-li do tvorby geometrie, resp. metody výpočtu, zahrnut i krystalizátor, lze odvod tepla z krystalizátoru definovat pomocí vodního chlazení (Water Cooling) a chlazení vzduchem (Air Cooling), které jsou dostupné v nabídce okrajových podmínek softwaru.

V opačném případě je nutné odvod tepla z povrchu předlitku definovat uživatelskou funkcí. Základní šablony uživatelských funkcí tepelného toku v krystalizátoru a změny koeficientů přestupu tepla v sekundární zóně chlazení lze najít v databázi simulačního softwaru pod názvy *heatflux.c*, a *convehtransfer.c*. Jak již koncovky funkcí napovídají, funkce jsou definovány v programovacím jazyce C++. Šablony však pouze uvádějí základní seznam veličin nezbytných k zadání okrajových podmínek. Volba způsobu výpočtu okrajové podmínky (např. změna tepelného toku po výšce krystalizátoru včetně vlivu vzniku plynové mezery) je již pouze na uživateli. Bližší informace k výpočtu odvodu tepla po délce předlitku byly zveřejněny např. v [15].

3. Predikce porozity

Výpočet porozity je vhodné realizovat až po odladění teplotního pole. Porozita může být počítána jak metodou SSTC, tak TBC. Podmínkou numerické predikce porozity u plynule odlévaných ocelových předlitků je vybavenost softwaru tzv. APM modulem (Advanced Porosity Module). Porozita je u výsledků numerické simulace představována podílem nezaplňných elementů. Větší podíl nezaplňných elementů představuje větší porozitu. To znamená, že nezobrazujeme porozitu jako takovou, ale pouze lokalizujeme místo s pravděpodobným výskytem porozity. Zobrazení porozity se tedy bude v závislosti na velikosti výpočetních buněk jevit u výsledků numerické simulace větší, než tomu bude ve skutečnosti. Abychom docílili co nejpřesnějšího vizuálního i objemového srovnání, je vhodné mít při výpočtu tuhnutí jemnější síť s menší velikostí výpočetních buněk.

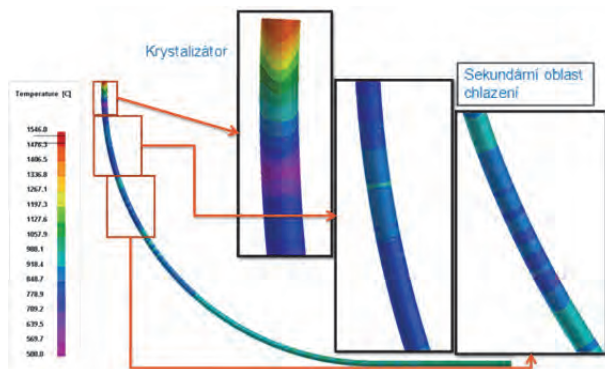
4. Predikce napětí, trhlin a prasklin

Před zahájením výpočtu napětí platí stejné pravidlo jako u výpočtu porozity – měli bychom mít již korektně nastavený výpočet teplotního pole. Další nezbytnou podmínkou je doplnění termodynamických vlastností oceli o napěťové charakteristiky (obr. 4).

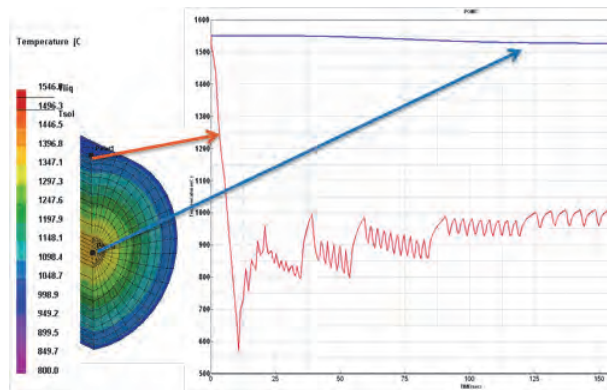
Predikci napětí v plynule litém předlitku, a tedy nebezpečí vzniku trhlin a prasklin, lze opět stanovit s využitím modulu Stress a HCS (Hot Cracking Sensitivity). Pro predikci nebezpečí vzniku trhlin v podpovrchových oblastech je vhodnější napěťový výpočet pomocí modulu Stress. Výsledkem jsou pak normálová a tahová napětí v mezím stavu při vyčerpání plasticity materiálu a tzv. kritérium Hot Tearing Indicator (predikce trhlin za tepla). Pro predikci středových trhlin je vhodnější použití výpočtu pomocí HCS kritéria. Toto kritérium zakládá detekci porušení materiálu na empirických vztazích, které berou do úvahy teplotní gradienty, rychlost ochlazování a velikost dvoufázového pásma [16].

5. Výsledky modelování

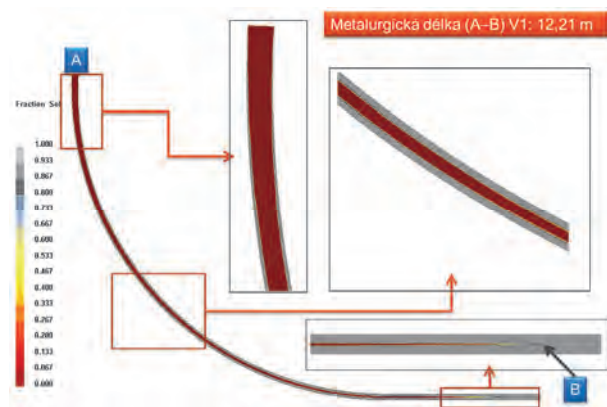
Výsledky modelování, které lze získat výše uvedenými výpočetními metodami, jsou v grafické podobě uvedeny na obr. 5a až 5g. Postprocesor ProCASTu, tzv. Visual Viewer, umožňuje zobrazení jak profilů teplot, tlaků, podílu utuhlé frakce, porozity, napětí atd., tak průběh změny např. teploty v čase po délce předlitku pomocí grafů. Základním výsledkem, který nás zajímá u výsledků modelování tuhnutí plynule litého předlitku, je teplotní pole, a to jak na povrchu předlitku, tak ve středu předlitku. Ukázka teplotního pole na povrchu předlitku je uvedena na obr. 5a. Příklad průběhu změny teploty na povrchu a ve středu předlitku v čase je uvádí graf na obr. 5b. Metalurgická délka a tloušťka licí kůry na konci krystalizátoru je zobrazena na obr. 5c a 5d. Finální porozita indikovaná ve středu předlitku APM modulem je zobrazena na obr. 5e. Predikce podpovrchových trhlin pomocí Hot Tearing Indicator je uvedena na obr. 5f a predikci středových trhlin pomocí HCS kritéria uvádí obr. 5g.



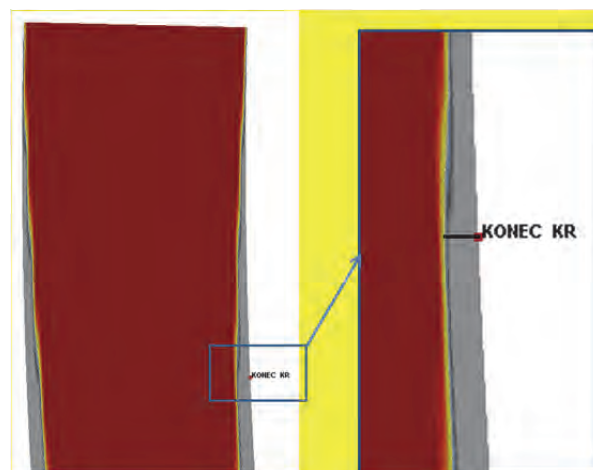
(a) teplotní pole na povrchu předlitku
(a) temperature field on the surface of the billet



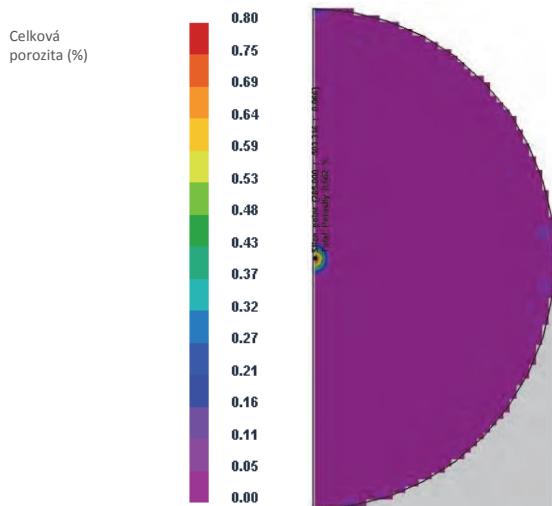
(b) změna průběhu teploty v čase po délce předlitku
(b) change of the temperature along the casting strand and depending on time



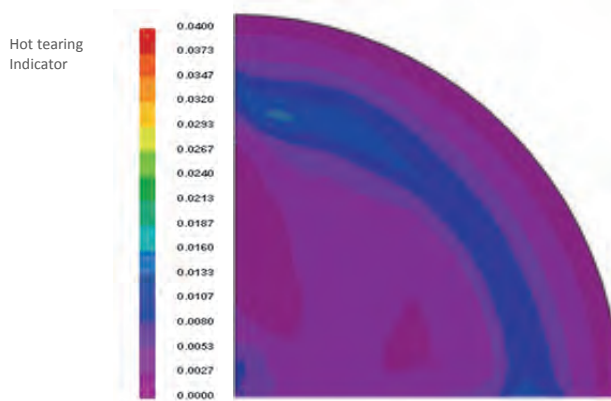
(c) metalurgická délka
(c) metallurgical length



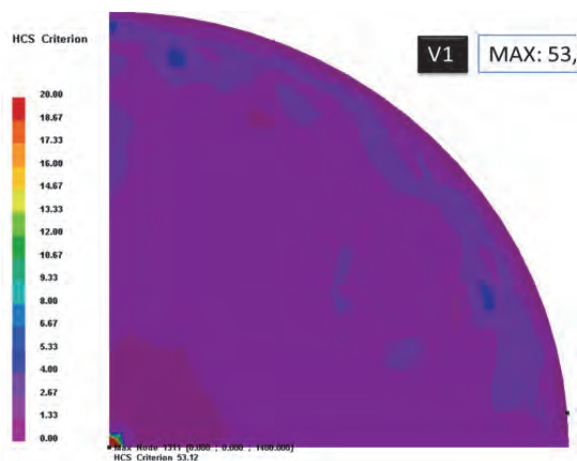
(d) tloušťka licí kůry na konci krystalizátoru
(d) shell thickness at the end of the mould



(e) predikce porozity APM modulem
(e) prediction of porosity using the APM module



(f) predikce podpovrchových trhlin
(f) prediction of the subsurface hot tears



(g) predikce středových trhlin
(g) prediction of the central hot tears

Obr. 5 Příklady výsledků numerického modelování tuhnutí plynule lité ocelových předlitků

Fig. 5 Examples of the results of the numerical modelling of solidification of continuously cast steel billets

Závěr

Príspevok prezentuje aktuálnu zručnosť autorů z numerického modelování tuhnutí plynule lité ocelových předlitků včetně predikce kvalitativních parametrů lití. Jsou zde uvedena doporučení pro nastavení numerického modelu určeného k získání konkrétního požadovaného výsledku. Bližší informace k problematice identifikace vstupních veličin, jako jsou termodynamické materiálové vlastnosti oceli či podmínky výpočtu odvodu tepla v oblasti primárního a sekundárního chlazení a jejich verifikace, jsou v příspěvku odkazovány na již publikovanou literaturu autorů. Na základě stávajících souhrnných znalostí o řešené problematice lze potvrdit, že numerické modelování je dobrou volbou pro optimalizaci procesu nejen plynulého odlévání, ale i odlévání ocelových ingotů či v oboru slévárenství. Využití numerického modelování je zvláště žádoucí při řízení metalurgických technologií výroby oceli v náročných provozních podmínkách, kdy lze jen velmi obtížně provádět nákladné fyzikální experimenty přímo v provozu, případně i v laboratoři.

Poděkování

Práce byla vytvořena za podpory projektu č. LO1203 "Regionální materiálové technologické výzkumné centrum - Program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a projektu Studentské grantové soutěže registračních čísel SP2016/89 a SP2016/103.

Literatura

- [1] GHOSH, A., CHATTERJEE, A. Ironmaking and Steelmaking: Theory and Practice. New Delhi: PHI Learning Private Limited, 2008. 472 p. ISBN -978-81-203-3289-8.
- [2] PŘÍHODA, M., RÉDR, M. *Sdílení tepla a proudění*. 1. vyd., Ostrava, VŠB-TU Ostrava, 1998, s. 28. ISBN 80-7078-549-7.
- [3] ČARNOGURSKÁ, M. *Základy matematického a fyzikálního modelování v mechanice tekutin a termodynamice*. Košice: TU v Košiciach, Strojnícka fakulta, 2000, 176 s.
- [4] KOZUBKOVÁ, M., DRÁBKOVÁ, S. *Numerické modelování proudění - FLUENT I*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2003.
- [5] ŠTĚTINA, J. *Optimalizace parametrů lití sochorů pomocí modelu teplotního pole*. Habilitační práce. Ostrava: VŠB-TU OSTRAVA, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2008. <http://otp.fme.vutbr.cz/users/stetina/habilitace/index.htm>
- [6] GONZALEZ, M., GOLDSCHMIT, M. B., ASSANELLI, A. P., FERNÁNDEZ BERDAGUER, E., DVORKIN, E. N. Modeling of the Solidification Process in a Continuous Casting Installation for Steel Slabs. *Metallurgical and Materials Transaction B*, 34B, (2003), 455–473.
- [7] SISMANIS, P. *Modeling Solidification Phenomena in the Continuous Casting of Carbon Steels*. 2014. <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/20815.pdf>
- [8] DU, P. *Numerical modeling of porosity and macrosegregation in continuous casting of steel*. (PhD thesis) University of Iowa, USA, 2013. <http://ir.uiowa.edu/etd/2482>.
- [9] KORIC, S., HIBBELER, L. C., THOMAS, B. G. Explicit Coupled Thermo-Mechanical Finite-Element Model of Continuous Casting of Steel in Funnel Molds. In *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes XII*, Vancouver, Canada, June 7-14, 2009 Edited by S. Cockcroft et al. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).

- [10] MALDOVAN, M., PRÍNCIPE, J., SÁNCHEZ, G., PIGNOTTI, A., GOLDSCHMIT, M. Numerical Modelling of Continuous Casting of Rounds with Electromagnetic Stirring. In *European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering*, ECCOMAS, Barcelona, 11.-14. Sept. 2000, <http://congress.cimne.com/eccomas/eccomas2000/pdf/476.pdf>
- [11] GRYC, K., SMETANA, B., ŽALUDOVÁ, M., MICHALEK, K., KLUS, P., TKADLEČKOVÁ, M., SOCHA, L., DOBROVSKÁ, J., MACHOVČÁK, P., VÁLEK, L., PACHLOPNIK, R., CHMIEL, B. Determination of the Solidus and Liquidus Temperatures of the Real-steel Grades with Dynamic Thermal-Analysis Methods. *Materiali in Tehnologije*, 47 (2013) 5, 569–575. ISSN 1580-2949.
- [12] XIE, Y., YANG, J. Calculation of Solidification-related Thermophysical Properties of Steels Based on Fe-C Pseudobinary Phase Diagram. *Steel Research International*, 86 (2015) 7, 766–774. DOI: 10.1002/srin.201400191, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/srin.201400191/full>
- [13] ŽALUDOVÁ, M., SMETANA, B., ZLÁ, S., DOBROVSKÁ, J., ROSYPALOVÁ, S., KALUP, A., MICHALEK, K. Study of Heat Capacity of Real Steel Grade. In: *23rd Anniv. Intern. Conf. on Metall. and Mater. METAL 2014*. May 21-23, Brno: Tanger s.r.o., 2014. p. 559–563, ISBN 978-80-87294-54-3.
- [14] HAHN, S., SCHADEN, T. Dynaphase: Online Calculation of Thermodynamic Properties during Continuous Casting. *Berg – und Hüttenmännische Monatshefte*, 159 (2014)11, 438–446. DOI: 10.1007/s00501-014-0305-6. © Springer-Verlag Wien 2014.
- [15] TKADLEČKOVÁ, M., VÁLEK, L., SOCHA, L., SATERNUS, M., PIEPRZYCA, J., MERDER, T., MICHALEK, K., KOVÁČ, M. Study of Solidification of Continuously Cast Steel Round Billets Using Numerical Modeling. *Archives of Metallurgy and Materials*, 61 (2016) 1, 221–226. ISSN 1733-3490.
- [16] RAPPAPAZ, M., DREZET, J. M., GREMAUD, M. A New Hot Tearing Criterion. *Metallurgical Transaction*, 30A (1999), 449–455.

Ocelářský průmysl útočí na Čínu

Börsen-Zeitung

08.11.2016

Po tlaku evropských výrobců oceli zostřila Evropská komise antidumpingová opatření. Jenže roste obava, že problémy nemohou být vyřešeny ani z dlouhodobého hlediska. Na světových ocelářských trzích vládne obrovský přebytek nabídky, který přichází především z Číny, kde stojí 2/3 celosvětových přebytečných kapacit – kolem 390 mil. tun. „Na Čínu připadá 75 % celkových celosvětově vybudovaných kapacit od roku 2011,“ konstatoval prezident Hospodářského sdružení Ocel (WV Stahl) Hans Jürgen Kerkhoff na ocelářském summitu v Düsseldorfu. Kromě toho každá třetí vyexportovaná tuna oceli pochází z Číny, ta je noční můrou pro manažery hutního průmyslu. Evropská komise již před řadou měsíců zostřila svá antidumpingová pravidla a prakticky každý týden uvaluje na levné importy především z Asie vysoká trestná cla. Již téměř 40 příslušných výnosů je již v platnosti, z toho 17 jen proti Číně. Další budou následovat. Jenže budou tyto právní překážky stačit, aby se problém vyřešil? Mnozí ocelářští manažeři mají divný pocit: „Od trvalého řešení jsme na míle vzdáleni,“ říká Andreas Goss, šéf ocelářské divize ThyssenKrupp. Stále a celosvětově přibývající obchodní žaloby a zaváděná cla mu dělají starosti a říká: „Existuje nebezpečí, že to povede jen k roztrhání obchodních proudů“. I když přímé importy z Číny v posledních měsících v důsledku trestných cel lehce poklesly, tak Čína v důsledku toho exportuje víc do asijských zemí, které zase budou exportovat do Evropy ocel. Není to řešení. Mezitím pracuje Evropská komise na nových pravidlech, které umožní uplatňovat tvrdá antidumpingová opatření i po uznání Číny jako tržní ekonomiky. Otázka přebytečných výrobních kapacit není ale jediné nebezpečí, které evropský ocelářský průmysl ohrožuje. Velký tlak bude znamenat také připravovaná změna pravidel pro obchodování s certifikáty CO₂.

USA vyhláší na ocelářském trhu trestná cla

Handelsblatt

09.11.2016

V den, kdy celý svět napjatě čekal na výsledky volby amerického prezidenta, dostalo evropské ocelářské odvětví zcela osobní poselství z USA. Ministerstvo hospodářství USA uvalilo na některé ocelářské firmy, mimo jiné z Německa a Rakouska trestná cla. Ministerstvo těmto firmám předhazuje u některých výrobců dumping. Obviněny jsou mimo jiné VoestAlpine z Rakouska a Dillinger Hütte z Německa. Reakce ale nevypadá tak, jak si asi Američané představovali. Obě firmy ukázaly naprostý klid: „Celé to pro nás nepřichází nečekaně. Bereme předběžné závěry antidumpingového procesu na vědomí a budeme další postup sondovat s našimi zákazníky“. Jde hlavně o hrubé plechy, používané při stavbě lodí a ve stavebnictví. Pokud jde o objem dodávek, zaujímají USA pro Dillinger Hütte zcela zanedbatelnou roli. I pro VoestAlpine jsou faktické důsledky spíše minimální. Wolfgang Eder řekl, že se nejedná o nějaký masivní hospodářský výnos a skutečné ohrožení. Podle něho jde o okrajový aspekt ve velké hře. Výtky dumpingu proti firmám z Rakouska a Německa by měla být považována spíše jen za varovný výstřel.

Kinetika fázových transformací oceli C60 během ochlazování po předchozí plastické deformaci

Phase Transformation Kinetics of the Steel C60 during Continuously Cooling after Previous Plastic Deformation

Ing. Rostislav Kawulok, Ph.D.¹; prof. Ing. Ivo Schindler, CSc.¹; Ing. Janusz Dänemark, Ph.D.²; Ing. Petr Kawulok, Ph.D.¹; Ing. Stanislav Rusz, Ph.D.¹; Ing. Petr Opěla¹

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

² Třinecké železářny, a. s., Technologie a výzkum, Průmyslová 1000, 739 70 Třinec-Staré Město, Česká republika

Na základě dilatometrických testů byly sestaveny transformační diagramy oceli C60 bez vlivu předchozí deformace i s vlivem předchozí deformace. Dilatometrické testy byly realizovány na plastometru Gleeble 3800 s využitím nového moderního opto-dilatometrického modulu. Dilatometrické testy byly podpořeny metalografickými analýzami a měřením tvrdosti dle Vickerse. Ze získaných dat byl identifikován a posouzen vliv deformace na jednotlivé přeměny austenitu během ochlazování oceli C60. Bylo zjištěno, že deformace s vysokou pravděpodobností akcelerovala obě přeměny řízené difúzí (ferit, perlit), kdežto oblast bainitické přeměny byla naopak vlivem deformace spíše odsunuta směrem k delším časům a tedy pomalejším rychlostem ochlazování. Pro srovnání byly vytvořeny i diagramy pro identické podmínky pomocí softwaru QTSteel. Srovnání fyzikální a numerické metody potvrdilo poměrně vysokou nepřesnost především v případě konstrukce DCCT diagramů pomocí výpočtů.

Klíčová slova: CCT a DCCT diagramy; fázová transformace; dilatometrická analýza; plastometr Gleeble; ocel C60

The CCT and DCCT diagrams of the steel C60 (with approx. 0.6 % C) were constructed on the basis of dilatation tests with and/or without an influence of the previous deformation and they were then compared in order to make an evaluation of the influence of the previous deformation on the phase transformation kinetics. Dilatometric tests were realized after austenitization by the temperature 830 °C. For the execution of the experiment, the new optical dilatometric module of the plastometer Gleeble 3800 was used. The plastometer Gleeble 3800 is the important equipment of the research center RMSTC, FMME - Technical University of Ostrava. The accuracy of the diagrams was supported by metallographic analyses and measurements of Vickers hardness. The cooling rates in a wide range ($0.5 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) had to be chosen because noses of the ferritic, pearlitic and bainitic transformation area were localized. The previous deformation expressly retarded a bainite transformation and it slightly accelerated ferrite and pearlite transformations. Deformation effect on the transformation of austenite to ferrite and pearlite on the basis of the shape of transformation curve and content of individual structural phases were estimated only because maximal cooling rate ($30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) for dilatometric tests were reached. The martensite start temperature was practically not influenced by the previous deformation; however, the applied deformation caused creation of the martensite at lower cooling rates. The absence of a higher content of martensite during cooling by relatively high cooling rates (up to $70\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) of the steel C60 was found. For comparison CCT and DCCT diagrams were constructed for identical condition with the use of the software QTSteel. Comparison of physical and numerical methods confirmed relatively high inaccuracy especially in the case of construction of calculated DCCT diagrams.

Key words: CCT and DCCT diagrams; phase transformation; dilatometric analysis; plastometer Gleeble; steel C60

Znalost kinetiky transformací oceli během ochlazování patří k zásadním charakteristikám, bez kterých by nebylo možné vhodně ovládat termomechanické procesy během tvářecích postupů a tím ani výsledné strukturní charakteristiky a potažmo i mechanické vlastnosti finálních výrobků [1 – 4]. Pro popis kinetiky transformací oceli během ochlazování jsou jako nejvhodnější nástroj využívány transformační diagramy typu IRA=TTT (Izotermický rozpad austenitu – Time Temperature Transformation) a ARA=CCT (Anizotermický rozpad austenitu – Continuous Cooling Temperature) [1, 2].

Transformační diagramy lze konstruovat buďto na základě fyzikálních testů (nejčastěji dilatometrie) nebo pomocí matematického modelování ve specializovaných softwarech (JMatPro, QTSteel a další) [2 – 5]. TTT diagramy nacházejí uplatnění při procesech tepelného zpracování spojeného s izotermickými podmínkami, kdežto CCT diagram slouží k popisu transformační kinetiky během anizotermických podmínek, přesněji během ochlazování konstantními rychlostmi. Nicméně oba tyto zmíněné diagramy nacházejí využití především pro operace tepelného zpracování, které přímo nenava-

zují na operace tváření za tepla (kování, válcování a podobně) [1 – 4]. Pro popis transformační kinetiky během ochlazování bezprostředně navazujícího na tvářecí operace slouží modifikované CCT diagram uvažující i vliv deformace. Tyto diagramy jsou označovány jako DCCT (Deformation Continuous Cooling Temperature) [2, 4, 5]. Kinetiku transformací oceli ovlivňuje mnoho parametrů. Hlavním a zásadním parametrem ovlivňujícím kinetiku transformací je především chemické složení. Ovšem nemalý vliv na transformační kinetiku mají i termomechaničtí činitelé, mezi které především patří teplota austenitizace, výdrž na této teplotě a také velikost deformace a deformační rychlost [1 – 4]. Z předešlých testů se předpokládá, že vlivem deformace dochází k akceleraci přeměny austenitu na ferit a perlit, jelikož jde o přeměny řízené difuzí. Deformací se zvyšuje počet mřížkových poruch, které podporují difuzi všech atomů v tuhém roztoku a tím dochází k rychlejší nukleaci i růstu zárodků nové fáze [2 – 8]. V případě bainitické přeměny kinetika závisí především na chemickém složení materiálu, což znamená, že deformace může tuto přeměnu buď urychlit nebo i naopak posunout k delším časům [3, 5, 9]. V případě vlivu deformace na martenzitickou přeměnu se nejčastěji setkáváme se dvěma protichůdnými jevy. Během deformace austenitu vzniká hustá síť dislokací, jež brání postupu fázového rozhraní, což způsobuje snížení teploty počátku vzniku martenzitu M_s , anebo vlivem vložené deformace se nakupí mřížkové poruchy a dojde k iniciaci tvorby martenzitu [2, 3, 5, 10, 11]. Z toho vyplývá, že nelze přesně odhadnout, jakým způsobem ovlivní deformace chování jednotlivých přeměn u konkrétní oceli, a nezbývá tedy nic jiného, než to prakticky ověřit pomocí fyzikálních testů [5, 12, 13].

V tomto příspěvku byla věnována pozornost vlivu předchozí deformace na transformační kinetiku oceli C60 během ochlazování.

Ocel C60

Ocel C60 patří mezi středně uhlíkové, ušlechtilé, nelegované oceli určené k zušlechťování. Ocel C60 slouží především k výrobě vysoko namáhaných strojních součástí pro strojírenství a dopravní techniku (železniční kola) [14, 15]. Chemické složení této oceli je uvedeno v tab. 1.

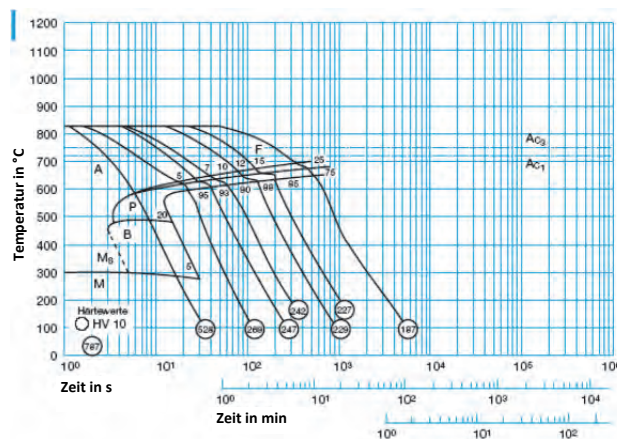
Tab. 1 Chemické složení oceli C60 [14]

Tab. 1 Chemical composition of steel C60 [14]

C	Mn	Si	P
0,57 - 0,65	0,60 - 0,90	max. 0,40	max. 0,03
S	Cr	Mo	Ni
max. 0,035	max. 0,40	max. 0,10	max. 0,40

Na obr. 1 je uveden i transformační CCT diagram této oceli po austenitizaci na teplotě 830 °C, z volně dostupných materiálových listů pro tuto ocel. Detailnější popis

(velikost austenitického zrna, doba výdrže na teplotě) tohoto diagramu však schází [14].

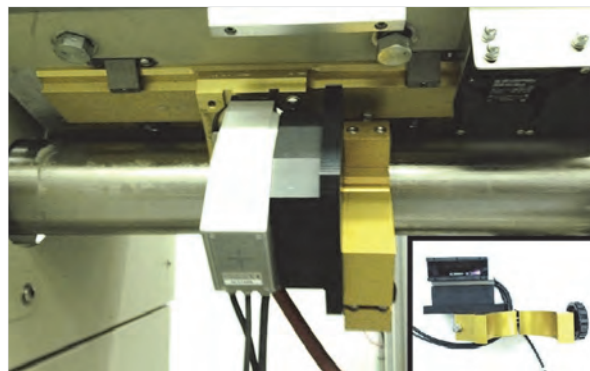


Obr. 1 CCT diagram oceli C60 – materiálové listy [14]

Fig. 1 CCT diagram of the steel C60 – materials catalog [14]

Transformační diagramy – dilatometrie

Experimentální testy za účelem sestrojení CCT a DCCT diagramu oceli C60 byly v první řadě provedeny na opto-dilatometrickém modulu plastometru Gleeble 3800 (obr. 2). Je to nové zařízení a další významné vylepšení už i tak vysoce univerzálního plastometru Gleeble 3800 [16].



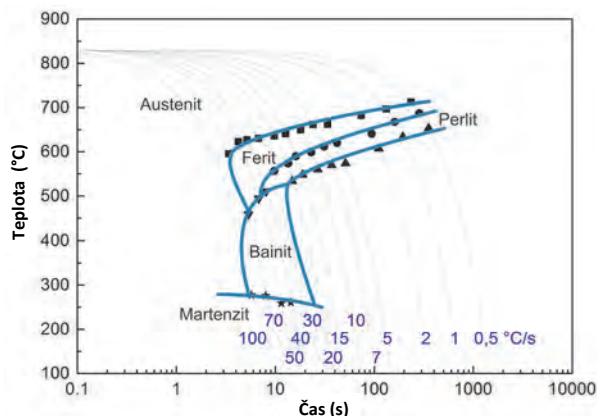
Obr. 2 Opto-dilatometrický modul plastometru Gleeble 3800

Fig. 2 Opto-dilatometric module of plastometer Gleeble 3800

Samotné dilatometrické testy byly rozděleny do dvou skupin. První skupinou byly testy bez vlivu deformace za účelem zkonstruování CCT diagramu zkoumané oceli. Pro tyto testy byly využity vzorky speciální konstrukce s dutými hlavovými částmi o vnějším průměru 10 mm a se střední redukovanou částí o shodném průměru i délce 5 mm. Takto připravené vzorky byly jednotně austenitizovány při teplotě 830 °C po dobu 5 minut. Ohřev na tuto teplotu probíhal rychlostí 10 °C·s⁻¹. Po výdrži na teplotě austenitizace následovalo ochlazování na pokojovou teplotu konstantními rychlostmi, v rozsahu od 0,5 do 100 °C·s⁻¹, což umožnilo popsat všechny oblasti v CCT diagramu. Získané dilatační křivky byly podrobeny vyhodnocování v poloauto-

matickém softwaru CCT, jenž pracuje na platformě softwaru ORIGIN. Následně byly dilatometrické testy navíc konfrontovány s metalografickými analýzami a měřením tvrdosti.

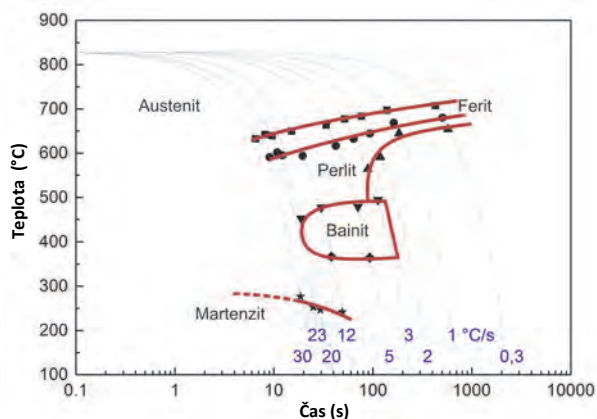
Na základě těchto analýz byl zkonstruován CCT diagram oceli C60, jenž je uveden na obr. 3.



Obr. 3 CCT diagram oceli C60 - dilatometrie

Fig. 3 CCT diagram of the steel C60 after dilatometric tests

Ve srovnání s CCT diagramem oceli C60 uvedeném v materiálových listech lze zjistit, že všechny křivky diagramu na obr. 3 jsou posunuty doprava směrem k delším časům, což však může být způsobeno rozdílnými podmínkami během samotného testu (výdrž na teplotě, velikost výchozího austenitického zrna, přesné chemické složení apod.). Nicméně z pohledu teplotních souřadnic křivek jednotlivých přeměn je možno vidět shodu. Jedinou zásadní neshodou mezi oběma diagramy (obr. 1 a 3) lze shledat ve tvaru a rozmezí pole vyhrazeného pro tvorbu feritu.



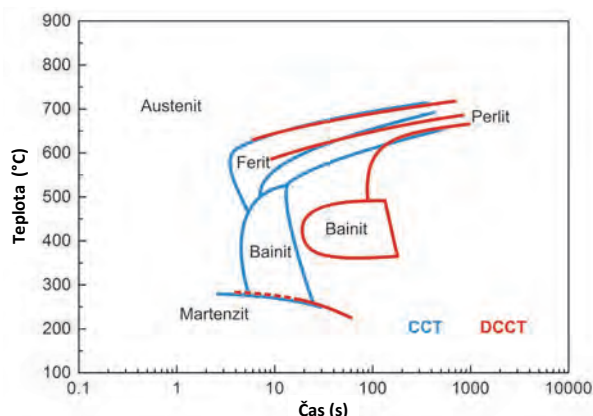
Obr. 4 DCCT diagram oceli C60 - dilatometrie

Fig. 4 DCCT diagram of the steel C60 after dilatometric tests

V druhé skupině byly provedeny testy s vlivem předchozí deformace, tedy pro konstrukci DCCT diagramu. Pro tento typ testu byly vyrobeny SICO vzorky jednoduché válcovité konstrukce o průměru 6 mm a délce 86 mm. Austenitizace těchto vzorků proběhla za identických podmínek jako v případě dilatometrických testů

bez vlivu deformace. Poté ale následovala deformace jednoosým tlakem o velikosti 0,35 a deformační rychlosti 1 s^{-1} a až poté mohly být vzorky ochlazovány. Rychlosti ochlazování však byly voleny v rozsahu $0,3$ až $30 \text{ °C} \cdot \text{s}^{-1}$, což je maximální (limitní) rychlost ochlazování těchto vzorků. Jiný typ vzorků nelze použít, jelikož nedovolují aplikaci deformace jednoosým tlakem. V takto sestaveném transformačním diagramu (DCCT) není tedy detekován feritický a perlitický nos a pokračování teploty M_s (obr. 4).

Velmi zajímavé je grafické vyjádření vlivu předchozí deformace na polohu jednotlivých křivek v diagramu typu ARA pro danou ocel (obr. 5). Deformace prakticky neovlivnila křivku M_s . Lze jen odhadnout, že nos feritické oblasti se vlivem deformace posouvá směrem ke kratším časům, ale kvantifikace tohoto jevu není z výše uvedených důvodů možná. Perlitická oblast se po deformaci výrazně rozšiřuje a její spodní hranice (křivka P_f) se posouvá směrem doprava. Nejvýraznější je dopad předchozí deformace na bainitickou oblast, jež se směrem vzhůru zužuje, protahuje se naopak rovnoběžně s vodorovnou osou a posouvá se výrazně směrem k delším časům.



Obr. 5 Srovnávací transformační diagram - dilatometrie

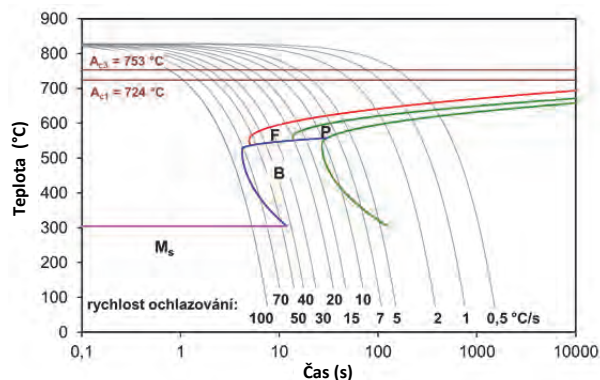
Fig. 5 Comparison of transformation diagrams after dilatometric tests

Transformační diagramy – QTSteel

Pro porovnání experimentálních výsledků na opto-dilatometrickém modulu plastometru Gleeble 3800 byly navíc transformační diagramy oceli C60 zkonstruovány pomocí specializovaného softwaru QTSteel 3.2, který pracuje na základě matematických výpočtů vztahených k chemickému složení zkoumané oceli. Významnou výhodou tohoto softwaru je možnost zadání velikosti deformace, což umožňuje i výpočet DCCT diagramů [17]. Pro výpočet CCT a DCCT diagramu oceli C60 byly uvažovány totožné podmínky jako v případě dilatometrie.

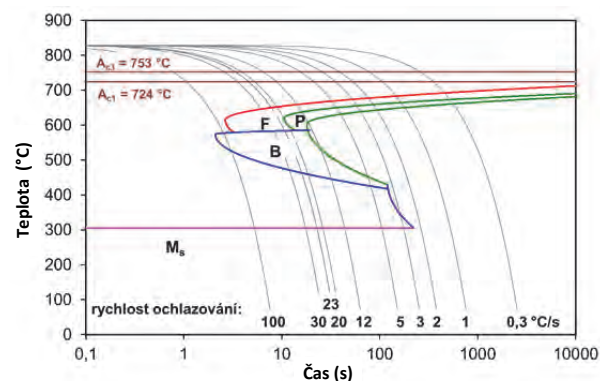
Transformační diagram oceli C60 bez vlivu předchozí deformace (CCT) vypočtený v programu QTSteel je uveden na obr. 6, přičemž pro srovnání s plastometrickými výsledky byl tento diagram sestaven pro stejné podmínky jako v případě dilatometrie.

Srovnáním dilatometricky určeného CCT diagramu oceli C60 a diagramu CCT vypočteného v QTSteelu pro stejnou ocel je možno dojít k poměrně uspokojivé shodě. Malé rozdíly lze sledovat v neakceptování poklesu teploty M_s s klesající rychlostí ochlazování QTSteel. Dále jsou mírně (v logaritmickém měřítku) posunuty k delším časům i zbylé přeměny austenitu.



Obr. 6 CCT diagram oceli C60 - QTSteel
Fig. 6 CCT diagram of the steel C60 - QTSteel

Vypočtený (QTSteel) diagram DCCT, tedy s vlivem předchozí deformace, je znázorněn na obr. 7.



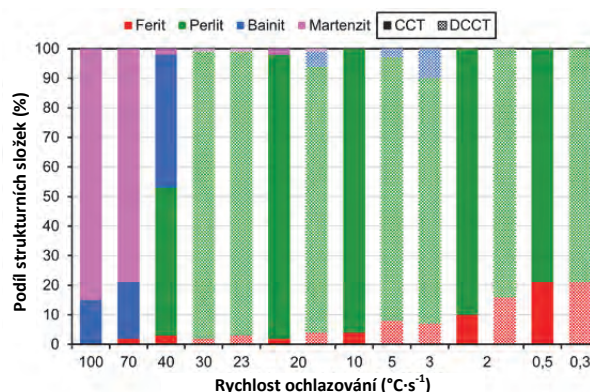
Obr. 7 DCCT diagram oceli C60 - QTSteel
Fig. 7 DCCT diagram of steel C60 - QTSteel

V tomto případě již jsou překvapivě patrné výrazné rozpory mezi dilatometrií a experimentální realitou (srovnání obr. 7 a 4). Program QTSteel předpokládá akceleraci bainitické přeměny vlivem deformace, kdežto ve skutečnosti došlo vlivem deformace k jejímu oddálení. Experiment naopak potvrdil, že vlivem deformace byla akcelerována perlitická přeměna, což podporuje i předpoklad, že deformace akceleruje difuzí řízené transformace, mezi kterou patří i přeměna austenitu na perlit, ale v případě QTSteelu zůstal perlitický nos vlivem deformace ve stejné pozici jako v případě testů bez deformace. V případě feritické přeměny můžeme jen předpokládat akceleraci této přeměny vlivem deformace, jelikož i ona je silně závislá na difuzi a vždy tomu tak bylo i v předchozích pracích zabývajících se touto

problematikou [2 – 5, 12, 13]. Tento předpoklad navíc i podporuje výpočet v QTSteelu. Z globálního pohledu je tedy výpočet DCCT diagramu pomocí softwaru QTSteel nepřiliš vhodný, a potvrzuje se tak dosavadní nenahraditelnost fyzikálních testů.

Srovnání strukturních podílů

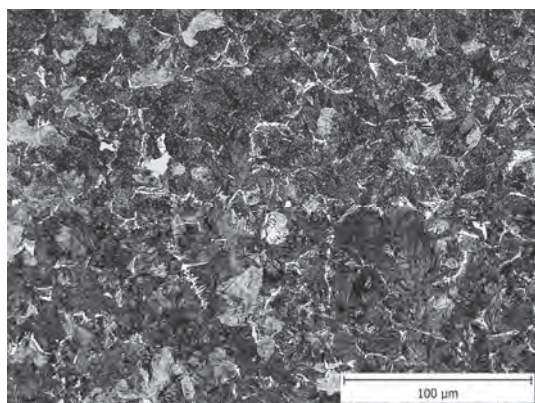
Jak už bylo zmíněno, výsledky dilatometrických testů byly vždy porovnávány s metalografickými analýzami, přičemž byly provedeny i analýzy pro stanovení objemového podílu jednotlivých strukturních složek ve vybraných vzorcích. Podíly feritu, perlitu, bainitu a martenzitu vybraných vzorků po dilatometrii jsou názorně graficky zobrazeny na obr. 8.



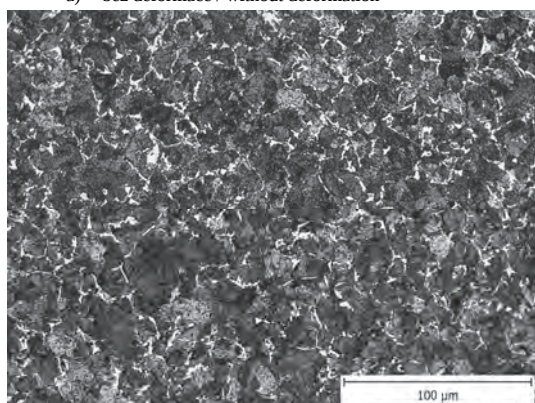
Obr. 8 Podíl strukturních složek – dilatometrie
Fig. 8 Content of structure components after dilatometric tests

Ocel C60 se svým chemickým složením podobá eutektoidním ocelím a tomu odpovídá i obsah jednotlivých strukturních složek [5]. Obsah feritu se pohybuje maximálně okolo 20 %. Nejvíce je tedy ve struktuře zastoupen perlit, a to v širokém rozmezí rychlostí ochlazování. Platí to pro případ bez deformace i pro případ s předchozí deformací. Z uvedeného grafu je také patrné, že tato ocel je poměrně nesnadno zakalitelná a strukturu čistě martenzitickou nelze očekávat ani po ochlazování rychlostí $100\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$ ve stavu bez předchozí deformace. Obdobný stav se očekává i v případě s předchozí deformací.

Graf na obr. 8 jen potvrzuje správnost dilatometricky určených transformačních diagramů a signalizuje posun vybraných oblastí diagramu vlivem deformace. Z porovnání objemových podílů u vzorků ochlazovaných shodnými rychlostmi 20 a $2\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$ vyplývá, že vlivem deformace byla jednak skutečně akcelerována feritická přeměna na úkor podílu perlitu ve struktuře (20 a $2\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$) a jednak dále došlo i k posunu bainitické transformace směrem k pomalejším rychlostem ochlazování. Struktura vzorků bez i po deformaci a ochlazování rychlostí 20 a $2\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$ je uvedena na obr. 9, resp. obr. 10.

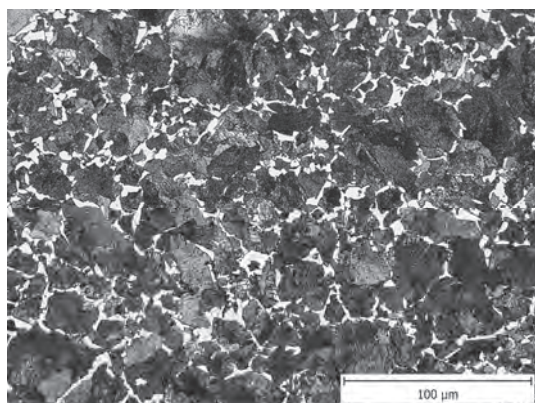


a) bez deformace / without deformation

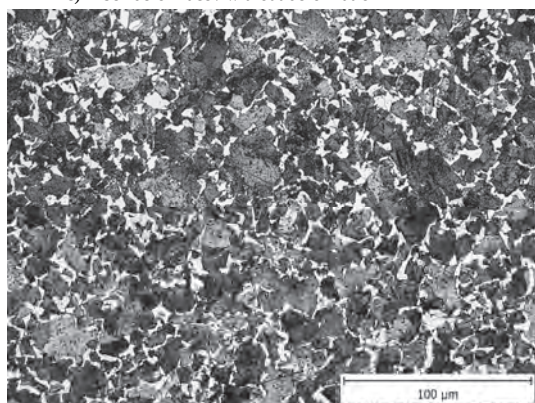


b) s deformací / with deformation

Obr. 9 Mikrostruktura vzorků po ochlazení rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$
Fig. 9 Microstructure of samples after cooling at the cooling rate of $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$



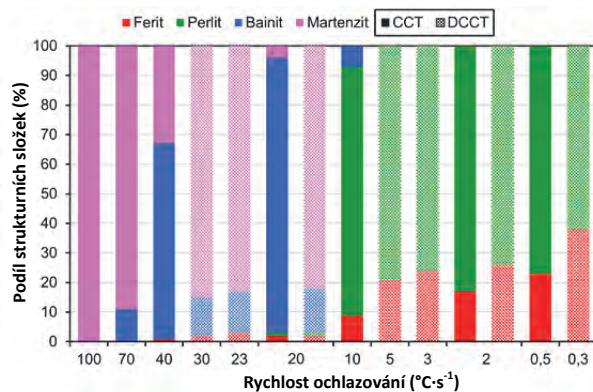
c) bez deformace / without deformation



d) s deformací / with deformation

Obr. 10 Mikrostruktura vzorků po ochlazení rychlostí $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$
Fig. 10 Microstructure of samples after cooling at the cooling rate of $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$

Možnost určení podílů složek ve struktuře patří také k vítaným možnostem QTSteel [17]. Proto byl pro porovnání podílů jednotlivých strukturních složek sestaven obdobný graf (obr. 11) jako v případě dilatometrie (obr. 8).

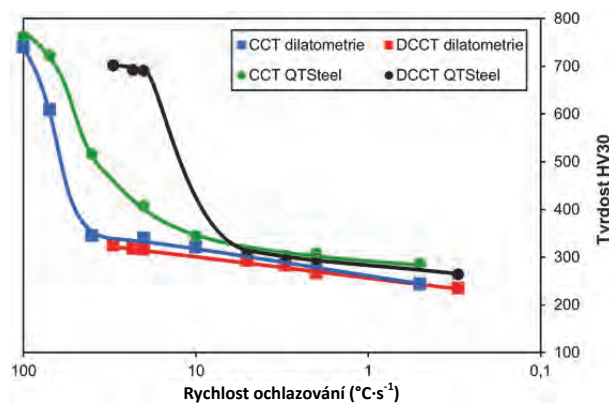


Obr. 11 Podíl strukturních složek - QTSteel
Fig. 11 Content of structure components from QTSteel

Ovšem i zde se potvrdila určitá neshoda, a to především v případě testů po deformaci. QTSteel obecně předpokládá vyšší podíly feritu ve struktuře na úkor perlitu, a to v případě nižších rychlostí ochlazení (do $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$), kdežto nad hodnotou rychlosti ochlazení $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ by dle QTSteel měla být struktura tvořena majoritně základními fázemi: martenzitem a bainitem.

Tvrđost

Vliv rychlosti ochlazení na naměřenou tvrdost HV30 oceli C60 dokumentuje obr. 12.



Obr. 12 Závislost naměřené tvrdosti na rychlosti ochlazení
Fig. 12 Dependence of hardness on cooling rate

Tvrđost vzorků ochlazených shodnou rychlostí u oceli C60 prakticky nezávisí na tom, zda byla či nebyla aplikována předchozí deformace. V semilogaritmických souřadnicích se s růstem rychlosti ochlazení tvrdost jen mírně zvyšuje, a to až do hranice cca $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Při vyšších rychlostech ochlazení tvrdost prudce roste, což souvisí se zvyšováním obsahu martenzitu ve struktuře. Tvrđost byla určena i programem

QTSteel a jak je vidět z grafu, v případě nedeformované struktury je vypočtená tvrdost vždy mírně vyšší než v reálném stavu, avšak trend průběhu tvrdosti je obdobný. V případě výpočtu tvrdosti, jenž zahrnuje vliv deformace, lze hovořit o shodě jen do rychlosti cca $5\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$, což ovšem odpovídá i srovnání příslušných transformačních diagramů.

Závěr

CCT i DCCT diagramy oceli C60 byly konstruovány pro stav nad teplotou austenitizace 830 °C , a to výhradně dilatometrickými vzorky vyrobenými z válcovaných tyčí. Rychlosti ochlazování musely být voleny ve velmi širokém rozsahu ($0,5 - 100\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$), aby byly lokalizovány nosy feritické, perlitické i bainitické oblasti. To činilo problémy při aplikaci předchozí deformace, kdy tvar použitých vzorků dovoluje aplikaci rychlosti ochlazování max. $30\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$. Lze jen odhadnout, že nosy feritické oblasti se vlivem deformace posouvají směrem ke kratším časům. Perlitická oblast se po deformaci výrazně rozšiřuje a její spodní hranice se posouvá směrem k delším časům. Bainitická oblast se po deformaci protahuje ve směru časové osy a posouvá se výrazně doprava. Důležitým poznatkem je i nízký podíl martenzitu ve struktuře ochlazované poměrně vysokými rychlostmi. Dilatometricky sestavené rozpadové diagramy byly pro doplnění porovnány s diagramy zkonstruovanými v softwaru QTSteel, přičemž se potvrdila nenahraditelnost fyzikálních simulací, a to především v oblasti konstrukce rozpadových diagramů s vlivem předchozí deformace.

Poděkování

Tato práce vznikla na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - Program udržitelnosti", financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, a v rámci projektu studentské grantové soutěže SP2016/66 a SP2016/103 podporovaných na VŠB – TU Ostrava Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] JECH, J. *Tepelné zpracování oceli*, 1. vydání. Praha: SNTL, 1983, 392 s.
- [2] NÜRNBERGER, F. et al. Microstructure Transformations in Tempering Steels during Continuous Cooling from Hot Forging Temperatures. *Steel Research International*, 81 (2010) 3, 224–233. ISSN 1869-344X.
- [3] JANDOVÁ, D., VADOVICOVÁ, L. Influence of Deformation on Austenite Decomposition of Steel 0.5C-1Cr-0.8Mn-0.3Si. In *Metal 2004*, Ostrava: Tanger Ltd., 2004, paper No. 223.
- [4] KAWULOK, R., SCHINDLER, I., KAWULOK, P., RUSZ, S., OPĚLA, P., SOŁOWSKI, Z., ČMIEL, K. M. Effect of Deformation on the CCT Diagram of Steel 32CrB4. *Metallurgija*, 54 (2015) 3, 473–476. ISSN 0543-5846.
- [5] KAWULOK, R. et al. Transformation Kinetics of Selected Steel Grades after Plastic Deformation. *Metallurgija*, 55 (2016) 3, 357–360. ISSN 0543-5846.
- [6] KRUGLOVA, A. A., ORLOV, V. V., KHLUSOVA, E. I. Effect of Hot Plastic Deformation in the Austenite Interval on Structure Formation in Low-alloyed Low-carbon Steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 49 (2007) 11-12, 556–560. ISSN 0026-0673.
- [7] GAO, M., GU, H., XIAO, F., LIAO, B., QIAO, G., YANG, K., SHAN, Y. Effect of Hot Deformation on Pearlite Transformation of 86CrMoV7 Steel. *Journal of Materials Science and Technology*, 20 (2004) 1, 89–91. ISSN 1005-0302.
- [8] KHESTOV, V. M., KONOPLEVA, E. V., MCQUEEN, H. J. Effects of Deformation and Heating Temperature on the Austenite Transformation to Pearlite in High Alloy Tool Steels. *Materials Science and Technology*, 18 (2002) 1, 54–60. ISSN 1743-2847.
- [9] DU, L. X., YI, H. L., DING, H., LIU, X. H., WANG, G. D. Effects of Deformation on Bainite Transformation During Continuous Cooling of Low Carbon Steels. *Journal of Iron and Steel Research*, 13 (2006) 2, 37–39. ISSN 1006-706X.
- [10] WANG, H. Z., YANG, P., MAO, W. M., LU, F. Y. Effect of Hot Deformation of Austenite on Martensitic Transformation in High Manganese Steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 558 (2013), 26–33. ISSN 0925-8388.
- [11] LEE, S. J., LEE Y. K. Effect of Austenite Grain Size on Martensitic Transformation of a Low Alloy Steel. *Materials Science Forum*, 475-479 (2005), 3169–3172. ISSN: 1662-9752.
- [12] KAWULOK, R., SCHINDLER, I., KAWULOK, P., VANČURA, F., RUSZ, S., OPĚLA, P. Vliv velikosti zrna a předchozí deformace na ARA diagram oceli 20MnCrS5. *Hutnické listy*, 67 (2014) 6, 3–8. ISSN 0018-8069.
- [13] KAWULOK, R., SCHINDLER, I., KAWULOK, P., RUSZ, S., OPĚLA, P., PODOLINSKÝ, P., ČMIEL, K. M., SOŁOWSKI, Z. Vliv deformace na rozpadové diagramy kolejnicové oceli třídy IH. *Kovárenství*, (2015) 54, 29–33. ISSN 1213-9289.
- [14] http://img.pathfinder.gr/clubs/files_3/90147/2.pdf
- [15] http://www.bolzano.cz/assets/files/TP/MOP_%20Tycova_ocel/EN_10083/MOP_vlastnosti_C60.pdf
- [16] SCHINDLER, I., KAWULOK, P. Aplikční možnosti plastometru Gleeble 3800 se simulačním modulem Hydrawedge II na VŠB-TU Ostrava. *Hutnické listy*, 66 (2013) 4, 85–90. ISSN 0018-8069.
- [17] ŠIMEČEK, P. Program QTSteel 3.2 – uživatelská příručka. Ostrava: ITA spol s.r.o., 2012, 36 s.

Obchodní klima se v říjnu zlepšilo

Stahl Aktuell

14.11.2016

Pozitivní zprávy pro německé zpracovatele oceli a kovů: výroba v odvětví se po třech čtvrtletích 2016 zvýšila o 1,4 % nad úroveň loňského roku. Růst byl vyprodukován hlavně v prvních dvou čtvrtletích, jak sdělilo Hospodářské sdružení zpracovatelů oceli a kovů (WSM). Ve třetím čtvrtletí se výroba prakticky shodovala s úrovní loňského roku (+ 0,1 %). Výhled na příští rok je podle WSM opatrně optimistický. I přes pokles ve třetím čtvrtletí tohoto roku se prognóza 1% růstu pro příští rok zdá realistická.

Vliv poměru CaO – MgO na reologické vlastnosti systému CaO – Al₂O₃ – SiO₂

Effect of CaO – MgO ratio on the rheological properties of CaO – Al₂O₃ – SiO₂ system

Ing. Silvie Rosypalová, Ph.D.^{1,2}; doc. Ing. Lenka Řeháčková, Ph.D.^{1,2}; doc. Ing. Rostislav Dudek, Ph.D.^{1,2}; doc. Ing. Bedřich Smetana, Ph.D.^{1,2}; Ing. Simona Zlá, Ph.D.^{1,2}; Ing. Monika Kawuloková, Ph.D.^{1,2}; prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.^{1,2}; Bc. Nikol Kubalová¹

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra fyzikální chemie a teorie technologických procesů, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálové technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Viskozita je jednou z nejdůležitějších fyzikálně-chemických vlastností metalurgických tavenin, a to především z důvodu jejího nezanedbatelného vlivu na kinetické podmínky metalurgických procesů. Předložená práce je zaměřena na experimentální sledování vybraných reologických vlastností oxidických systémů, poněvadž jsou hlavní součástí metalurgických strusek a licích prášků. Dynamická viskozita je silně závislá nejen na vnitřní struktuře oxidických tavenin, ale také na teplotě a chemickém složení. Z těchto důvodů byl zkoumán vliv teploty a poměru CaO/MgO na viskozitu sledovaných systémů. Pro výzkum byl vybrán ternární oxidický systém CaO – Al₂O₃ – SiO₂, který z hlediska chemického složení představuje soustavu používanou v technologické praxi pro plynulé odlévání oceli. K tomuto systému byla vytvořena koncentrační řada s postupným nahrazováním CaO za MgO. Reologické vlastnosti byly studovány na vysokoteplotním viskozimetru Anton Paar FRS 1600 v rotačním režimu.

Klíčová slova: reologické vlastnosti; dynamická viskozita; oxidické systémy

The presented paper is focused on the study of chosen rheological properties of ternary oxide system CaO-Al₂O₃-SiO₂, which presents a simplified base of the casting powders used for continuous casting of steel. Viscosity is one of the most important physical properties of slag, in view of its direct effect on kinetic conditions of metallurgical processes. Viscosity of molten oxide systems is very sensitive to changes of temperature and of chemical composition. In this work the influence of ratio CaO/MgO on viscosity was researched. For an assessment of the influence of this ratio on the ternary system viscosity, the concentration series with gradual substitution of MgO by CaO was prepared. The rheological properties were observed by using a rotating viscometer Anton Paar FRS 1600. This viscometer allows measurement of viscosity dependence on temperature up to the temperature of 1 840 K. The viscosities of all the samples were measured during heating in the temperature interval from melting temperature to 1 820 K at the heating rate of 3.3 °C·min⁻¹, and then during cooling at the cooling rate of 4.4 °C·min⁻¹. On the basis of evaluated flow curves, it was found that systems with low concentration of MgO (0 – 18.45 wt. %) behave as Newtonian fluids, but systems with higher concentration of MgO (24.6 – 36.9 wt. %) behave as non-Newtonian pseudo plastic fluids. On the basis of evaluated temperature dependencies of viscosity, it was found that the viscosity of all the samples decreases exponentially with the increasing temperature and decreases with the increasing concentration of MgO up to 18.45 wt. %. With a further increase in the concentration of MgO the viscosity increases. The viscosity measured at heating of individual oxide systems is different than that measured during their cooling. This fact was confirmed in all investigated samples and it was probably caused by depolymerisation of the silicate structure during heating.

Key words: viscosity; ternary system CaO – Al₂O₃ – SiO₂; casting powders

Oxidické systémy, které tvoří základ licích prášků a metalurgických strusek, jsou technologicky velmi významné v široké škále aplikací, mezi které patří výroba oceli, výroba neželezných kovů nebo keramické procesy. Změny chemického složení těchto systémů výrazně ovlivňují termochemické a termofyzikální vlastnosti, zahrnující například tepelné kapacity, povrchové jevy, hustotu a viskozitu [1 – 2].

Viskozita patří mezi klíčové vlastnosti oxidických systémů. Má důležitou roli v přenosu hmoty i při chemických reakcích v metalurgických procesech. Příčinou viskozity je vzájemná přitažlivost mezi částicemi taveniny a tepelný pohyb těchto částic, který způsobuje jejich migraci mezi sousedícími vrstvami taveniny. Ve struskových (oxidických) systémech je viskozita určována silikátovou strukturou. Kyselá

struska s velkými polymerizovanými silikátovými ionty je vysoce viskózní a zásaditá struska s malými depolymerizovanými silikáty je méně viskózní [3]. Při přidání bazických oxidů do silikátové strusky, například CaO, MnO, MgO aj., je síťová struktura přerušena a viskozita klesá [4 – 6].

Systémy $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ jsou používány v mnoha metalurgických procesech. Ačkoliv se již spousta autorů [7 – 10] zabývala experimentálním studiem reologických vlastností a matematickým modelováním viskozity těchto systémů, řada těchto studií je limitována relativně nízkým obsahem MgO (~ 13 hm. %) a teplotním rozmezím naměřených hodnot dynamické viskozity. Z těchto důvodů se předložená práce zabývá mimo jiné experimentálním stanovením teplotní závislosti dynamické viskozity systému $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, u kterého dochází k postupnému nahrazování CaO za MgO, až do koncentrace 36,9 hm. % MgO.

Experiment

Pro experimentální měření vybraných reologických veličin byly vybrány vzorky oxidických systémů vycházející z ternární soustavy $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. V tomto systému byl zachován stejný poměr dominantních složek jako v reálném licím prášku, který se používá pro plynulé odlévání oceli.

K tomuto systému byla vytvořena koncentrační řada postupným nahrazováním CaO za MgO, za účelem posouzení vlivu jiného modifikačního účinku oxidu hořečnatého na vybrané reologické vlastnosti. Všechny vzorky byly synteticky připraveny z čistých oxidů: CaO (99,5 %), Al_2O_3 (99 %), SiO_2 (99,5 %) a MgO (99,4 %). Chemické složení všech vzorků uvádí tab. 1.

Tab. 1 Chemické složení studovaných oxidických systémů (hm. %)

Tab. 1 Chemical composition of the studied oxide systems (wt. %)

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO
Vzorek 1	47,20	36,90	15,90	0,00
Vzorek 2	47,20	24,60	15,90	12,30
Vzorek 3	47,20	18,45	15,90	18,45
Vzorek 4	47,20	12,30	15,90	24,60
Vzorek 5	47,20	0,00	15,90	36,90

Experimentální měření viskozity bylo prováděno na vysokoteplotním viskozimetru Anton Paar FRS 1600 [11], který je kombinací laboratorní pece a měřicí hlavy DSR 301. Zařízení je znázorněno na obr. 1. Reometr je z důvodu ochrany elektronických částí před přehřátím chlazený vzduchem a vodou. Měřicí systém se skládá z grafitového vřetena (tvaru kužele) upevněného na dlouhé keramické hřídeli připojené k hlavě reometru a grafitového kelímku, který je uchycen na spodní keramické hřídeli (obr. 1). Pohyb těchto hřídelí zajišťuje prvotní pneumatické nastavení pozice měřicího systému

a ruční, resp. jemnou regulaci ponoru vřetene do vzorku pomocí elektromotoru.

Celý systém je řízen automaticky softwarem Rheoplus 3.0. Jediný ruční úkon spočívá v jemné regulaci posunu vřetene do taveniny. Tento software umožňuje flexibilní programování testů a současně zobrazení a zpracování dat ve formě tabulek a grafů. Software zajišťuje také zobrazení pozice vřetena, teploty vzorku a aktuální hodnoty normálové síly, kterou vřeteno působí na povrch zkoumaného vzorku.

Viskozimetr umožňuje měření viskozity v rotačním a oscilačním režimu v rozsahu $3 \text{ mPa}\cdot\text{s} - 250 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a v teplotním rozsahu $573 - 1840 \text{ K}$. Součástí viskozimetru je termočlánek 13%Rh/Pt sloužící k měření teploty. Pro zabránění oxidace grafitového kelímku a vřetena je experimentální měření viskozity prováděno v dusíkové atmosféře (čistota $\text{N}_2 > 99,999$) při rychlosti průtoku plynu $150 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$.



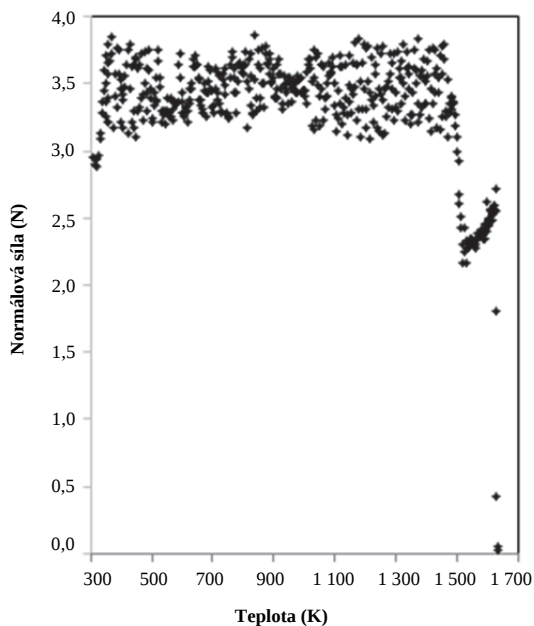
Obr. 1 Viskozimetr Anton Paar FRS 1600

Fig. 1 Viscometer Anton Paar FRS 1600

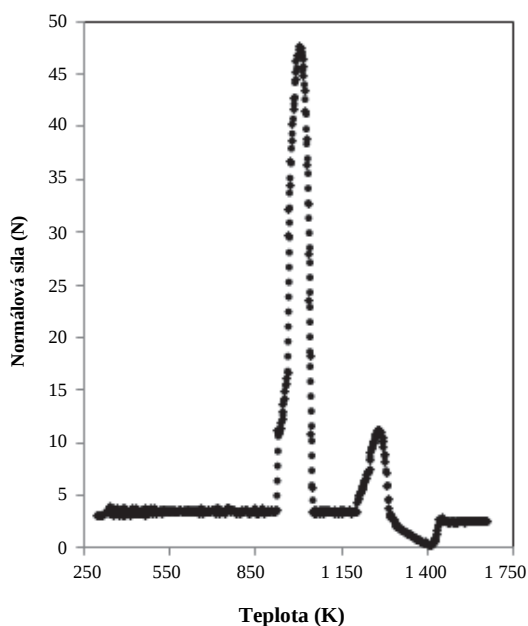
Výsledky a diskuze

Jednotlivé vzorky o hmotnosti 55 g byly v grafitovém kelímku ohřívány na teplotu 1673 K rychlostí $15,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Během tohoto ohřevu byla měřena normálová síla, kterou působí grafitové vřeteno na povrch zkoumaných vzorků. Průběh závislosti normálové síly na teplotě pro vzorek 1 je znázorněn na obr. 2. Z něj je patrné, že při teplotě 1635 K dochází k poklesu normálové síly na nulovou hodnotu, což znamená, že systém je ve fázi likvidu. U vzorku 2 měla teplotní závislost normálové síly stejný průběh jako u vzorku 1.

V případě experimentálního stanovení teplotní závislosti normálové síly u vzorků 3 – 5, v teplotním intervalu $890 \text{ K} - 1050 \text{ K}$ dochází k nárůstu normálové síly, z důvodu objemové dilatace vzorků. Tento průběh je znázorněn na obr. 3.



Obr. 2 Teplotní závislost normálové síly pro vzorek 1
Fig. 2 Temperature dependence of normal force for the sample 1

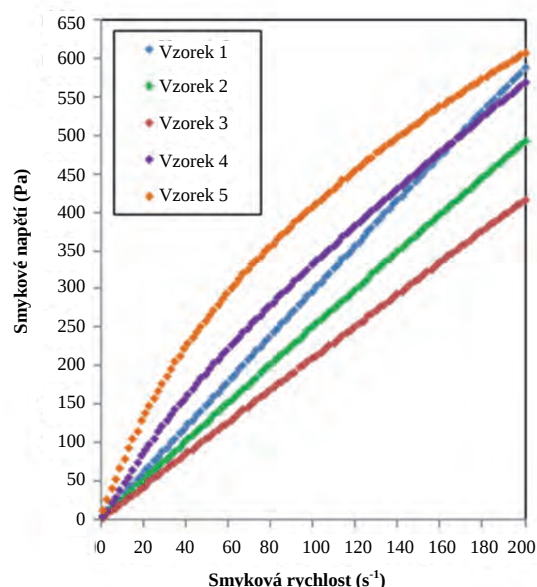


Obr. 3 Teplotní závislost normálové síly pro vzorek 3
Fig. 3 Temperature dependence of normal force for the sample 3

Z obr. 3 je patrné, že při teplotě 1 455 K dochází k poklesu normálové síly na nulovou hodnotu. To znamená, že systém je ve fázi likvidu. Podobné průběhy teplotních závislostí normálových sil byly získány u vzorku 4 a 5.

Po roztavení vzorku bylo grafitové vřeteno ponořeno do taveniny, která byla poté 30 minut míchána z důvodu zajištění teplotní a koncentrační homogenity taveniny. Poté byla měřena závislost smykového napětí na smykové rychlosti z důvodu sestavení tokových křivek. Frekvence otáček se stupňovala od 0 do 200 min⁻¹.

Pomocí této závislosti lze určit, zda se jedná o newtonskou nebo nenewtonskou kapalinu. Na obr. 4 jsou znázorněny závislosti smykového napětí na smykové rychlosti pro všechny měřené vzorky.



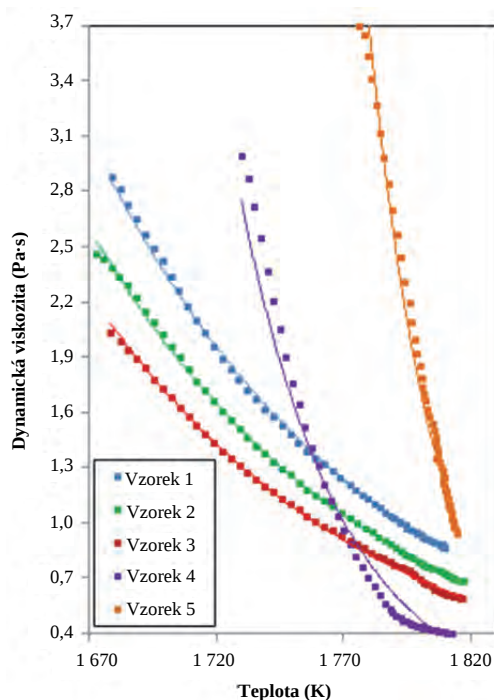
Obr. 4 Tokové křivky
Fig. 4 Flow curves

Z těchto závislostí je patrné, že taveniny s nižším obsahem MgO (0 – 18,45 hm. % MgO, vzorky 1 – 3) se chovají jako newtonské kapaliny, vykazují lineární průběh závislosti smykového napětí na smykové rychlosti. Jako newtonské kapaliny se obecně označují ty kapaliny, jejichž viskozita je v každém časovém okamžiku nezávislá na jejím napětovém a deformačním stavu. U těchto kapalin dochází k disipaci energie v důsledku viskózních vlastností kapaliny, tj. dochází k vzájemné interakci poměrně malých molekul uvažované kapaliny [12]. Taveniny s vyšším obsahem MgO (24,6 – 36,9 hm. % MgO, vzorky 4 a 5) se chovají jako nenewtonské pseudoplastické kapaliny, které jsou charakterizovány poklesem zdánlivé viskozity při rostoucím smykovém napětí.

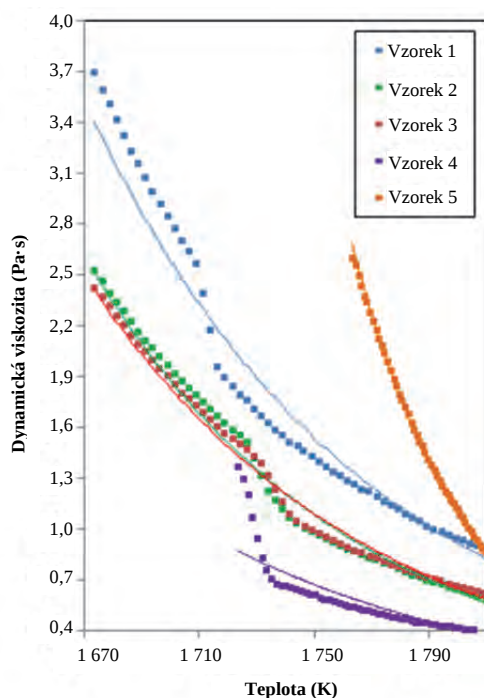
Experimentální měření dynamické viskozity probíhalo v rotačním režimu při ohřevu rychlostí 3,3 °C·min⁻¹ v teplotním intervalu $T_{\text{tání}} - 1\ 820\ \text{K}$ a následně při ochlazování rychlostí 4,4 °C·min⁻¹ v teplotním intervalu $1\ 820\ \text{K} - T_{\text{tání}}$. V obou případech byla zvolena jako optimální frekvence otáček vřetena 85 min⁻¹.

Výsledky experimentálního měření všech připravených systémů byly zpracovány jako teplotní závislosti viskozity.

Na obr. 5 jsou znázorněny teplotní závislosti dynamické viskozity všech vzorků získané při ohřevu. Na obr. 6 jsou znázorněny teplotní závislosti dynamické viskozity všech vzorků získané při ochlazování. Z těchto závislostí je patrné, že ve všech případech dochází k exponenciálnímu poklesu dynamické viskozity s rostoucí teplotou.



Obr. 5 Teplotní závislost viskozity během ohřevu
Fig. 5 Temperature dependence of viscosity during heating



Obr. 6 Teplotní závislost viskozity během ochlazování
Fig. 6 Temperature dependence of viscosity during cooling

Z obr. 5 je zřejmé, že dynamická viskozita klesá s rostoucím obsahem MgO v koncentračním rozmezí 0 – 18,45 hm. % (vzorek 1 – 3). Jak již bylo řečeno v úvodí části, viskozita je ve struskových systémech určována silikátovou strukturou. Poloměr jednotlivých iontů v tavenině také hraje důležitou roli. Ionty s větším poloměrem zvyšují hodnotu viskozity v tavenině. Mg^{2+}

má menší poloměr než Ca^{2+} , což může způsobit také pokles viskozity v daném systému [13 – 14].

U vzorků s vyšším obsahem MgO (vzorek 4 a 5), tzn. v koncentračním rozmezí 24,6 – 36,9 hm. % MgO, dochází k nárůstu hodnot dynamické viskozity. Tento nárůst může být způsoben vylučováním jemných krystalků periklasu v tavenině.

Při srovnání obr. 5 a 6, je patrné, že u všech vzorků se hodnoty dynamické viskozity získané při ohřevu liší od hodnot dynamické viskozity získané při ochlazování. Například u vzorku 5 byly v teplotním intervalu 1773 – 1814 K získány hodnoty dynamické viskozity při ohřevu v rozmezí 0,95 – 3,13 Pa·s, zatímco při ochlazování v rozmezí 0,61 – 2,60 Pa·s. Tento rozdíl hodnot je pravděpodobně způsoben změnou charakteru taveniny po přetavení. Během teplotní zátěže dochází k depolymerizaci síťových struktur v tavenině a tím ke snížení hodnot viskozity. Při ochlazování nedochází zpětně k vysoké polymerizaci taveniny a z tohoto důvodu se hodnoty viskozity mohou pohybovat v nižším intervalu hodnot než při ohřevu.

Závěr

Výsledky získané experimentálním výzkumem lze shrnout následovně:

- Sestrojením tokových křivek bylo zjištěno, že taveniny s obsahem oxidu hořečnatého v koncentračním rozmezí 0 – 18,45 hm. % MgO se chovají jako newtonské kapaliny, zatímco taveniny s vyšším obsahem oxidu hořečnatého (24,6 a 36,9 hm. % MgO) se chovají jako nenewtonské pseudoplastické taveniny.
- Viskozita u všech zkoumaných systémů exponenciálně klesá s rostoucí teplotou.
- Dynamická viskozita klesá s narůstajícím obsahem MgO do koncentrace 18,45 hm. %.
- U vzorků s koncentrací 24,60 a 36,90 hm. % MgO (vzorky 4 a 5) byly hodnoty dynamické viskozity vyšší než v případě systémů s nižším obsahem MgO. Tento nárůst je pravděpodobně způsoben vylučováním jemných krystalků periklasu.
- Hodnoty dynamické viskozity získané během ohřevu se liší od těchto hodnot získaných během ochlazování. Tento fakt se potvrdil u všech sledovaných vzorků a byl pravděpodobně způsoben depolymerizací silikátové struktury během ohřevu.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] ŘEHÁČKOVÁ, L. et al. Influence of CaO Content on Viscosity of Molten CaO-Al₂O₃-SiO₂ System. *Archives of Materials Science and Engineering*, 59 (2013) 2, 61–68.
- [2] SMETANA, B. et al. Application of High Temperature DTA to Micro-alloyed Steels. *Metallurgija*, 51 (2012), 121–124.
- [3] NAKAMOTO, M., LEE, J., TANAKA T. A Model for Estimating of Viscosity of Molten Silicate Slag. *ISIJ International*, 45 (2005) 5, 651–656. ISSN 0915-1550.
- [4] MUDERSBACH, D. et al. Viscosity of Slags. *Steel Research*, 72 (2001), 86–90.
- [5] MATSUSHITA, T., HAYASHI, M., SEETHARMAN, S. Thermochemical and Thermophysical Property Measurement in Slag Systems. *International Journal of Materials and Product Technology*, 22 (2005), 351–390.
- [6] SAITO, N. et al. Viscosity of Blast Furnace Ttype Slags. *Metallurgical and Materials Transaction B* 34B (2003), 509–516.
- [7] TANG, X., L., et. al. Viscosities Behavior of CaO – SiO₂ – MgO – Al₂O₃ Slag with Low Mass Ratio of CaO to SiO₂ and Wide Range of Al₂O₃ Content. *J. Iron Steel Res. Int.*, 18 (2011) 2, 1.
- [8] ZHANG, L., JAHANSHAH, S. Review and Modelling of Viscosity of Silicate Melts: PartI. Viscosity of Binary and Ternary Silicates Containing CaO, MgO and MnO. *Metallurgical and Materials Transaction B*, 29B (1998), 177–186.
- [9] GAO, Y.-M., WANG, S.-B., HONG, CH., MA, X.-J., YANG F. Effects of Basicity and MgO Content on the Viscosity of the SiO₂-CaO-MgO-9 wt% Al₂O₃ Slag System. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 21 (2014) 4, 353–362.
- [10] SONG, M., SHU, Q., SICHEN, D. Viscosities of the Quaternary Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ Slags. *Steel research int.*, 82 (2011) 3, 260–268.
- [11] ROSYPALOVÁ, S. et al. Effect of Change of Chemical Composition of Molten Oxide System on their Viscosity. *Hutnické listy*, 66 (2013) 6, 9–12. ISSN 0018-8069.
- [12] MILLS, K., C. The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags. *ISIJ International*. 33 (1993) 1, 148–155.
- [13] TURGDOGAN, E. T. *Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses*. London: The Metals Society, 1983.
- [14] PARK, J.H. Structure – Property Relationship of CaO-MgO-SiO₂ Slag: Quantitative Analysis of Raman Spectra. *Metallurgical and materials transaction B*, 44 (2013), 938–947.

ArcelorMittal zklamal investory

Börsen-Zeitung

09.11.2016

Největší světový výrobce oceli ArcelorMittal připravuje své investory s ohledem na nízké ceny oceli v USA na obtížný konec roku. Koncernu se sídlem v Lucembursku dělají vedle přebytných kapacit a levných importů problémy také stoupající ceny surovin. Kurs akcií po oznámení devítiměsíčních výsledků tak klesl nejprve až o 7 % a stál s sebou i kurzy konkurence ThyssenKrupp a Salzgitter. Postupně se pak kurs ustálil na minus 5,7 %. Cena ocelářského obra na burze se tak během pěti let snížila na polovinu na 10 mld. euro. Koncern sice zvýšil ve třetím čtvrtletí svůj zisk před zdaněním (Ebitda) o 40 % na 1,9 mld. USD, pro konec roku ale očekává slabší ziskovost než ve třetím čtvrtletí. „Velmi nás překvapil rychlý vzestup cen koksovateľného uhlí,“ vysvětloval finanční šéf koncernu. Koncern se pokouší přenést toto zvýšení na zákazníky, ale není jasné, zda se to podaří. Koksovateľné uhlí je vedle železné rudy druhou nejdůležitější surovinou při výrobě surového železa. Cena australského koksovateľného uhlí se od února ztrojnásobila na 250 USD za tunu. To je pro koncern velká rána, protože na rozdíl od železné rudy nemá vlastní zdroje koksovateľného uhlí.

Obchodní válka o ocel

Börsen-Zeitung

18.11.2016

Jedno heslo a tvrzení se stalo trvalým politickým hořákem: „Importy levné oceli z Číny ohrožují statisíce pracovních míst v evropském ocelářském průmyslu a příbuzných oborech“. Proto nepřekvapuje, že EU plánuje změny směrnic, které by měly vyššími trestnými cly usnadnit udržení státem subvencovaných nebo pod výrobními náklady nabízených ocelářských výrobků mimo evropský trh. Není žádných pochyb, že čínské ocelářské výrobky, pocházející ze státem subvencovaných přebytných kapacit tlačí na ceny oceli po celém světě. Cla lákají jako nejjednodušší a účinná odpověď. Jenže tato cla na konci postihnou vysoce vyvinuté země samotné. Obchodní bariéry ve prospěch ocelářského průmyslu škodí jiným odvětvím a zpochybňují mezinárodní dělbu práce. Mezi nejnovější antidumpingová cla ve výši až 81 % spadají cla na ocelové roury, které jsou používány v elektrárnách, na stavbách, jakož i v ropném a plynářském průmyslu. Tato odvětví, která rovněž zaměstnávají statisíce lidí, musí nyní za evropskou ocel platit téměř dvakrát tolik, než za čínské zboží. Mimoto mohou být trestná cla obcházena a také obcházena jsou. USA uvalily až 266% cla na čínskou ocel. Jenže Číňané už našli cesty, jak tuto překážku obejít. Dodávají ocel do Vietnamu, a odtud jde ocel bez jakéhokoliv cla na americký trh. V Evropě se děje něco podobného přes Srbsko. Změnou kurzu u antidumpingových cel EU jen uhýbá neřešené otázce, zda Číně udělí status tržní ekonomiky. V regionech Velké Británie a USA, které jsou srovnatelné s Porúřím, vedl odchod těžkého průmyslu k brexitu nebo volbě republikána Trumpa prezidentem. I proto dnes sílí protekcionářské snahy pro ocelářský průmysl v Evropě.

Modelování progresivních materiálů v software Digimat

Progressive Material Modelling Using the Digimat Software

Ing. Martin Pohludka, Ph.D.; doc. Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.; Ing. Tomáš Čegan, Ph.D.

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Cílem této práce bylo provést simulaci tlakových zkoušek dvou rozdílných materiálů pomocí software Digimat. Prvním materiálem byl karbid wolframu s různou koncentrací kobaltu, druhým slitina Ni-22Al (at. %) v litém a směrově krystalizovaném stavu. Výhodou software Digimat je, že umožňuje generovat tzv. reprezentativní elementární objem struktury daného materiálu a zobrazit v něm rozložení napětí nebo deformace na jednotlivých komponentách struktury. Na oba použité materiály lze totiž pohlížet jako na kompozity. V případě slinutého karbidu WC (provozně zvaného tvrdokovu) tvoří kobalt pojivo držící zrna WC pohromadě, v případě slitiny Ni-22Al jsou dendrity dvoufázové oblasti $\gamma+\gamma'$ vlákna zpevňující matici tvořenou fází γ' . Simulace obou tlakových zkoušek byla provedena pomocí dvou rozdílných modulů. MF-Digimat, s jehož pomocí byly simulovány průběhy tlakových zkoušek tvrdokovu WC, je modul s rychlou odezvou umožňující získat inženýrské konstanty. Modul FE-Digimat, v němž byly simulovány tlakové zkoušky slitiny Ni-22Al, umožňuje generovat reprezentativní elementární objem struktury. Získané výsledky byly shodné s experimentálně pozorovanou praxí – jak rostoucí hmotnostní podíl kobaltu ve struktuře tvrdokovu WC, tak tvar a orientace dendritů dvoufázové oblasti $\gamma+\gamma'$ ve struktuře slitiny Ni-22Al mají pozitivní vliv na mechanické vlastnosti.

Klíčová slova: software Digimat; karbid wolframu; intermetalická fáze Ni₃Al; směrová krystalizace

The Digimat is a multi-scale modelling software predicting the non-linear behaviour of complex multi-phase materials and structures, such as composites with a polymer, rubber or metal matrix. For the prediction of their thermo-mechanical, thermal and electrical properties, two extra scales are available – MF-Digimat and FE-Digimat. The former uses the Eshelby-based semi-analytical mean-field homogenisation approaches while the latter is the finite element-based homogenisation scale and it enables generation of a realistic representative volume element of a large variety of material microstructures (for example plastics, rubbers, metals or graphite). The MF-Digimat was used for a compression test simulation of the WC hard metal with different content of cobalt. The FE-Digimat was also used for a compression test simulation, but in this case the tested material was a Ni-22Al alloy after casting and directional solidification processes. The case of the WC hard metal represents a structure of a particle composite, in which the WC grains are inclusions included in the cobalt matrix. The structure of the Ni-22Al alloy is the case of the fibre composite, in which the fibres are represented by the dendrites of the $\gamma+\gamma'$ two-phase area and the matrix by the γ' phase. The cast state differs from the directionally solidified one in the shape and orientation of the dendrites. The structure of the Ni-22Al alloy after casting process is full of short dendrites, the orientation of which is random. However, the alloy after directional solidification process consists of coarse dendrites with a fixed orientation. The results of the compression test simulations for both materials have confirmed the same conclusions observed in an experiment. An increasing cobalt weight fraction in the WC hard metal matrix leads to a decrease in the strength properties of the hard metal and the fixed orientation of the dendrites of the $\gamma+\gamma'$ two-phase area supports a homogeneous stress distribution in the matrix and fibres-dendrites in the structure of the Ni-22Al alloy, which improves its strength properties.

Key words: Digimat software; tungsten carbide; Ni₃Al intermetallic compound; directional solidification

Digimat od výrobce e-Xstream engineering [1] je vyspělý mnohomodulový software určený pro modelování materiálů. Tento software urychluje vývoj optimálních kompozitních materiálů a součástí pro dodavatele materiálu a koncové uživatele v oblastech, jako je automobilový a letecký průmysl, elektronika, uživatelské zboží a průmyslová zařízení. Software Digimat užívají projektanti, materiáloví vědci a specialisté ve výrobě kompozitních materiálů k přesné predikci nelineárního mikro-mechanického chování

komplexních mnohofázových kompozitních materiálů a struktur, tvořených kompozity s polymerní, pryžovou nebo kovovou maticí [1, 2].

Nejběžněji užívanými moduly software Digimat jsou MF-Digimat a FE-Digimat. Modul MF-Digimat využívá Eshelbyho poloanalytických postupů tzv. mean-field homogenization [2, 3] a analytického popisu materiálu k tomu, aby vypočetl termomechanické, tepelné nebo elektrické vlastnosti kompozitu jako funkce jeho

mikrostrukturní morfologie, tj. tvaru, orientace, objemového nebo hmotnostního podílu inkluzní fáze.

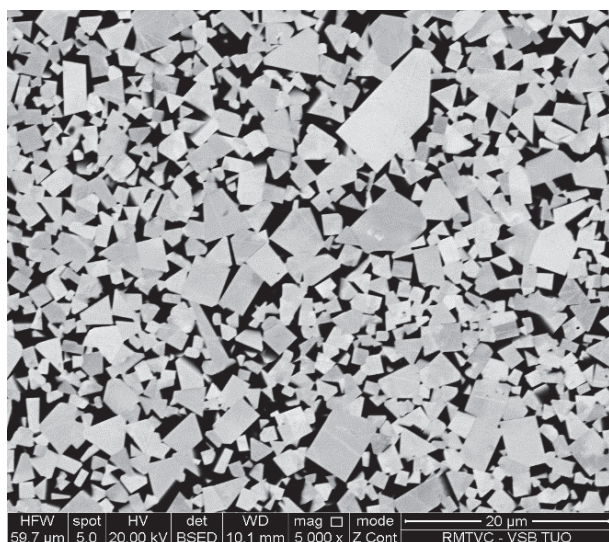
Modul FE-Digimat pracuje na principu homogenizace metodou konečných prvků [2, 4]. Používá se ke generování reprezentativního objemového elementu velkého druhu materiálových mikrostruktur (např. plastů, pryží, kovů, grafitu atd.). Výsledný model může být řešen pomocí analýzy konečných prvků. Modul FE-Digimat má zabudovaný vlastní generátor síťový, výpočetní zařízení i procesor pro zpracování výsledků. Umožňuje však také připojení na software Abaqus/CEA [5], ANSYS Workbench [6] a Marc [7].

1. Experiment

1.1 Simulace v modulu MF-Digimat

Aplikace modulu MF-Digimat byla provedena na příkladu simulace tlakové zkoušky karbidu wolframu WC, jehož vzorky byly připraveny postupy práškové metalurgie. Směsi prášků karbidu wolframu a čistého kobaltu byly smíchány v požadovaném poměru a sintrovány při teplotě přibližně 1400 °C. Takto byly připraveny vzorky obsahující 6, 8, 10 a 12 hm. % Co [8, 9].

Dokumentace mikrostruktury slinutého karbidu WC (provozně zvaného tvrdokovu) pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu QUANTA FEG 450 vybaveného sondou APOLLO X (obr. 1) potvrdila, že kobalt tvoří pojivovou část tvrdokovu, která obklopuje jednotlivá zrna karbidu wolframu. Pro účely simulace v modulu MF-Digimat bylo tedy kobaltové pojivo pokládáno za matici a zrna karbidu wolframu za inkluzní částice, které se vzájemně neprolínaly.

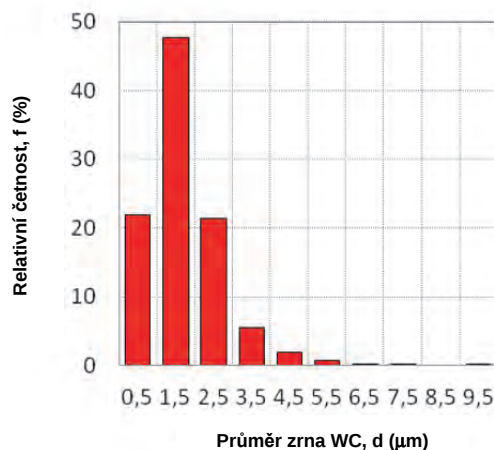


Obr. 1 Mikrostruktura tvrdokovu WC-12Co

Fig. 1 Microstructure of the WC-12Co hard metal

Statistický popis zrn WC byl proveden postupy obrazové analýzy pomocí software ImageJ [10] na fotografiích mikrostruktur jednotlivých vzorků pořízených pomocí elektronového mikroskopu. Obrazová analýza

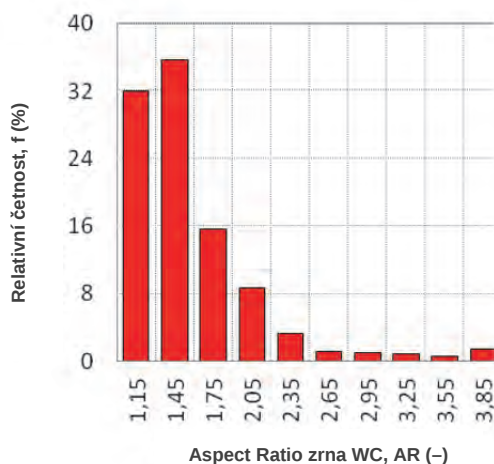
prokázala (obr. 2), že k přípravě vzorků tvrdokovu byl použit prášek WC o jednotné velikosti částic pohybující se v rozsahu od 0,5 do 9,5 μm. Rozdělení průměrné velikosti zrn WC odpovídá logaritmicko-normálnímu průběhu s maximem ve třídě s třídním znakem 1,5 μm, v níž leží 48 % z celkového množství 700 zrn WC, vyskytujících se na ploše 3 052 μm².



Obr. 2 Rozdělení průměrné velikosti zrn WC v připravených vzorcích tvrdokovu

Fig. 2 Distribution of the WC grain size in the prepared samples of the hard metal

Z obr. 1 je patrné, že zrna WC mají obdélníkový průřez. Pro úspěšnou simulaci tlakové zkoušky je nezbytné popsat tvar zrn WC pomocí tvarového faktoru Aspect Ratio. Tento faktor představuje poměr délky a šířky zrna, přičemž obor hodnot tvarového faktoru leží v intervalu od jednotky do nekonečna. Ve studovaném případě tvrdokovu WC se hodnota faktoru Aspect Ratio pro zrna WC mění v intervalu od 1 do 4. Rozdělení tvarového faktoru zrn WC je logaritmicko-normální s maximem ve třídě o hodnotě třídního znaku 1,45. Ze 700 zrn WC má tuto hodnotu tvarového faktoru 36 % zrn WC (obr. 3).

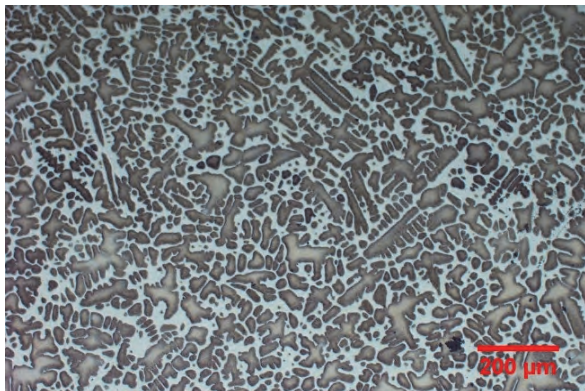


Obr. 3 Rozdělení tvarového faktoru Aspect Ratio zrn WC

Fig. 3 Distribution of the Aspect Ratio shape factor of the WC grains

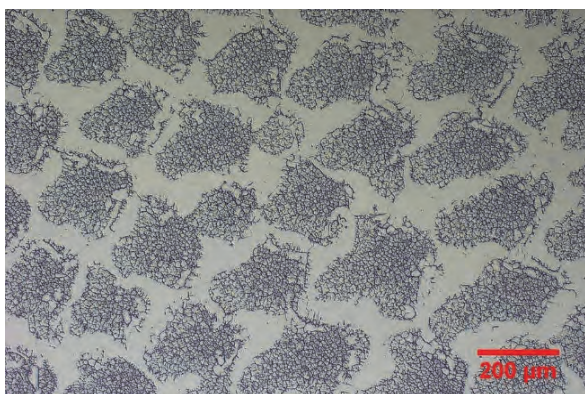
1.2 Simulace v modulu FE-Digimat

Pro simulaci tlakové zkoušky v modulu FE-Digimat byla vybrána slitina Ni-22Al (at. %). Slitina byla připravena vakuovým indukčním tavením základních komponent v argonu. Tavenina byla odlita odstředivě. Odlitek slitiny Ni-22Al se následně podrobil procesu směrové krystalizace při teplotě 1550 °C a rychlosti růstu rozhraní krystal-tavenina 50 mm·h⁻¹ [11, 12].



Obr. 4a Mikrostruktura slitiny Ni-22Al v litém stavu
Fig. 4a Microstructure of the Ni-22Al alloy after casting process

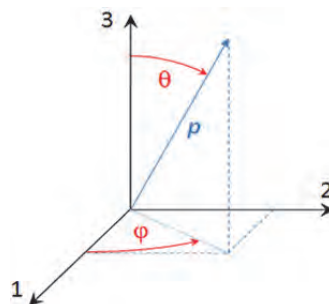
Pro simulaci tlakové zkoušky slitiny Ni-22Al byly vybrány vzorky v litém i směrově krystalizovaném stavu. Příčinu vysvětluje obr. 4a a 4b. Mikrostruktura slitiny Ni-22Al po odlití sestává z drobných zrn fáze γ' [13] o náhodné orientaci, v jejichž centrech leží drobné dendrity tvořené dvoufázovou oblastí $\gamma+\gamma'$ (obr. 4a). V případě mikrostruktury směrově krystalizovaného vzorku jsou zrna fáze γ' hrubá a dendrity dvoufázové oblasti $\gamma+\gamma'$ jsou uspořádány ve směru růstu rozhraní krystal-tavenina (obr. 4b). Tyto struktury jsou tedy příhodné k simulaci kompozitu s vlákny různého tvaru, délky a orientace.



Obr. 4b Mikrostruktura slitiny Ni-22Al ve směrově krystalizovaném stavu
Fig. 4b Microstructure of the Ni-22Al alloy after directional solidification process

Objemový podíl dendritů v litém i směrově krystalizovaném stavu byl shodně 60 %. Dendrity v odlitku slitiny Ni-22Al byly definovány jako krátká vlákna o třech různých hodnotách tvarového faktoru Aspect Ratio.

Většina dendritů (40 %) měla tvarový faktor od 1 do 2 s maximem o hodnotě středního znaku 1,44. Průměrná velikost těchto dendritů činila 25 μm. Druhou skupinu, přibližně 18 %, tvořily dendrity s hodnotou tvarového faktoru Aspect Ratio pohybující se v intervalu od 2 do 3 s maximem o hodnotě středního znaku 2,33. Průměrná velikost dendritů v této skupině činila 33 μm. 2 % zbylých dendritů měla hodnotu tvarového faktoru od 3 do 11 s maximem o hodnotě středního znaku 4,15 a průměrné velikosti 25 μm. Dendrity dvoufázové oblasti $\gamma+\gamma'$ ve vzorku slitiny Ni-22Al po směrové krystalizaci byly pokládány za nekonečně dlouhá vlákna o průměrné šířce 178 μm a pevné orientaci úhlů $\theta = 90^\circ$ a $\phi = 0^\circ$ (obr. 5).

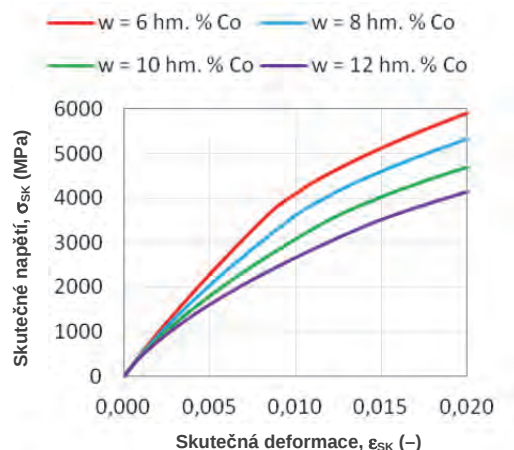


Obr. 5 Orientační tenzor pro simulaci pomocí software Digimat [2]
Fig. 5 Orientation tensor for a simulation in the Digimat software [2]

2. Výsledky

2.1 Simulace v modulu MF-Digimat

Simulace tlakových zkoušek tvrdokovu WC s obsahem Co o koncentracích 6, 8, 10 a 12 hm. % byly provedeny do hodnoty skutečné deformace $\epsilon_{\max} = -0,02$. Hodnoty vstupních parametrů pro předpokládané fáze WC a Co byly přejaty z publikací [8, 9]. Grafické výstupy ze simulací jsou znázorněny na obr. 6. Závěr ze simulací je totožný s experimentálně pozorovanou praxí – s rostoucím hmotnostním podílem kobaltu dochází ke snížení pevnostních charakteristik tvrdokovu WC.



Obr. 6 Výsledky simulací tlakových zkoušek tvrdokovu WC s různými hmotnostními podíly Co
Fig. 6 Results of the compression test simulations of the WC hard metal with different weight fractions of cobalt

Tab. 1 Hodnoty inženýrských konstant tvrdokovu WC s různým hmotnostním podílem Co

Tab. 1 Values of the engineering constants of the WC hard metal with different weight fractions of Co

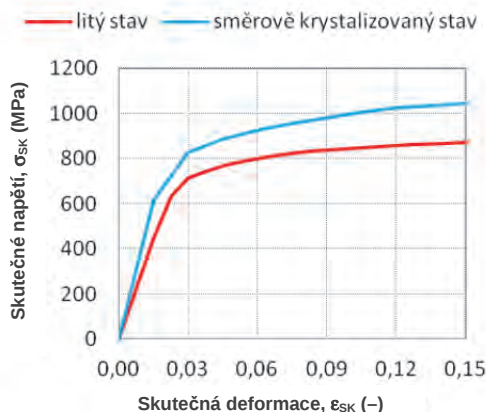
w_{Co} (hm. %)	E (GPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	ν (-)	G (GPa)
6	530	4 024	0,2224	215
8	514	2 920	0,2243	207
10	499	2 191	0,2265	200
12	483	1 766	0,2291	193

Výhodou modulu MF-Digimat je rychlá odezva bez potřeby generování struktury a sítí. Kromě grafického výstupu (obr. 6) umožňuje simulace provedená v tomto modulu vypočítat také hodnoty inženýrských konstant, jako je modul pružnosti v tahu/tlaku E (GPa), smluvní mez kluzu pro 0,2 % deformaci $R_{p0,2}$ (MPa), Poissonovu konstantu ν (-) a modul pružnosti ve smyku G (GPa). Hodnoty těchto konstant jsou uvedeny v tab. 1. S rostoucím hmotnostním podílem kobaltu v matici tvrdokovu WC klesají hodnoty všech zmíněných inženýrských konstant kromě Poissonovy konstanty.

2.2 Simulace v modulu FE-Digimat

Simulace tlakové zkoušky slitiny Ni-22Al po odlití a směrové krystalizaci byla provedena do hodnoty maximální deformace $\epsilon_{max} = -0,15$. Vstupní parametry definující maticí a inkluzní fázi byly přejaty z publikací [14, 15]. Výsledné grafické znázornění závislosti skutečného napětí na skutečné deformaci reprezentuje obr. 7. Podle závěrů simulací nedosahuje odlitek slitiny Ni-22Al takové mechanické pevnosti jako směrově krystalizovaný vzorek. Tento závěr byl potvrzen i experimentálně v publikaci [14].

Na rozdíl od modulu MF-Digimat neumožňuje modul FE-Digimat výpočet inženýrských konstant (kap. 2.1). Hodnoty modulu pružnosti v tahu/tlaku a smluvní meze kluzu při deformaci 0,2 % byly odečteny z obr. 7 a vloženy do tab. 2.



Obr. 7 Výsledky simulací tlakových zkoušek slitiny Ni-22Al v litém a směrově krystalizovaném stavu

Fig. 7 Results of the compression test simulations of the Ni-22Al alloy after casting and directional solidification processes

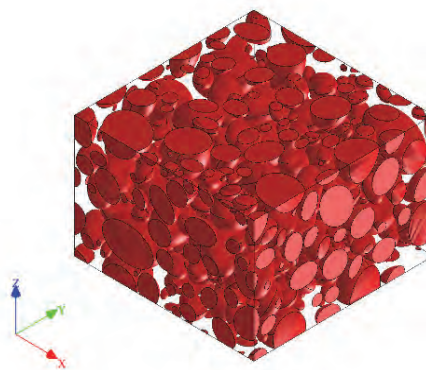
Tab. 2 Hodnoty inženýrských konstant slitiny Ni-22Al v litém a směrově krystalizovaném stavu

Tab. 2 Values of the engineering constants of the Ni-22Al alloy after casting and directional solidification processes

Stav*	Orientace	E (GPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)
LS	nahodilá	29,74	446
SKS	90° – 0°	41,08	616

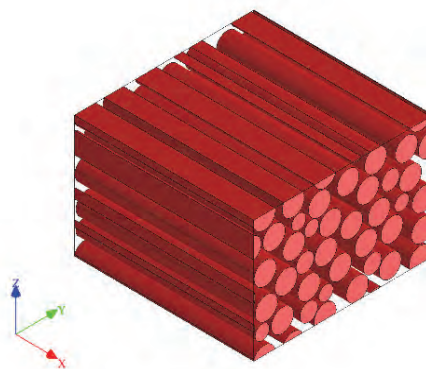
*LS – litý stav, SKS – směrově krystalizovaný stav

Simulace v modulu FE-Digimat umožňuje generovat tzv. reprezentativní elementární objem kompozitu [2, 16], jehož periodickým opakováním lze sestavit jeho mikrostrukturu. Obr. 8a a 8b znázorňují tyto objemy pro slitinu Ni-22Al v litém a směrově krystalizovaném stavu. Oba objemy byly sestaveny na základě statistických údajů popisujících dendrity dvoufázové oblasti $\gamma+\gamma'$, které jsou shrnuty v kap. 1.2.



Obr. 8a Reprezentativní elementární objem mikrostruktury slitiny Ni-22Al po odlití

Fig. 8a Representative elemental volume of the microstructure of the Ni-22Al alloy after casting process

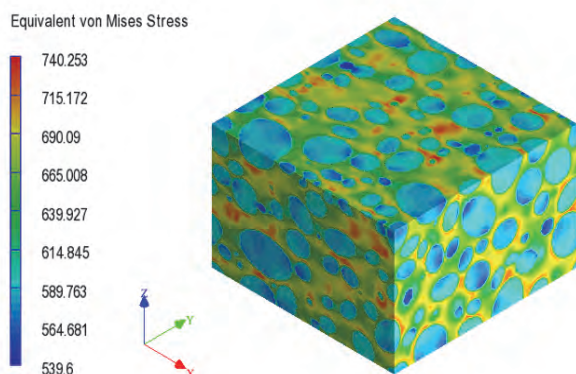


Obr. 8b Reprezentativní elementární objem mikrostruktury slitiny Ni-22Al po směrové krystalizaci

Fig. 8b Representative elemental volume of the microstructure of the Ni-22Al alloy after directional solidification process

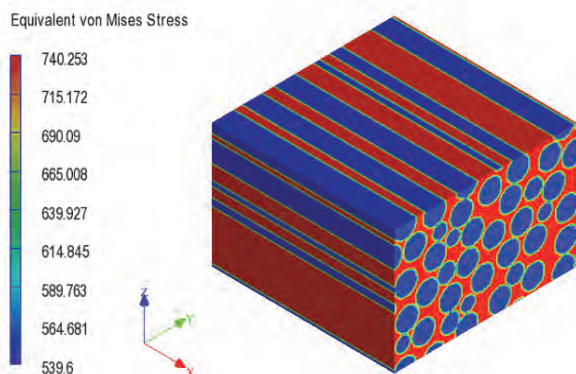
Obr. 9a a 9b srovnávají rozložení Von Misesova napětí na reprezentativním elementárním objemu mikrostruktury slitiny Ni-22Al po odlití a směrové krystalizaci při hodnotě meze kluzu. Z obr. 9a a 9b jasně plyne, jaký vliv má tvar a orientace dendritů dvoufázové oblasti $\gamma+\gamma'$ na rozložení napětí. V případě litého stavu slitiny

Ni-22Al (**obr. 9a**) se matrice slitiny, tvořená čistou fází γ' , deformuje více než dendrity. Nejvíce namáhanými oblastmi jsou přechodové plochy mezi maticí a inkluzemi-dendrity ve směru osy x, která představuje směr působení tlakové síly. V případě směrově krystalizovaného stavu (obr. 9b), kdy jsou vlákna dendritů uložena rovnoběžně se směrem osy x, je rozložení napětí v matici a vláknech rovnoměrné. Stejně jako v případě lité struktury se u směrově krystalizace matrice deformuje více než vlákna.



Obr. 9a Rozložení Von Misesova napětí na reprezentativním elementárním objemu mikrostruktury slitiny Ni-22Al po odlití při mezi kluzu

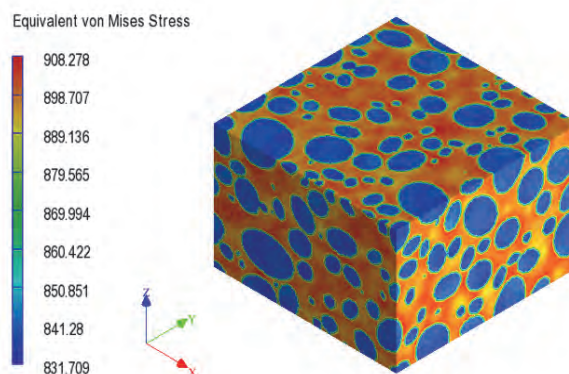
Fig. 9a Von Mises stress distribution on the representative elemental volume of the microstructure of the Ni-22Al alloy after casting process at the yield stress



Obr. 9b Rozložení Von Misesova napětí na reprezentativním elementárním objemu mikrostruktury slitiny Ni-22Al po směrově krystalizaci při mezi kluzu

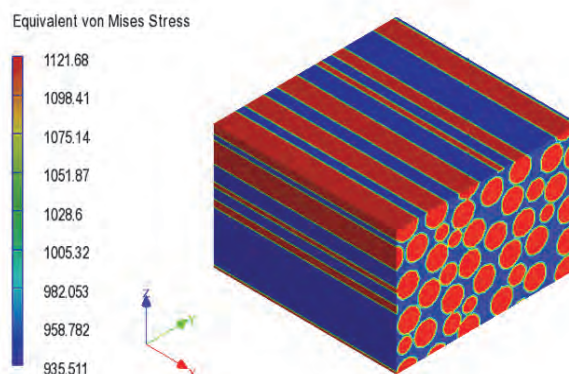
Fig. 9b Von Mises stress distribution on the representative elemental volume of the microstructure of the Ni-22Al alloy after directional solidification process at the yield stress

V průběhu zvyšování plastické deformace ve struktuře odlitku slitiny Ni-22Al dochází k většímu nárůstu Von Misesova napětí v matici slitiny, zatímco dendrity slouží jako zpevňující fáze (obr. 10a). Avšak model směrově krystalizovaného stavu slitiny Ni-22Al prokázal jiný závěr. S rostoucí plastickou deformací je sice rozložení napětí v matici a vláknech stále rovnoměrné v celém jejich objemu, ale vlákna jsou namáhána více než matrice a teoreticky jsou to ona, která se poruší jako první (obr. 10b).



Obr. 10a Rozložení Von Misesova napětí na reprezentativním elementárním objemu mikrostruktury slitiny Ni-22Al po odlití při maximální deformaci -0,15

Fig. 10a Von Mises stress distribution on the representative elemental volume of the microstructure of the Ni-22Al alloy after casting process at the maximal strain of -0.15



Obr. 10b Rozložení Von Misesova napětí na reprezentativním elementárním objemu mikrostruktury slitiny Ni-22Al po směrově krystalizaci při maximální deformaci -0,15

Fig. 10b Von Mises stress distribution on the representative elemental volume of the microstructure of the Ni-22Al alloy after directional solidification process at the maximal strain of -0.15

Závěr

Software Digimat se prokázal jako účinný nástroj umožňující simulovat průběh tlakové zkoušky u kompozitních materiálů, jako jsou tvrdokov WC a slitina Ni-22Al s rozdílnou morfologií mikrostruktury. V případě slinutého karbidu (tvrdokovu) WC byl prokázán pokles pevnostních charakteristik s rostoucím hmotnostním podílem kobaltu v úloze pojiva, držícího jednotlivá zrna WC pohromadě. Tato simulace byla provedena v modulu MF-Digimat, který umožňuje získat výstup důležitých inženýrských konstant, jako jsou moduly pružnosti v tahu a ve smyku a Poissonova konstanta.

Výsledky simulace tlakové zkoušky slitiny Ni-22Al v litém a směrově krystalizovaném stavu prokázaly důležitost tvaru a orientace dendritů dvofázové oblasti $\gamma+\gamma'$. Simulace provedená v modulu FE-Digimat umožnila vykreslit mikrostruktury obou stavů pomocí reprezentativních elementárních objemů, což odhalilo rozdílné chování obou stavů v průběhu jejich plastické

deformace. Do meze kluzu se matrice litého i směrově krystalizovaného stavu slitiny Ni-22Al deformují více, zatímco dendrity – ať nahodile či pevně orientované – slouží jako zpevňující fáze. Avšak po překročení meze kluzu dochází v případě směrově krystalizované slitiny Ni-22Al k obrácení této úlohy. Nakonec se pevná orientace dendritů, simulovaných jako nekonečná vlákna, projeví vyššími hodnotami pevnostních charakteristik než je tomu v případě nahodilé orientace krátkých dendritů v případě litého stavu.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti“ financovaného z Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy a projektu SP 2016/103 „Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

Literatura

- [1] Digimat – The Nonlinear Multi-scale Material and Structure Modeling Platform [on-line], [cit. 2016-11-02]. Dostupný z WWW: <http://www.mscsoftware.com/product/digimat>
- [2] Digimat – Documentation [on-line], [cit. 2016-11-02]. Dostupný z WWW: <http://www.mscsoftware.com/product/digimat>
- [3] DOGHRI, I., et al. A Second-moment Incremental Formulation for the Mean-field Homogenization of Elasto-plastic Composites. *International Journal of Plasticity*, 27 (2011), 352–371.
- [4] YALIN, Y., et al. Stress Transfer Analysis of Unidirectional Composites with Randomly Distributed Fibers Using Finite Element Method. *Composites: Part B*, 69 (2015), 278–285.
- [5] Abaqus/CEA [on-line], [cit. 2016-11-02]. Dostupný z WWW: <http://www.3ds.com/products-services/simulia/products/abaqus/>
- [6] ANSYS Workbench [on-line], [cit. 2016-11-02]. Dostupný z WWW: <http://www.ansys.com/Products/Platform>
- [7] Marc [on-line], [cit. 2016-11-02]. Dostupný z WWW: <http://www.mscsoftware.com/product/marc>
- [8] TEPPERNEGGE, T., et al. High Temperature Mechanical Properties of WC-Co Hard Metals. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 56 (2016), 139–144.
- [9] KLÜNSNER, T., et al. Effect of Microstructure on Fatigue Properties of WC-Co Hard Metals. *Procedia Engineering*, 2, (2010), 2001–2010.
- [10] ImageJ [on-line], [cit. 2016-11-02]. Dostupný z WWW: <https://imagej.nih.gov/ij/>
- [11] POHLUDKA, M., et al. Microstructure and Properties of the Ni-Al-B Alloys after Directional Solidification. *Chemické listy*, 106 (2012) SI3, 511–512.
- [12] MALCHARCZIKOVÁ, J., et al. Microstructure Characteristics of Ni₃Al Based Intermetallic Compounds. *Chemické listy*, 106 (2012) SI3, 474–475.
- [13] Alloy phase diagram database [online], [cit. 2016-11-02]. Dostupný z WWW: <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/>
- [14] MALCHARCZIKOVÁ, J., et al. Deformation Behaviour of Ni₃Al Based Alloys in Compression. In *Metal 2016: 25. Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials*, 25th - 27th 2016, Hotel Voroněž I, Česká republika, EU, s. 1486-1491, ISBN 978-80-87294-67-3.
- [15] POHLUDKA, M., et al. Ni₃Al-B Alloys and their Mechanical Properties at High Temperatures. *Metal 2016: 25. Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials*, 25th - 27th 2016, Hotel Voroněž I, Česká republika, EU, s. 1498-1503, ISBN 978-80-87294-67-3.
- [16] AMIRMALEKI, M., et al. 3D Micromechanical Modelling of Dual Phase Steels Using the Representative Volume Element Method. *Mechanics and Materials*, 101 (2016), 27–39.

VoestAlpine přezkoumává své plány v Mexiku

Börsen-Zeitung

10.11.2016

Šéf představenstva největšího rakouského ocelářského koncernu VoestAlpine Wolfgang Eder nepočítá po volbě Donalda Trumpa se zřícením obchodu v severní Americe. „Doufáme, že se prosadí racionalita a střízlivý úsudek,“ řekl Eder na telefonní konferenci. Nový americký prezident oznámil, že chce nastartovat nový růst v USA, který je dnes oslaben. V tom případě by z toho koncern profitoval. Nezávisle na volbě prezidenta se však zdá, že nově otevíraný závod v Texasu, který bude vyrábět železnou houbu jako předprodukt pro surové železo, bude stát mnohem víc, než se dosud předpokládalo. Náklady nabobtnaly na dobrých 900 milionů €, a tím o více než polovinu víc, než bylo doposud sdělováno, jak píše rakouský deník „Der Standard“ s odvoláním na insidery. Těžbou břidlicového plynu vyvolaný stavební boom v Texasu totiž vyhnal ceny stavebních surovin do výšek. I přes Trumpem oznámená cla na zboží z Mexika vyhlásil finanční šéf VoestAlpine Robert Ottel, že rozhodnutí o plánované investici v Mexiku padne ještě v tomto roce. Ocelářský koncern chce následovat velké automobilové koncerny a v příštích 12 až 18 měsících realizovat v Mexiku projekty pro dodávání autodílů. VoestAlpine ovšem také bojuje se stoupajícími náklady na suroviny jako železnou rudu a koksovatelné uhlí. Proto také koncern z rakouského Linze v první polovině obchodního roku 2016/2017 vydělal méně. Přesto se hodnota akcií zvýšila minulý týden o 3,8 % na 33,75 €. Burzovní hodnota se v průběhu uplynulých pěti let zvýšila téměř dvakrát na 6 miliard €.

Dynamický model tepelnej interakcie tuhého telesa s tekutinou

Model of Dynamic Thermal Interaction between a Solid and a Fluid

doc. Mgr. Ivan Kopal, PhD.^{1,2}; Ing. Marta Harničárová, PhD.¹; doc. Ing. Jan Valíček, Ph.D.^{1,3}; doc. RNDr. Milena Kušnerová, Ph.D.^{1,3}

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut fyziky, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

² Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, Katedra numerických metód a výpočtového modelovania, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika

³ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inžénrství, Regionální materiálové technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Práca je venovaná detailnej analýze procesu chladnutia tuhého telesa v látkovom prostredí tekutiny, ktorá sa od neho zohrieva. Tepelná výmena medzi chladnúcim telesom a okolitou tekutinou je modelovaná prostredníctvom systému sústredenej tepelnej kapacity pre kombinovaný prenos tepla konvekciou a radiáciou, a to s aplikáciou dynamickej termoelektrickej analógie medzi nestacionárnym prenosom tepla a prenosom elektrického náboja v uzavretom elektrickom obvode. Popísaný je algoritmus návrhu a exaktného analytického riešenia tepelných diferenciálnych rovníc pre popis uvažovaného systému sústredenej tepelnej kapacity a detailne je diskutovaná vierohodnosť obdržaného riešenia v tvare teplotných funkcií aproximujúcich časovú históriu teploty chladnúceho telesa a zohrievajúcej sa tekutiny. Nájdene teplotné funkcie predstavujú zobernené analytické riešenie prenosu tepla v systéme sústredenej tepelnej kapacity tuhého telesa v látkovom prostredí okolitej tekutiny, a to ako pre ochladzovanie telesa (ohrev tekutiny), tak aj pre jeho ohrev (ochladzovanie tekutiny).

Kľúčová slova: sústredená tepelná kapacita; termoelektrická analógia; kombinovaný prestup tepla; nestacionárny prenos tepla

The study of heat transfer phenomena in solids and their thermal interaction with the surrounding environment plays an important role in understanding the processes of heat exchange almost in all areas of industrial practice. This study deals with creation of mathematical-physical models based on analytical solution of differential equations of heat conduction in solids under such marginal and initial conditions that must be met by technical design of the real experiment in order to make it possible to identify or predict the thermal properties of studied materials included in these models. Exact solutions of the differential equations of heat conduction are more or less complicated time-independent or time-dependent temperature functions, or stationary or dynamic temperature fields. One of the simplest, but extremely practical and comparatively easily technically feasible heat transfer dynamic model is a lumped capacitance model that neglects spatial changes in the distribution of temperature during the whole process of heat interaction of solids with their surrounding fluid environment. This paper is devoted to a detailed analysis of the cooling process of a solid body in the environment of fluid that is heated by the solid body. The heat exchange between the cooling body and the fluid surrounding it is modelled just by means of a system of lumped heat capacity for combined transfer of heat by convection and radiation, with application of the dynamic thermoelectric heat transfer analogy between non-stationary heat transfer and electric charge transfer in a closed electrical circuit. An algorithm for obtaining the exact analytical solution of the differential heat equations of the system of lumped heat capacity under consideration is described and the reliability of the obtained solution in the form of temperature functions approximating the time-temperature history of the cooling body and the heated fluid is discussed in detail. It has been shown that the found temperature functions represent the generalized analytic solution of the heat transfer problem of the system of lumped heat capacity of the solid body in the environment of the fluid surrounding the system as in the case of cooling the body (heating the fluid), as well as heating the body (cooling the fluid).

Key words: lumped heat capacity; thermo-electrical analogy; combined heat transfer; non-stationary heat transfer

Štúdium teplotransportných javov v tuhých látkach a ich tepelnej interakcie s okolitým prostredím zohráva dôležitú úlohu v poznávaní procesov tepelnej výmeny prakticky vo všetkých oblastiach priemyselnej praxe.

Toto štúdium je podmienené tvorbou matematicko-fyzikálnych modelov na báze analytických, prípadne numerických riešení diferenciálnych rovníc vedenia tepla v tuhých látkach, a to pri takých okrajových

a začiatkových podmienkach, ktoré musia byť dodržané technickým usporiadaním reálneho experimentu umožňujúceho identifikovať, či predpovedať tepelné vlastnosti skúmaných materiálov figurujúce v týchto modeloch [1]. Riešením diferenciálnych rovníc vedenia tepla sú časovo nezávislé, alebo časovo závislé teplotné funkcie, resp. stacionárne alebo dynamické teplotné polia. Jedným z najjednoduchších, no prakticky ľahko technicky realizovateľných dynamických modelov prenosu tepla je model sústredenej tepelnej kapacity [2], ktorý zanedbáva priestorové zmeny v rozložení teploty počas celého procesu tepelnej interakcie tuhých látok s obklopujúcim ich tekutým prostredím. Týmto zanedbaním umožňuje makroskopické procesy viacrozmerného vedenia tepla v tuhých látkach aproximovať riešením priestorovo nezávislého problému. Cieľom tejto štúdie je modelovanie procesov tepelnej výmeny v systémoch sústredenej tepelnej kapacity tuhého telesa a obklopujúcej ho tekutiny s variabilnou teplotou, s aplikáciou analógie medzi nestacionárnym transportom tepla a prenosom elektrického náboja v idealizovanom uzavretom elektrickom obvode [3].

1. Model sústredenej tepelnej kapacity

Diferenciálnu rovnicu prenosu tepla v nepohybujúcom sa homogénnom a izotropnom tuhom telese s konštantnou hustotou ρ , hmotnostnou tepelnou kapacitou c_p a objemom V , chladnúceho bez vnútorných zdrojov tepla a bez kontaktu s inými tuhými telesami v neohraničenom prostredí tekutiny konštantnou teplotou T_∞ a konštantným úhrnným koeficientom kombinovaného prestupu tepla konvekciou a radiáciou h , je možné zapísať ako rovnicu tepelnej bilancie v tvare

$$\rho V c_p \frac{dT(t)}{dt} = -hS[T(t) - T_\infty], \quad (1)$$

kde $T(t)$ je teplota telesa v čase t , S je veľkosť celkového povrchu teplovýmennej plochy medzi telesom a obklopujúcou ho tekutinou a

$$h = h_c + h_r, \quad (2)$$

pričom h_c a h_r predstavujú koeficient konvektívneho a radiačného prestupu tepla v uvedenom poradí. Ak bude teplotný rozdiel $[T(t) - T_\infty]$ v porovnaní s hodnotou T_∞ dostatočne malý, potom pre koeficient radiačného prestupu tepla h_r platí vzťah

$$h_r = 4\varepsilon\sigma T_\infty^3, \quad (3)$$

v ktorom ε predstavuje emisivitu povrchu telesa a σ Stefanovu-Boltzmannovu konštantu [4].

Za predpokladu, že všetky veličiny v tepelnej rovnici (1), s výnimkou $T(t)$, budú konštantnými v priebehu celého procesu tepelnej interakcie telesa s okolím, jej exaktným analytickým riešením pri začiatkovej podmienke $T(t = 0) = T_0$ bude exponenciálna teplotná funkcia v tvare priestorovo homogénneho dynamického

teplotného poľa (modelu tepelnej kapacity sústredenej v súčine $\rho V c_p$) [5]

$$T(t) = T_0 + (T_\infty - T_0)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4)$$

v ktorej

$$\tau = \frac{\rho c_p L}{h} \quad (5)$$

je relaxačný čas chladnúceho telesa, koncentrujúci všetky konštantné fyzikálne parametre skúmaného tepelného systému do jedinej veličiny, zatiaľ čo L je jeho charakteristický rozmer definovaný ako podiel veličín V/S . Model (4) pritom nachádza svoje praktické uplatnenie iba v tom prípade, ak vnútorný, konduktívny tepelný odpor telesa je zanedbateľne malý v porovnaní s vonkajším, úhrnným tepelným odporom tekutiny, teda len pre Biotove čísla s hodnotami

$$Bi = \frac{hL}{\lambda} \ll 1, \quad (6)$$

resp. $Bi < 0,1$ [6]. Na dodržanie tejto podmienky v praktických aplikáciách obvykle postačí, aby tuhé teleso s konštantným koeficientom tepelnej vodivosti λ bolo dostatočne „tepelné tenké“, takže teplotné pole rozložené v jeho objeme je možné v každom jednom časovom okamihu tepelnej interakcie s okolitým prostredím tekutiny aproximovať jeho povrchovou teplotou [7].

Nezávislosť všetkých fyzikálnych veličín, združených v relaxačnom čase a Biotovom čísle, (t.j. tepelných, materiálových aj geometrických) od času predpokladá také teplotné podmienky tepelnej interakcie, pri ktorých v materiáli skúmaného telesa nedochádza k žiadnym fázovým zmenám, prípadne k štrukturálnym transformáciám a nedochádza ani k zmenám úhrnného tepelného odporu obklopujúcej ho tekutiny [8]. Viaceré špeciálne prípady analytického riešenia tepelných rovníc prenosu tepla s dynamickým relaxačným časom sú podrobne popísané napríklad v práci [9].

1.1 Numerické riešenie tepelnej rovnice

Ak koeficient radiačného prestupu tepla z dôvodu príliš vysokého teplotného rozdielu $[T(t) - T_\infty]$ nie je možné dobre aproximovať vzťahom (3), ak teleso disponuje vnútornými zdrojmi tepla, alebo ak je v procese tepelnej interakcie s tekutým okolím v priamom kontakte aj s inými tuhými telesami, tepelná rovnica (1) prejde do nelineárnej nehomogénnej diferenciálnej rovnice prvého rádu, riešenie ktorej je obvykle možné len numerickými metódami [1]. V technickej praxi je stále preferovanou klasická metóda Rungeho-Kutta štvrtého rádu, ktorá vie poskytnúť riešenia s relatívne veľmi malou chybou numerického výpočtu [5]. Numerické metódy riešenia tepelných rovníc nachádzajú svoje široké uplatnenie najmä v prípadoch, kedy vedenie tepla v tuhých telesách nemožno aproximovať idealizovaným modelom sústre-

denej tepelnej kapacity, takže je nevyhnutné uvažovať aj dynamickú priestorovú závislosť rozloženia teplotného poľa v celom objeme tepelne interagujúcich objektov [2]. Numerické metódy tak poskytujú účinný nástroj pre riešenie komplexných viacrozmerných problémov tepelných interakcií najmä v širokej oblasti bežnej priemyselnej praxe.

2. Termoelektrická analógia systému sústredenej tepelnej kapacity

Špecifickým prípadom systému sústredenej tepelnej kapacity je tuhé teleso chladnúce v tekutine, ktorá sa od neho zohrieva. Na analýzu tepelného správania sa takéhoto systému, pre ktorý je charakteristická variabilná teplota prostredia obklopujúceho telesa, je účelné aplikovať dynamickú termoelektrickú analógiu vychádzajúcu z izomorfizmu elektrických a tepelných sústav, resp. z analógie medzi nestacionárnym vedením tepla a prenosom elektrického náboja v idealizovanom uzavretom elektrickom obvode [3]. Praktickú aplikáciu takejto analógie pre popisovaný problém podrobnejšie popisujú nasledujúce kapitoly.

2.1 Matematicko-fyzikálny model

V súlade s dynamickou termoelektrickou analógiou, dynamický proces tepelnej výmeny medzi chladnúcim telesom a zohrievajúcou sa tekutinou je možné modelovať pomocou idealizovaného elektrického RC obvodu s dvoma kapacitormi C_b , C_f a jedným, sériovo pripojeným rezistorom R , v ktorom elektrická kapacita vybijajúceho sa kapacitora

$$C_b = \left(\frac{Q}{U} \right)_b \Leftrightarrow (\rho V c_p)_b \quad (7)$$

predstavuje analógiu sústredenej tepelnej kapacity chladnúceho tuhého telesa, elektrická kapacita nabíjajúceho sa kapacitora

$$C_f = \left(\frac{Q}{U} \right)_f \Leftrightarrow (\rho V c_p)_f \quad (8)$$

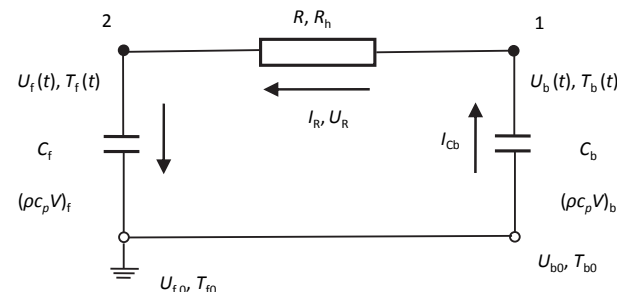
elektrickú analógiu sústredenej tepelnej kapacity zohrievajúcej sa tekutiny a elektrický odpor

$$R_{bf} = \left(\frac{U}{I} \right)_{bf} \Leftrightarrow \frac{1}{hS} \quad (9)$$

elektrickú analógiu úhrnného tepelného odporu okoliťého prostredia tekutiny pri kombinovanom transporte tepla konvekciou a radiáciou [3]. Premenné ρ , V , c_p s príslušnými indexmi (b pre chladnúce teleso, f pre obklopujúcu ho tekutinu a bf pre tepelný systém telesa obklopeného tekutinou) reprezentujú hustotu, objem a hmotnostnú tepelnú kapacitu pri stálom tlaku telesa v uvedenom poradí, Q je elektrický náboj, U je rozdiel potenciálov na príslušnom prvku elektrickej schémy, I je elektrický prúd pretekajúci jej rezistorom, h je

úhrnný koeficient kombinovaného transportu tepla konvekciou a radiáciou v látkovom prostredí tekutiny, zatiaľ čo S je celková teplovýmenná plocha medzi telesom a tekutinou.

Principiálna schéma aplikovanej dynamickej termoelektrickej analógie je uvedená na obr. 1.



Obr. 1 Principiálna schéma aplikovanej dynamickej termoelektrickej analógie medzi nestacionárnym transportom tepla v tuhom telese a prenosom elektrického náboja v idealizovanom uzavretom elektrickom obvode

Fig. 1 Schematic diagram of the applied dynamic thermoelectric analogy between non-stationary heat transfer and electric charge transfer in a closed electrical circuit

Podľa I. Kirchhoffovho zákona [10] sa sumy elektrických prúdov

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU(t)}{dt} \quad \text{a} \quad I = \frac{U}{R} \quad (10)$$

v uzloch 1 a 2 schémy uvedenej na obr. 1 musia rovnať nule, čo prívádza k nasledovným vzťahom:

$$C_b \frac{dU_b(t)}{dt} = - \frac{U_b(t) - U_f(t)}{R} \quad (11)$$

a

$$C_f \frac{dU_f(t)}{dt} = \frac{U_b(t) - U_f(t)}{R}, \quad (12)$$

v ktorých $(U_b - U_f)$ predstavuje elektrické napätie, resp. rozdiel potenciálov U_b a U_f na príslušných kapacitoroch C_b a C_f reprezentujúcich elektrické analógie okamžitej teploty telesa T_b a tekutiny T_f , zatiaľ čo t je premenná času. Elektrické prúdy, ktoré vstupujú do jednotlivých uzlov schémy sú kladné, kým prúdy z uzlov vystupujúce sú podľa konvencie záporné. Vzťah medzi elektrickým prúdom a napätím je zároveň kladný, ak prúd vstupuje do kladného pólu kapacitora, zatiaľ čo v opačnom prípade je tento vzťah záporný [10].

Po prechode od idealizovaného elektrického RC obvodu k popisovanému tepelnému systému dostávame sústavu diferenciálnych rovníc

$$T_b(t) = T_f(t) + \tau_f T_f'(t) \quad (13)$$

a

$$T_f(t) = T_b(t) + \tau_b T_b'(t), \quad (14)$$

v ktorej T_b , T_f , τ_b a τ_f reprezentujú okamžité teploty a relaxačné časy telesa (index b) a obklopujúcej ho tekutiny (index f) v uvedenom poradí. Čiarkami v hornom indexe príslušných premenných sú označené ich prvé derivácie podľa času. Smer elektrického prúdu v obvode uvedenom na obr. 1 bol zvolený tak, aby reprezentoval analógiu tepelného toku, ktorý v súlade s II. zákonom termodynamiky smeruje od teplejšieho miesta tepelného systému k miestu chladnejšiemu [11].

Za predpokladu, že relaxačné časy

$$\tau_b = RC_b = \frac{(\rho c_p L)_b}{h} \quad (15)$$

a

$$\tau_f = RC_f = \frac{(\rho c_p L)_f}{h}, \quad (16)$$

sú konštantné veličiny nezávislé od času, resp. od teploty, prederivovaním (14) podľa času dostávame výraz

$$T_f'(t) = T_b'(t) + \tau_b T_b''(t), \quad (17)$$

ktorý po dosadení do (13) s využitím (14) dáva diferenciálnu rovnicu

$$\tau_b \tau_f T_b''(t) + (\tau_b + \tau_f) T_b'(t) = 0, \quad (18)$$

resp. dynamicкую tepelnú rovnicu modelujúcu chladnutie tuhého telesa v látkovom prostredí tekutiny, ktorá sa od neho v procese ich vzájomnej tepelnej interakcie zohrieva.

2.2 Analytické riešenie dynamickej tepelnej rovnice

Dynamická tepelná rovnica (18), po substitúciách

$$D = \tau_b \tau_f \quad \text{a} \quad F = \tau_b + \tau_f, \quad (19)$$

prechádza do lineárnej diferenciálnej rovnice druhého poriadku s konštantnými koeficientmi F a D v tvare [12]

$$T_b''(t) + \frac{F}{D} T_b'(t) = 0. \quad (20)$$

Jej exaktné analytické riešenie je možné nájsť napríklad metódou superpozície systému fundamentálnych riešení získaných prostredníctvom koreňov charakteristickej algebrickej rovnice, v danom prípade pomocou koreňov kvadratickej rovnice

$$r^2 + \frac{F}{D} r = 0, \quad (21)$$

prislúchajúcej k diferenciálnej rovnici (20) [13], ktorými sú

$$r_1 = 0 \quad \text{a} \quad r_2 = -\frac{F}{D}. \quad (22)$$

Všeobecné riešenie diferenciálnej rovnice (20) potom predstavuje superpozícia systému fundamentálnych riešení v tvare teplotnej funkcie

$$T_b(t) = K_1 + K_2 \exp\left(-\frac{F}{D} t\right). \quad (23)$$

Integračné konštanty K_1 a K_2 sa hľadajú zo vzťahu (23) v čase $t = 0$, ktorý poskytne konštantu

$$K_1 = T_b(0) - K_2 \quad (24)$$

a z jeho derivácie v čase $t = 0$, ktorá dáva konštantu

$$K_2 = -\frac{D}{F} T_b'(0). \quad (25)$$

Dosadením integračných konštant K_1 a K_2 do všeobecného riešenia (23) dostávame rovnicu

$$T_b(t) = T_b(0) + \frac{D}{F} T_b'(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{F}{D} t\right)\right], \quad (26)$$

v ktorej

$$T_b'(0) = -\frac{T_b(0) - T_f(0)}{\tau_b}, \quad (27)$$

ako to vyplýva zo vzťahu (14).

Substitúcie (19) a (27) do (26) po jednoduchých úpravách privádzajú k partikulárnemu riešeniu tepelnej rovnice (18) v tvare teplotnej funkcie

$$T_b(t) = T_b(0) - \frac{\tau_f}{\tau_b + \tau_f} [T_b(0) - T_f(0)] \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_b + \tau_f}{\tau_b \tau_f} t\right)\right] \quad (28)$$

popisujúcej časovú históriu okamžitej teploty tuhého telesa chladnúceho v okolitom prostredí tekutiny, ktorá sa od neho zohrieva.

Aplikácia rovnakého algoritmu umožňuje získať exaktné analytické riešenie sústavy diferenciálnych rovníc (13) a (14) aj pre premennú $T_f(t)$, a to v tvare teplotnej funkcie

$$T_f(t) = T_f(0) + \frac{\tau_b}{\tau_b + \tau_f} [T_b(0) - T_f(0)] \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_b + \tau_f}{\tau_b \tau_f} t\right)\right] \quad (29)$$

popisujúcej časovú históriu okamžitej teploty tekutiny, ktorá sa od telesa v nej chladnúceho zohrieva.

Diskusia analytického riešenia

Teplotné funkcie (28) a (29) v limitných prípadoch pre časy $t \rightarrow 0$ nadobúdajú hodnoty $T_b(0)$ a $T_f(0)$, čo zodpovedá začiatočným teplotám telesa a tekutiny v uvedenom poradí, zatiaľ čo v časoch $t \rightarrow \infty$ majú hodnoty

$$T_b(t \rightarrow \infty) = T_b(0) - \frac{\tau_f}{\tau_b + \tau_f} [T_b(0) - T_f(0)] \quad (30)$$

a

$$T_f(t \rightarrow \infty) = T_f(0) + \frac{\tau_b}{\tau_b + \tau_f} [T_b(0) - T_f(0)] \quad (31)$$

závislé od pomeru relaxačných časov τ_b a τ_f . Čím vyššia je hodnota τ_f v porovnaní s hodnotou τ_b , tým výraznejší je vplyv teplotného rozdielu $[T_b(0) - T_f(0)]$ na priebeh funkcií $T_b(t)$ a $T_f(t)$; s rastúcim τ_f sa tekutina ohrieva menej a pomalšie, zatiaľ čo teleso v nej ochladne na nižšiu teplotu a rýchlejšie.

Za predpokladu, že

$$\tau_f \gg \tau_b, \quad (32)$$

teda v prípade, že sa tekutina v priebehu procesu chladnutia telesa v nej od telesa prakticky nezohreje,

$$\frac{\tau_f}{\tau_b + \tau_f} \cong 1 \quad (33)$$

a

$$\exp\left(-\frac{\tau_b + \tau_f}{\tau_b \tau_f}\right) = \exp\left(-\frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_b}\right) \cong \exp\left(-\frac{1}{\tau_b}\right), \quad (34)$$

teplotná funkcia (28) prejde do tvaru

$$T_b(t) = T_b(0) - [T_b(0) - T_f(0)] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_b}\right)\right], \quad (35)$$

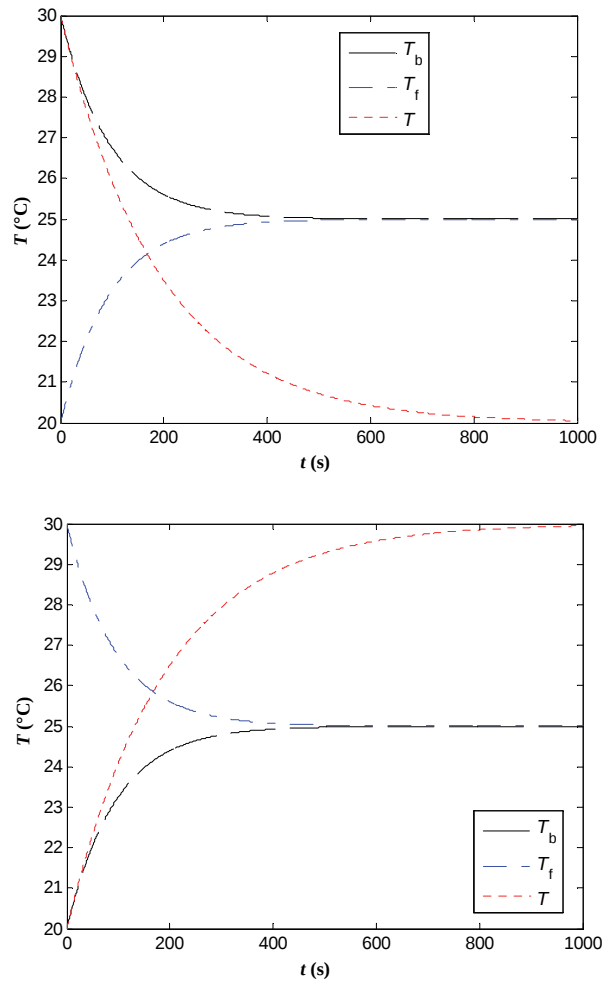
ktorý po elementárnej úprave a substitúciách

$$T_b(t) = T(t), \quad T_b(0) = T_0, \quad T_f(0) = T_\infty \quad \text{a} \quad \tau_b = \tau, \quad (36)$$

nadobudne tvar teplotnej funkcie modelu sústredenej tepelnej kapacity tuhého telesa chladnúceho s konštantným relaxačným časom τ , začiatočnou teplotou T_0 a konštantnou teplotou okolitého prostredia T_∞ , reprezentovanej dynamickým teplotným poľom (4).

V prípade, že začiatočná teplota telesa bude nižšia ako začiatočná teplota obklopujúcej ho tekutiny, bude sa táto od telesa počas procesu tepelnej výmeny ochladzovať, zatiaľ čo teleso sa bude od tekutiny zohrievať. Zmena smeru prúdu v schéme termoelektrickej analógie (obr. 1), korešpondujúca so zmenou smeru tepelného toku (tak, aby vyhovoval II. zákonu termodynamiky) však privádza k rovnakej sústave diferenciálnych rovníc (13) a (14), a teda aj k jej rovnakému analytickému riešeniu v tvare teplotných funkcií (28) a (29).

Simulované teplotné funkcie chladnúceho telesa a zohrievajúcej sa tekutiny (hore) a tekutiny, ktorá pri ohreve telesa od neho chladne (dolu), v porovnaní s teplotnou funkciou $T(t)$ chladnúceho, resp. zohrievajúceho sa telesa v tekutine s konštantnou teplotou pre rovnaké relaxačné časy $\tau_b = \tau_f$, sú uvedené na obr. 2. Simulácia bola realizovaná v programovom prostredí pre inžinierske výpočty, matematické modelovanie a simulácie Matlab®.



Obr. 2 Simulované teplotné funkcie chladnúceho telesa a zohrievajúcej sa tekutiny (hore) a tekutiny, ktorá pri ohreve telesa v nej chladne (dolu) pre rovnaké relaxačné časy telesa a tekutiny

Fig. 2 Simulated temperature function of the cooling body (above) and the heated fluid (down) for the same relaxation times of solids and liquids

Záver

V prezentovanej práci je popísaný algoritmus odvodovania dynamických matematicko-fyzikálnych modelov tepelnej výmeny tuhého telesa a okolitého prostredia tekutiny s variabilnou teplotou, ktorá je determinovaná ich vzájomnými tepelnými interakciami v simultánne bežiacich procesoch ochladzovania a ohrevu. Tepelná výmena medzi telesom a tekutinou je modelovaná prostredníctvom diferenciálnych tepelných rovníc systému sústredenej tepelnej kapacity pre kombinovaný prenos tepla konvekciou a radiáciou s aplikáciou termoelektrickej analógie medzi nestacionárnym prenosom tepla a prenosom elektrického náboja v uzavretom idealizovanom elektrickom obvode. Podrobná analýza obdržaného riešenia tepelných rovníc v tvare teplotných funkcií aproximujúcich časovú históriu teploty telesa a tekutiny preukázala, že odvodené teplotné funkcie predstavujú zovšeobecnené analytické riešenie teplottransportného

problému systému sústredenej tepelnej kapacity tuhého telesa v látkovom prostredí obklopujúcej ho tekutiny ako pre chladnutie telesa (ohrev tekutiny), tak i pre jeho ohrev (ochladzovanie tekutiny). Prostredníctvom relaxačných časov tuhého telesa a tekutiny, ktoré v týchto modeloch figurujú, je možné identifikovať, ako aj prediktovať ich tepelné vlastnosti reprezentované úhrnným tepelným odporom pri kombinovanom prestupe tepla konvekciou a radiáciou a hmotnostnou tepelnou kapacitou pri konštantnom tlaku. V prípade, že nie je splnená podmienka malého Biotovho čísla (6), model sústredenej tepelnej kapacity nie je dostatočne vierohodným matematicko-fyzikálnym modelom reálneho procesu tepelných interakcií tuhého telesa s jeho tekutým okolím, ktoré je nevyhnutné modelovať prostredníctvom Fourierovej, resp. Fourier-Kirchhoffovej rovnice nestacionárneho tepla [4] a jej riešenie obvykle hľadať numerickými metódami [2].

Pod'akovanie

Autori ďakujú slovenskej grantovej agentúre KEGA za finančnú podporu pri riešení projektu KEGA 005 TNuAD-4/2016, ďalej projektom RMTVC No. LO1203 a SGS SP2016/94, v rámci ktorých uvedený príspevok vznikol.

Literatúra

- [1] LIENHARD, J. H. IV., LIENHARD, J. H. V. *A Heat Transfer Textbook*. Cambridge: Phlogiston Press, 2004.
- [2] WENDLI, M. C. *Fundamentals of Heat Transfer Theory and Applications*. Washington: Department of Mechanical Engineering and School of Medicine, Saint Louis University, 2005.
- [3] O'SULLIVAN, C. T. Newton's Law of Cooling - A Critical Assessment. *Amer. J. Phys.*, 58 (1990) 10, 956-960.
- [4] HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER J. *Fundamentals of Physics*. New York: Wiley, 2005.
- [5] PLAWSKY, J. L. *Transport Phenomena Fundamentals*. London: CRC Press, 2001.
- [6] WENDLI, M. C. *Fundamentals of Heat Transfer Theory and Applications*. Washington: Department of Mechanical Engineering and School of Medicine, Saint Louis University, 2005.
- [7] *Ashare Handbook 2001 Fundamentals*. Atlanta: ASHARE, 2001.
- [8] ATKINSON, A. C., DONEV, A. N. *Optimum Experimental Designs*. Oxford: Oxford Science Publications, 1992.
- [9] JUODVALKIS, J., BLAŽEVIČIUS, E., VIPARTAS, R. A. Methods of unstable heat transfer calculations and experimental verification. *Energetika*, 2 (2004) 33-39.
- [10] MALDAGUE, X. *Theory and Practice of Infrared Technology for Non Destructive Testing*. New York: Wiley, 2001.
- [11] JANNA, W.S. *Heat transfer laboratory*. Memphis: Department of Mechanical Engineering, University of Memphis, 2006.
- [12] DEMETRIAN, M. *Aplikovaná matematika*. Bratislava: FMFI UK, 2007.
- [13] MATEJIDES, M. *Aplikovaná matematika*. Zvolen: MAT-CENTRUM, 2005.

Ocel: jemné pozitívni signály na trhu, ohrožení z Bruselu

Westdeutsche Allgemeine

08.11.2016

Hospodářské sdružení Ocel (WV Stahl) vidí ocelářskou branži aktuálně na rozcestí. Konjunktura je na cestě ke zlepšení, dobrá nálada ale v odvětví nepanuje. Podnikům dělají největší starosti projednávaná pravidla obchodu s emisními právy a obchodní politika EU. „Přicházejí politická rozhodnutí, která nastaví výhybky pro budoucnost ocelářského průmyslu v Německu a v Evropě,“ vysvětluje Hans Jürgen Kerkhoff, prezident hospodářského sdružení WV Stahl. „Jemné pozitivní signály pro ocelářskou konjunkturu nemění nic na nutnosti, aby politika v Bruselu a v Berlíně vytvořila správný rámec pro budoucnost“. Pro rok 2016 WV Stahl očekává celkově vyrobené množství surové oceli ve výši 42,5 mil.tun, což je lehký pokles proti loňskému roku, kdy bylo vyrobeno celkem 42,7 mil. tun.

Konjunktura množství vyrobené oceli se stabilizovala

Stahl Aktuell

16.11.2016

Aktuálně vysoká volatilita na surovinových trzích zatěžuje i ocelářskou konjunkturu. Konjunkturální základní tendence je ale vzhledem k trvajícím stabilnímu vývoji u zpracovatelů oceli, jakož i k nízkému stavu zásob u obchodníků a zpracovatelů lehce stoupající. Zotavení je ale podle WV Stahl překrýváno trvajícím strukturálním krizí ve světovém ocelářském průmyslu a nevyřešené importní krizi na evropském ocelářském trhu. V průběhu roku 2016 se množství konjunktura v Německu stabilizovala: v letním čtvrtletí se příchod zakázek u válcované oceli zvýšil o 2 %. Ve srovnání se stejným obdobím loňského roku to bylo třetí zvýšení po sobě. Impulzy přicházely jak z domácího trhu, tak ze zahraničí. Stav zakázek překročil s 6,7 mil. tun v září hodnotu loňského roku o čtvrtinu.

Recenzované výzkumné články

Programové teplotně-časové zpracování Cr-Mo nástrojové oceli

Programme Thermo-time Processing Technology of the Cr-Mo Tool Steel

doc. Ing. Petr Jonšta, Ph.D.¹; Ing. Zdeněk Carbol¹; Ing. Michal Sušovský¹; Ing. Jan Melecký, CSc.²;
doc. Ing. Karel Gryc, Ph.D.^{3,4}; doc. Ing. Markéta Tkadlečková, Ph.D.^{3,4}; doc. Ing. Ladislav Socha, Ph.D.^{3,4};
prof. Ing. Karel Michalek, CSc.^{3,4}

¹ VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s., Ruská 2887/101, Vítkovice, 703 00 Ostrava, Česká republika

² 1. Máje 33, 743 01 Bílovec, Česká republika

³ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra metalurgie a slévárenství, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

⁴ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Požadavky na výši teplot při výrobě oceli v elektrické obloukové peci a při mimopecním zpracování závisí zejména na chemickém složení vyráběné oceli, tj. především na obsahu uhlíku a typu a obsahu legujících prvků a rovněž na technologii výroby. Stav tekuté oceli je během výroby a před odléváním daleko od rovnovážného stavu, což se často projeví na rozdílných vlastnostech odlité oceli, přestože chemické složení je srovnatelné. Jedním z nejdůležitějších a efektivních způsobů ovlivňujících vlastnosti taveniny je časová výdrž při vysoké teplotě, tzv. programové teplotně-časové zpracování (PTVO). Předložený příspěvek se zabývá optimalizací technologie výroby a mimopecního zpracování pomocí PTVO u nástrojové Cr-Mo oceli v elektroocelárně společnosti VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s. Pozornost byla zaměřena zejména na teplotní a struskový řád zkušební tavby.

Klíčová slova: Cr-Mo nástrojová ocel; programové teplotně-časové zpracování; rafinační strusky; teplotní režim

The requirements to the temperature height during steel production in the electric arc furnace and during secondary metallurgy processing depend mainly on the chemical composition of the produced steel, i.e. primarily on the volume of carbon and the type and volume of the alloying elements, and also on the production technology. During the production and before casting, the liquid steel is far from a steady state, which often shows in different quality of the cast steel, even though the chemical composition is comparable. One of the most important and effective ways of influencing the melt is the time of endurance at high temperature, the so-called programme thermo-time processing (PTVO), which leads to stabilisation of the melt quality, when e.g. steel viscosity increases most often, and under the same conditions of solidification it causes stabilisation of certain mechanical properties of the solid metal, such as yield strength, ductility, resistance to various degradable mechanisms etc. In the case that connection between melt quality and mechanical properties of the crystallising metal does not show, it does not mean that in that particular case the melt structure does not have any influence on the solid metal. The most probable cause of the observed correlation, which connects the properties of liquid and solid metals, is an imbalance of the melt before crystallisation. For the full security of the process of the equiponderant processes, it is necessary to reach sufficient time of endurance during the required high temperature, therefore the degree of their accomplishment at the moment of the crystallisation of the metal melt can differ. The submitted paper deals with the optimisation of the production technology and secondary metallurgy processing with the use of the PTVO for the tool Cr-Mo steel in the electric steelworks of VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s. The focus was aimed mainly on the temperature and slag system of the testing heat.

Key words: Cr-Mo tool steel; programme thermo-time processing technology; refining slags; temperature regime

Požadavky na výši teplot při výrobě oceli v elektrické obloukové peci (EOP) a při mimopecním zpracování závisí zejména na chemickém složení vyráběné oceli, tj. především na obsahu uhlíku a typu a obsahu legujících prvků. Problematikou výroby tekuté oceli se podobně zabýval Baum a kol. [1], kteří uvádějí, že

vlastnosti kovové taveniny rovněž závisí na technologii výroby a mimopecního zpracování, což také souvisí s obsahem kyslíku.

V celé řadě výzkumných prací [2-6] bylo prezentováno, že stav tekuté oceli během výroby a před odléváním je

daleko od rovnovážného stavu. Tato skutečnost se často projeví na rozdílných vlastnostech odlité oceli, přestože má srovnatelné chemické složení. Tuto nestabilitu vlastností a struktury oceli lze odstranit časovou výdrží na vysokých teplotách nad teplotou likvidu. Jak ukázaly výzkumy [7, 8], vlastnosti a struktura oceli těsně nad teplotou likvidu se mění pouze nepatrně, což se následně projevuje v jejich nestabilitě.

Jedním z nejdůležitějších a efektivních způsobů ovlivňujících taveninu je časová výdrž při vysoké teplotě, která vede ke stabilizaci vlastností taveniny, kdy např. viskozita oceli nejčastěji vzrůstá a při stejných podmínkách tuhnutí způsobuje stabilizaci některých mechanických charakteristik pevného kovu, jakou je např. mez kluzu, relativní prodloužení, odolnost vůči kavitaci aj.

Obecně je známo, že vztah mezi relativním prodloužením u pevných vzorků a relativní viskozitou je dán převážně chemickým složením vyráběné oceli. Toto tvrzení však nelze jednoznačně absolutizovat. V případě, že se spojitost mezi vlastnostmi tavenin a mechanickými charakteristikami krystalizujícího kovu neprojevuje, ještě neznamená, že v daném případě struktura taveniny nemá na vlastnosti pevného kovu žádný vliv. Nejpravděpodobnější příčinou sledovaných korelací, které spojují vlastnosti tekutých a pevných kovů je nerovnováha taveniny před krystalizací. Pro plné zajištění průběhu rovnovážných procesů je zapotřebí dostatečná doba na požadované vysoké teplotě, a proto stupeň jejich dovršení v okamžiku krystalizace kovové taveniny se může lišit.

Zdokonalením teplotního režimu výroby oceli se zabývali autoři [9]. Základem pro upřesnění teplotních režimů sloužily výsledky zkoumání teplotních závislostí viskozity, hustoty, povrchového napětí a dalších vlastností vzorků u jednotlivých hodnocených značek oceli. Výzkum vlastností roztavených vzorků ocelí ukazuje, že intenzita a stupeň ukončení strukturálních změn v tavenině nezávisí pouze na teplotě ohřevu, ale také na době výdrže na této teplotě. Pro úplný průběh všech procesů v tavenině je zapotřebí stanovit optimální spojení teploty ohřevu a časové výdrže na této teplotě. Obecně platí, že čím nižší je teplota taveniny, tím delší musí být doba výdrže. Upřesnění a optimalizace technologie výroby a mimopecního zpracování oceli na tomto základě dostal název – *programové teplotně-časové zpracování (PTVO)*.

K technologii PTVO je možno přejít se stanovenými postupy celého procesu výroby dané značky oceli ze známých vsázkových materiálů. Komplex opatření je založen na detailním rozboru teplotních závislostí strukturálních a rychle reagujících vlastností roztavené oceli a zjištění charakteristických teplot u dané taveniny, jako jsou teploty počátku hystereze, teploty anomální změny vlastností a kritické teploty, kdy ohřev nad tuto teplotu vede ke vzniku hystereze viskozity. Kromě toho PTVO předpokládá prostudování vlivu doby izotermické výdrže při různých teplotách na

vlastnosti taveniny před krystalizací a charakteristiky tuhnutí kovu. Průmyslová realizace PTVO vyžaduje podrobný rozbor celého technologického procesu a zavedení nezbytných opatření. Při zachování dřívějšího pořadí pracovních operací může např. při současném zvýšení teplot ohřevu oceli v jednotlivých periodách vést ke zvětšení propalů dezoxidačních a legujících přísad a ke ztížení podmínek dosažení úzkého rozmezí chemického složení apod.

1. Charakteristika experimentu

V rámci provozní zkoušky byla v elektroocelárně VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s. (VHM) vyrobena tavba Cr-Mo nástrojové oceli, která byla prováděna technologií PTVO. Současně byly provedeny propočty chladícího ocelového odpadu pro zajištění rychlého zchlazení přehřáté ocelové lázně v lici pánvi. Tavební analýza Cr-Mo nástrojové oceli je uvedena v tab. 1. Při výrobě zkušební tavby byla zvýšená pozornost věnována teplotnímu a struskovému řádu.

Tab. 1 Tavební analýza Cr-Mo nástrojové oceli (hm. %, *ppm)

Tab. 1 Heat analysis of the Cr-Mo tool steel (wt. %, *ppm)

C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni
0,37	0,38	0,91	0,027	0,001	0,09	0,21
Cr	Mo	V	Al	N	Sn	Hy*
4,99	1,16	0,43	0,022	0,008	0,007	1,07

1.1 Chemické složení rafinačních strusek

Vzorky strusky byly odebrány v průběhu celé fáze výroby, od poslední fáze tavení a úpravy chemického složení v EOP (před odpichem) až po odjezd tavby z VD na odlévání.

Zvláštní pozornost byla zaměřena na posouzení chemického složení a vizuální vzhled rafinačních strusek na pánvové peci (LF) – od příjezdu na LF, přes vzhled strusek, které byly odebrány při přehřátí ocelové lázně, až po ukončení přehřátí (obr. 1 – 5). Chemické složení odebraných strusek prezentuje tab. 2 – 5.



Obr. 1 Vzhled strusky při příjezdu na LF – 1. zkouška

Fig. 1 Appearance of the slag at its arrival to the LF – 1st test

Tab. 2 Chemické složení strusky při příjezdu LF – 1. zkouška (hm. %)
Tab. 2 Chemical composition of slag in LF – 1st test (wt. %)

CaO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
45,27	22,78	1,44	0,84	14,36
SiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	TiO ₂
13,18	0,85	0,04	0,1043	0,14

Chemická analýza (tab. 2) ukazuje, že struska odebraná při příjezdu na pánvovou pec byla již poměrně dobře dezaktivována během odpichu oceli z EOP do lící pánve, o čemž svědčí nízké obsahy lehce redukovatelných oxidů (FeO, MnO, Cr₂O₃, P₂O₅, TiO₂). Poměrně vysoký byl obsah MgO, což se projevilo větším zahuštěním strusky. Průměrná bazicita (CaO/SiO₂) této strusky měla hodnotu 3,435. Průměrný poměr CaO/Al₂O₃ činil 1,987, z čehož vyplývá, že tyto strusky měly nižší teplotu likvidu, a došlo tedy k rychlé tvorbě rafinační strusky a následně k rychlému odsíření oceli.



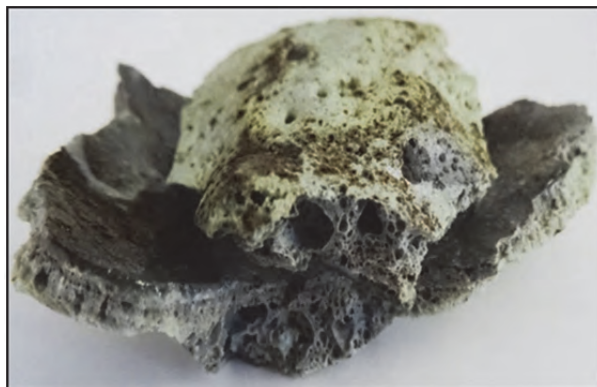
Obr. 2 Vzhled strusky před výdrží na LF – 2. zkouška
Fig. 2 Appearance of the slag before thermal endurance in the LF – 2nd test

Tab. 3 Chemické složení strusky před teplotní výdrží na LF (hm. %)
– 2. zkouška

Tab. 3 Chemical composition of the slag before thermal endurance in the LF (wt. %) – 2nd test

CaO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
50,06	19,75	0,21	0,08	12,01
SiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	TiO ₂
16,43	0,09	0,04	0,1657	0,14

Jak vyplývá z analýzy strusky před výdrží na LF (tab. 3), jednalo se o velice dobře dezaktivovanou strusku, tzn. obsahy lehce redukovatelných oxidů byly velmi nízké. Vysoký obsah MgO měl jednak za následek větší zahušťování strusky a jednak rovněž příznivý vliv na životnost vyzdívky lící pánve. Průměrná bazicita činila 3,047. Průměrný poměr CaO/Al₂O₃ činil 2,535, což svědčí o tom, že tyto strusky měly vyšší teplotu likvidu.



Obr. 3 Vzhled strusky na LF před přidáním chladicího šrotu – 3. zkouška

Fig. 3 Appearance of the slag in the LF before adding cooling scrap – 3rd test

Tab. 4 Chemické složení strusky na LF před přidáním chladicího šrotu – 3. zkouška, (hm. %)

Tab. 4 Chemical composition of the slag in the LF before adding the cooling scrap – 3rd test, (wt. %)

CaO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
48,87	20,15	0,45	0,05	12,13
SiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	TiO ₂
16,88	0,08	0,04	0,1718	0,17

O velmi dobré dezaktivaci strusky na LF před přidáním chladicího šrotu svědčí nízké obsahy lehce redukovatelných oxidů FeO, MnO, Cr₂O₃, P₂O₅, TiO₂ (tab. 4). Průměrná bazicita strusky byla 2,895. Strusky vykazovaly vyšší teplotu likvidu (CaO/Al₂O₃ = 2,425).



Obr. 4 Struska na LF – 4. zkouška – po přidání chladicího šrotu a po dolegování, dezaktivaci strusky drceným Al a po přidání vápna u oceli

Fig. 4 Slag in the LF – 4th test – after adding cooling scrap and after finishing alloying, deactivation of the slag with crushed Al and after adding lime to the steel

Tab. 5 Chemické složení strusky na LF – 4. zkouška – po přidání chladicího šrotu a dolegování, dezaktivaci strusky drceným Al a po přidání vápna u oceli (hm. %)

Tab. 5 Chemical composition of the slag in the LF – 4th test – after adding cooling scrap and finishing alloying, deactivation of the slag with crushed Al and after adding lime to the steel (wt. %)

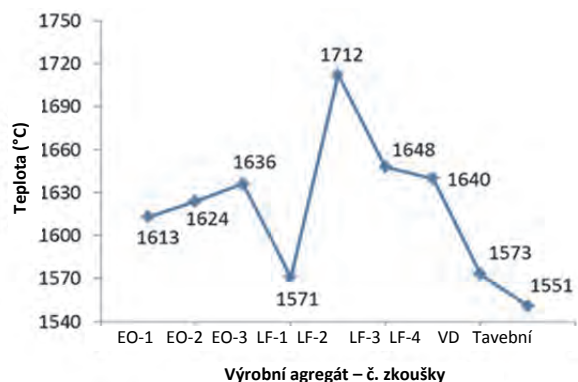
CaO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO
54,04	18,60	0,06	0,03	10,56
SiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	TiO ₂
15,33	0,03	0,04	0,1862	0,16

Po přidání chladicího šrotu, po dolegování, dezaktivaci strusky drceným Al a po přidání vápna na LF byla struska velmi dobře dezaktivována, což je patrné z velmi nízkých obsahů lehce redukovatelných oxidů FeO, MnO, Cr₂O₃, P₂O₅ a TiO₂ (tab. 5). Průměrná bazicita strusky byla 3,525. V důsledku nízkého obsahu Al₂O₃ měly tyto strusky vyšší teplotu likvidu. Průměrná hodnota poměru CaO/Al₂O₃ činila 2,905.

1.2 Teplotní řád

V rámci teplotního řádu byla pozornost zaměřena na zajištění dostatečného přehřátí ocelové taveniny na pánvové peci. Teplota likvidu Cr-Mo oceli se dle výpočtů pohybovala v rozmezí 1 485 až 1 490 °C. U zkušební tavby bylo na pánvové peci docíleno teploty 1 712 °C, tzn., že přehřátí ocelové taveniny se pohybovalo v rozmezí 222 až 227 °C. Po 20minutové výdrži na výše uvedené teplotě bylo při teplotě 1 712 °C přidáno 1 800 kg ocelového šrotu za účelem rychlého ochlazení ocelové taveniny. Po rozpuštění šrotu při intenzivním promíchávání lázně argonem byla změřena její teplota, která činila 1 648 °C. Přidáním ocelového šrotu tedy došlo k ochlazení lázně o 64 °C.

Průběh teplot při odpichu z EOP, zpracování na LF a VD je uveden na obr. 5, ze kterého je patrné, že teplota oceli při 1. zkoušce na EOP činila 1 613 °C a při odpichu z EOP byla 1 636 °C. Po odpichu, tj. po přidání dezoxidačních, legujících a struskotvorných přísad se snížila teplota oceli na 1 571 °C. Průměrný pokles teploty činil 65 °C. V dalším průběhu zpracování na LF byla ocel ohřátá až na teplotu 1 712 °C. Jednalo se o teplotu před výdrží. Odjezdová teplota z LF činila 1 640 °C. Na počátku zpracování na VD byla teplota oceli 1 632 °C. V dalším průběhu zpracování na VD byla provedena korekce chemické analýzy oceli, kdy bylo přisazeno 10 kg FeMn, 10 kg kalcinovaného antracitu a dále bylo prováděno vakuování, přičemž po 53 minutách zpracování na VD činila teplota 1 557 °C. Následovalo měření obsahu vodíku pomocí zařízení Hydrys (tab. 1) a poté byla tavba odlita do kokil.



Poznámka: EO – elektrická oblouková pec, LF – pánvová pec, VD – odplynění v evakuovaném kesonu

Obr. 5 Teplotní průběh oceli během zpracování

Fig. 5 Temperature profile of the steel during processing

2. Závěr

Předložený příspěvek se zabýval optimalizací technologie výroby a mimopecního zpracování u nástrojové Cr-Mo oceli v elektroocelárně společnosti VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s. Provozní tavba byla provedena technologií programového teplotně-časového zpracování za účelem efektivního ovlivnění vlastností ocelové taveniny. Současně byly provedeny propočty chladicího ocelového odpadu pro zajištění rychlého zchlazení přehřáté ocelové lázně v lici pánvi.

Na pánvové peci byla docílena teplota 1 712 °C, přičemž na tomto přehřátí setrvala 20 minut, kdy byla uvedená teplota udržována příhřevem na LF. Následně bylo při teplotě 1 712 °C přidáno 1 800 kg chladicího ocelového odpadu. Po rozpuštění šrotu za intenzivního promíchávání lázně argonem byla změřena teplota ocelové lázně, která činila 1 648 °C. Strusky byly odebrány v průběhu celé fáze výroby. Zvláštní pozornost byla věnována posouzení chemického složení a vizuálnímu vzhledu rafinačních strusek, které byly odebrány při přehřátí ocelové lázně, tedy až po ukončení přehřátí.

Poděkování

Príspevek vznikl v rámci řešení projektu registračního čísla TA04010035 za finanční podpory TA ČR a při řešení projektu č. LO1203 „Regionální materiálové technologické výzkumné centrum-program udržitelnosti“ financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] BAUM, B. A., CHASN, G. A., ŤAGUNOV, G. V., KLIMENKOV, E. A., BAZIN, J. A., KOVALENKO, L. V., MICHAJLOV, V. B., RASPOPOVA, G. A. Židkaja stal'. Moskva: Metallurgija, 1984, s. 128–198.
- [2] GELD, P. V., BAUM, B. A., PETRUŠEVSKIJ, M. S. Rasplavy ferrosplavnogo proizvodstva. Moskva: Metallurgija, 1973, s. 288.
- [3] BELAŠČENKO, D., K. Javlenija perenosu v židkích metalach i poluprovodnikach. Moskva: Atomizdat, 1970, s. 270.
- [4] GOTZILF, T. L., LJUBIMOV, A. P. Fizičeskaja chimija metalurgičeskich procesov i sistem. Moskva: Metallurgija, 1966, s. 166–170.
- [5] ŤAZUNOV, G. V., BAUM, B. A., KUŠNIR, M. I. FICHOM, 1975, 1, s. 48–50.
- [6] BODAKIN, N. E., ŤAZUNOV, G. V., BAUM, B. A. Izv. vuzov. Černaja metallurgija, (1977) 5, 18–21.
- [7] VATOLIJ, N. A., PASTUCHOV, E. A. Difrakconnyje issledovanija strojenija vysokotemperaturnych rasplavov, Nuka (1980), 189.
- [8] SLUCHOVSKIJ, O. I., LAŠKO, A. S., ROMANOVA, A. V. UFŽ, (1975) T. 20, 12, 1961–1965.
- [9] CHASIN, G. A., ŤAZUNOV, G. V., MICHAJLOV, V. B. Stal', (1978) 9, 814–817.

Strukturotvorné procesy při řízeném válcování a ochlazování bezešvých trubek z mikrolegované oceli

Structure Forming Processes at Controlled Rolling and Cooling of Seamless Tubes Made of HSLA Steel

Bc. Vojtěch Ševčák¹; prof. Ing. Ivo Schindler, CSc.¹; Ing. Stanislav Rusz, Ph.D.¹; Ing. Rostislav Kawulok, Ph.D.¹; Ing. Petr Kawulok, Ph.D.¹; Ing. Petr Opěla¹; Ing. Radek Jurča²; Ing. Rostislav Turoň²; Ing. Petra Turoňová, Ph.D.²

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2171, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

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

Byla studována HSLA ocel s 0,025 % Nb pro výrobu bezešvých trubek a strukturotvorné procesy spojené s jejím teplotně řízeným doválcováním a ochlazováním rychlostí $0,25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Byl sestaven DCCT diagram po deformaci při teplotě $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a určena teplota nulové rekrystalizace, která vyšla těsně nad $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bylo zjištěno, že snižování doválcovací teploty v intervalu $990 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ vede ke zjemňování zrna a homogenizaci výsledné mikrostruktury za určitých podmínek. Větší pokles velikosti zrna při doválcovacích teplotách pod cca $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ je pravděpodobně způsoben zbrzděním rekrystalizace precipitací ve fázi ochlazování vývalků. Vlivem malého protváření původně hrubozrnné struktury a pomalého ochlazování bylo dosaženo nejmenší velikosti zrna $17\text{ }\mu\text{m}$. Byl kvantifikován vliv doválcovací teploty na válcovací síly, přičemž bylo zjištěno 50% navýšení válcovací síly u válcování při teplotě $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ oproti válcování při teplotě $990\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dále byly provedeny teplotně-deformační testy při různých rychlostech ochlazování v rozmezí $0,2 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ a jejich vliv na výslednou strukturu.

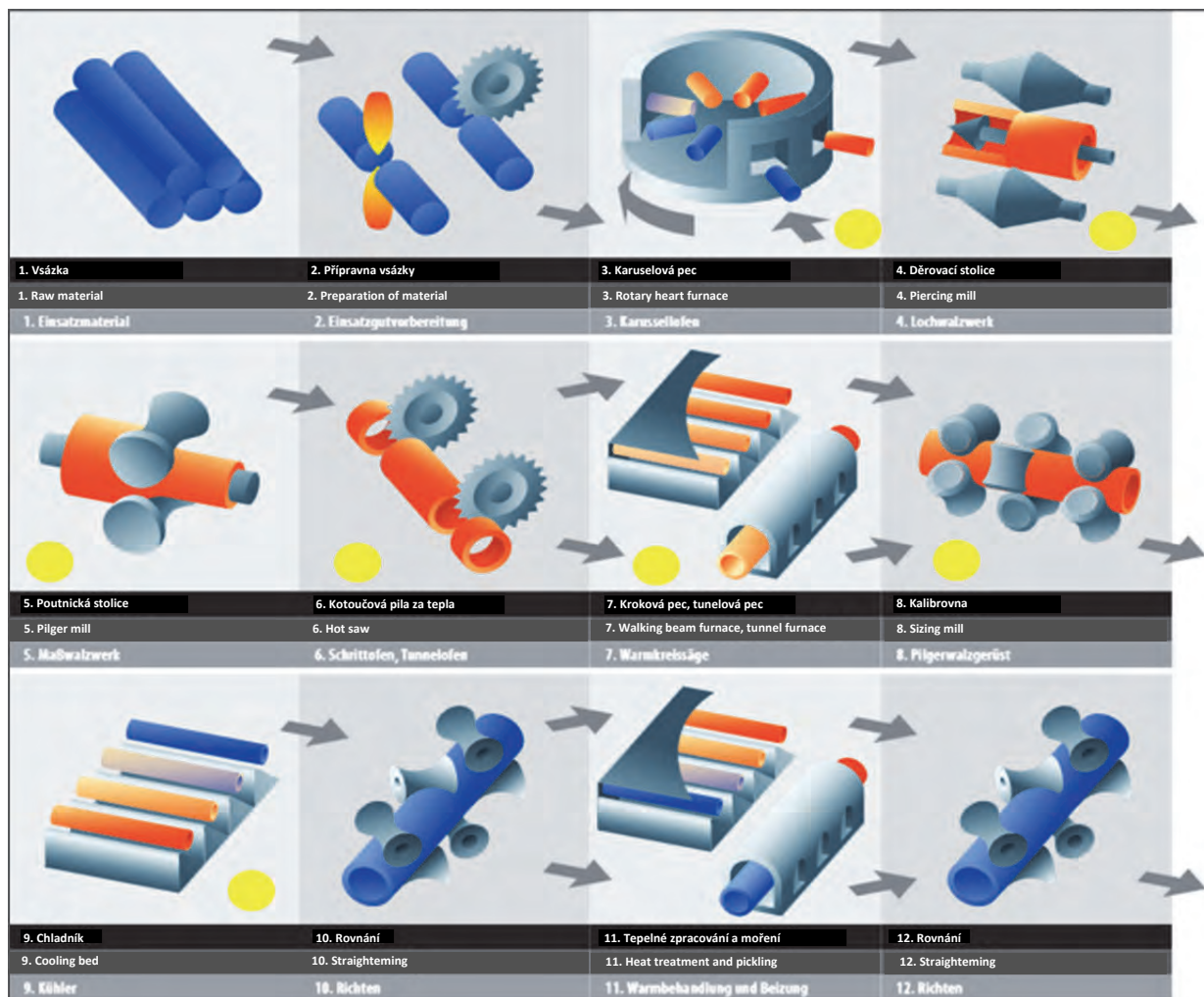
Klíčová slova: mikrolegovaná ocel; bezešvé trubky; DCCT diagram; teplota nulové rekrystalizace; řízené válcování; mikrostruktura

The structure-forming processes of HSLA steel with 0.025 % of Nb associated with its temperature controlled finish rolling and cooling at the rate of $0.25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ were examined in laboratory conditions as a simulation of rolling conditions of Big Mannesmann mill for rolling of seamless tubes. A DCCT diagram after deformation at temperature of $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ was constructed and the non-recrystallization temperature just above $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ was determined. Reduction of the finish rolling temperature in the interval from 990 to $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ led to the grain refining and to the homogenization of the resulting microstructure. A larger decrease in grain size at finish rolling temperatures below approx. $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ is caused likely by deceleration of the recrystallization by precipitation during the cooling phase of the rolled products. Due to a small deformation of the initial coarse-grained structure and slow cooling the smallest grain size of $17\text{ }\mu\text{m}$ was achieved. The influence of the finish-rolling temperature on the rolling forces was quantified. The rolling forces were by 50 % higher for $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ than the rolling force for $990\text{ }^{\circ}\text{C}$. As part of the experiment there were also studied the effects of different cooling rates on hardness and final structure. The slow cooling rate ($0.2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) has structure consisting mostly of ferrite and its hardness HV 30 is around 150 as for fast cooling rate ($60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) the structure was only martensitic and its hardness HV 30 was around 400.

Key words: HSLA steel; seamless tubes; DCCT diagram; non-recrystallization temperature; controlled rolling; microstructure

Cílem prací bylo fyzikálními metodami prostudovat vybrané strukturotvorné procesy probíhající během ochlazování oceli mikrolegované niobem po teplotně řízeném doválcování bezešvých trubek s tloušťkou stěny 40 mm. Zkoumaná ocel měla chemické složení: 0,17 C – 1,1 Mn – 0,2 Si – 0,028 Al – 0,011 N – 0,025 Nb (hm. %). Experiment proběhl ve třech hlavních etapách. Nejprve byl sestaven rozpadový diagram austenitu typu DCCT, tedy s vlivem předchozí defor-

mace. Následovalo určení teploty nulové rekrystalizace austenitu (NRT). Práce byly završeny zjednodušenou simulací děrování plynule litého polotovaru a prodlužování na poutnické stolici, při čemž byl určován vliv doválcovací teploty na výslednou mikrostrukturu po volném ochlazování trubek na vzduchu. Konkrétně byly napodobovány kroky 3 – 5 výrobního procesu na trati Velký Mannesmann v Třineckých železárnách a.s. (obr. 1).



Obr. 1 Schéma výroby trubek na trati Velký Mannesmann
Fig. 1 Scheme of Big Mannesmann for tube rolling

Vztah mezi doválcovací teplotou a NRT obecně určuje typ aplikovaného termomechanického zpracování, jehož cílem je dosažení co nejmenějšího sekundárního zrna. Tváření pod NRT vede ke kumulaci zpevnění a růstu hustoty poruch krystalické mřížky, vedoucí ke zvýšení počtu vhodných nukleačních míst pro fázovou transformaci austenit/ferit. Nízkoteplotní doválcování austenitu je stále častěji studováno a využíváno nejen u tradičních HSLA ocelí, ale i u ocelí nízkouhlíkových bainitických, ocelí s transformačně indukovanou plasticitou (TRIP) a speciálních ocelí pro výrobu trubek [1 – 5]. Ve srovnání s tradičním řízeným válcováním pásů hrají v případě výroby bezešvých trubek významnou roli řádově delší operační časy, ovlivňující precipitační procesy a jejich interakci s rekrystalizací [6].

Klíčový praktický význam DCCT diagramů při volbě optimální technologie ochlazování vyniká při jejich porovnání s tradičními CCT diagramy pro shodné oceli – z poslední doby viz např. [7 – 9]. Je evidentní, že kinetiku jednotlivých fázových transformací zásadně ovlivňuje nejen rychlost ochlazování, ale i velikost výchozího austenitického zrna, velikost předchozí kumulované deformace a míra eliminace jejího vlivu uzdravováním

v průběhu ochlazování. Kvantifikace a zobecnění těchto vlivů je však velmi složité [10]. Parametry řízeného ochlazování lze samozřejmě zásadně ovlivnit výslednou mikrostrukturou a mechanické vlastnosti bezešvých trubek válcovaných např. ze středně uhlíkové oceli mikrolegované na bázi V-N [11].

1. Sestavení DCCT diagramu

Aplikované dilatometrické testy využívaly válcovité vzorky o průměru 6 mm a délce 86 mm. Z důvodu vysoké teploty ohřevu, nutné pro rozpuštění karbonitridů niobu, musel být využit kontaktní dilatometrický systém plastometru Gleeble 3800 a platinové termočlánky. Vzorky byly ohřívány rychlostí $10\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$ na teplotu $1\,280\text{ °C}$ a po výdrži 300 s ochlazeny rychlostí $5\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$ na teplotu 900 °C . Při ní proběhla deformace tlakem o velikosti 0,35 deformační rychlostí 1 s^{-1} , jejímž cílem bylo zjemnění hrubozrnné struktury a podpora precipitace. Následovalo ochlazování konstantní rychlostí v rozsahu $0,2\text{ – }60\text{ °C}\cdot\text{s}^{-1}$, v jehož průběhu byla měřena dilatace vzorku. Analýzou zaznamenaných křivek pomocí speciálního CCT softwaru byly určovány teploty

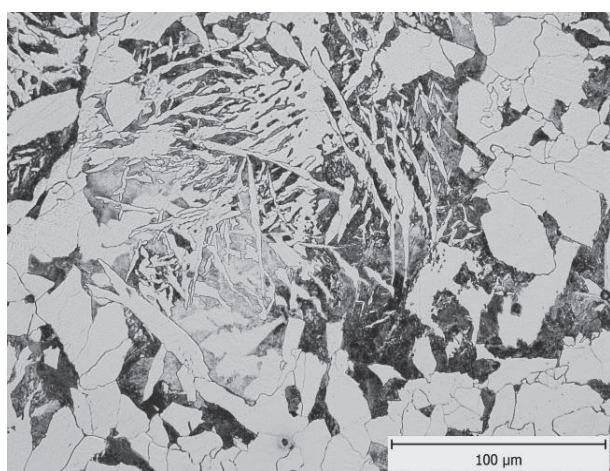
fázových transformací, a to s uvažováním výsledků metalografického rozboru mikrostruktury a měření tvrdosti vybraných vzorků (tab. 1).

Na obr. 2 jsou uvedeny mikrostruktury vybraných vzorků. Kvantifikace fázového složení je komplikována výskytem dvou morfologií feritu –alotriomorfního (rovnoosého) a acikulárního (Widmanstättenova), a to již při nejnižších rychlostech ochlazování (obr. 2a). Na obr. 2b se uvnitř zrn nachází acikulární ferit a na hranicích zrn řetízky feritu alotriomorfního. Se zvyšováním rychlosti ochlazování je acikulární ferit uvnitř zrn postupně nahrazován martenzitem (obr. 2c), ale až po ochlazování rychlostí $60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ je struktura tvořena výhradně martenzitem (obr. 2d).

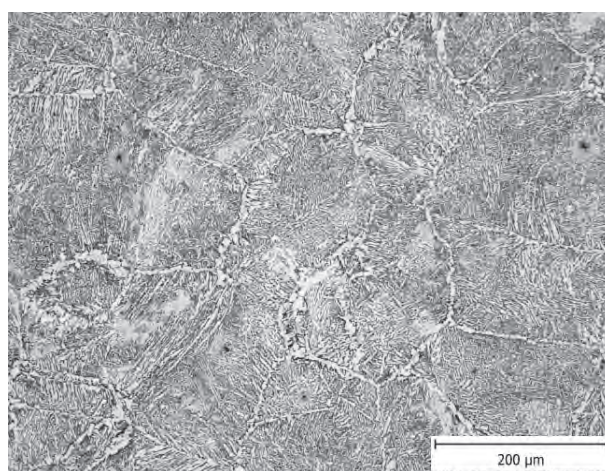
Tab. 1 Vliv rychlosti ochlazování na fázové složení a tvrdost vzorků po dilatometrii

Tab. 1 Influence of cooling rate on phases and hardness after dilatometry

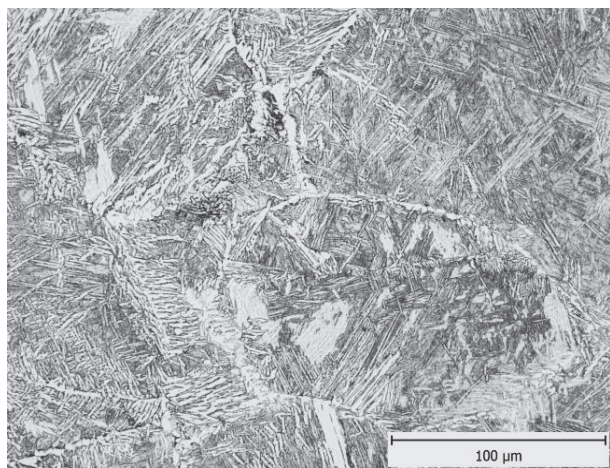
Rychlost ochlazování ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	Tvrdost HV 30	Ferit	Perlit	Martenzit
		(%)		
0,2	157	69	31	0
0,7	181	65	35	0
3	208	57	43	0
6	225	49	51	0
10	243	43	57	0
20	320	20	0	80
40	381	5	0	95
60	404	0	0	100



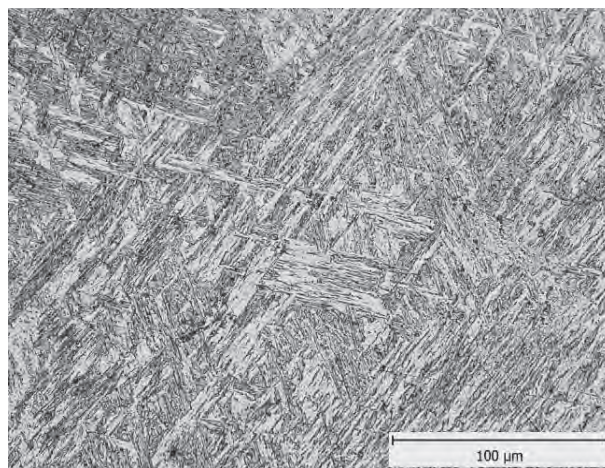
a) $0,7\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$



b) $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$



c) $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$



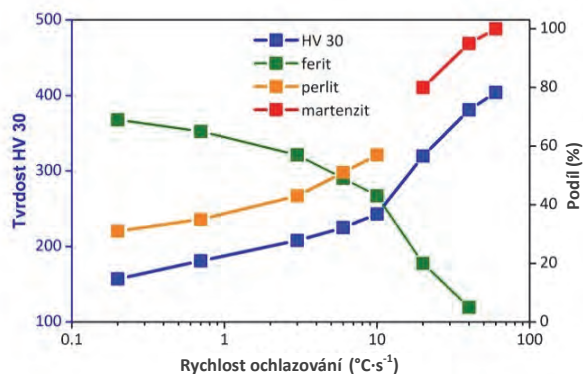
d) $60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$

Obr. 2 Vliv rychlosti ochlazování na mikrostrukturu vzorků po dilatometrii

Fig. 2 Cooling rate influence on microstructure after dilatometry

Jak je zřejmé z obr. 3, tvrdost vzorků HV 30 narůstá přímo úměrně s poklesem podílu feritu a se zvyšujícím

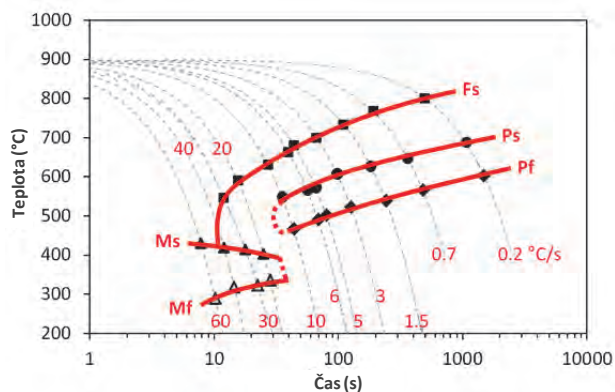
se podílem perlitu, resp. martenzitu ve struktuře.



Obr. 3 Vliv rychlosti ochlazování na výslednou tvrdost a na fázové složení

Fig. 3 Cooling rate influence on hardness and phases

Znázornění ochlazovacích křivek v tradiční semilogaritmické škále čas – teplota bylo komplikováno rozdílnými teplotami austenitizace a deformace vzorků. Pro získání závěrečné podoby DCCT diagramu na obr. 4 bylo nezbytné odečíst časový úsek odpovídající fázi přehřevu a deformace. Význam popisů je následující: Fs – začátek feritické transformace; Ps – začátek perlitické transformace; Pf – konec perlitické transformace; Ms – začátek martenzitické transformace; Mf – konec martenzitické transformace. Je zřejmé, že po běžných rychlostech volného ochlazování lze počítat s výslednou strukturou feriticko-perlitickou. Martenzit se ve struktuře objevuje až po rychlostech ochlazování nejméně 20 °C/s.



Obr. 4 DCCT diagram po deformaci při teplotě 900 °C

Fig. 4 DCCT diagram after deformation at a temperature 900 °C

2. Stanovení teploty nulové rekrystalizace

Po jednotném přehřevu 1 280 °C / 30 minut v elektrické odporové peci byly ploché vzorky s tloušťkou 12,5 mm a šířkou 50 mm volně na vzduchu ochlazeny na teplotu prvního úběru (tj. 900 – 1 100 °C). Při tom byla teplotním skenerem kontrolována povrchová teplota vzorku. Po desetiminutové vyrovnávací výdrž v druhé či třetí peci (vyhřáté na příslušnou teplotu prvního úběru) byl vzorek naplocho vyválcován dvěma

úběry na vratné polospojité stoličce laboratorní válcovny. Použitá hladká část válců měla průměr 350 mm a zvoleny byly jednotné otáčky válců 18 min⁻¹. Prvním úběrem o velikosti 40 % mělo být dosaženo tloušťky 7,5 mm a případně vyvolána deformačně indukovaná precipitace. Bezprostředně následující druhý úběr (rovněž o velikosti 40 %) vyústil ve vyválcování konečné tloušťky 4,5 mm. Dvěma teplotními skenery, umístěnými těsně před a za stoličkou, byla měřena povrchová teplota vzorku v průběhu válcování i během volného ochlazování bezprostředně navazujícího na druhý průchod. Zhruba po 10 s od posledního úběru byl vzorek zakalen do vody. Metalografickým vyvoláním austenitického zrna v podélně svislém řezu zakaleného a popuštěného vývalku (350 °C / 30 minut / ochlazení v peci) byly pak získávány informace o průběhu statické rekrystalizace během doby ochlazování před zakalením. V tab. 2 jsou uvedeny teploty charakterizující průběh válcování vzorků X1 – X6.

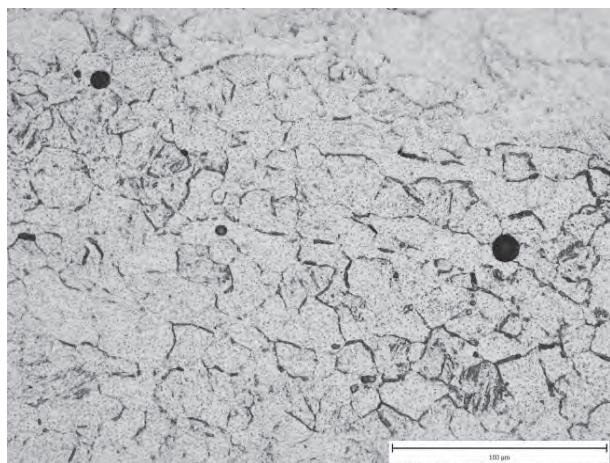
Tab. 2 Povrchové teploty při válcování a ochlazování jednotlivých vzorků

Tab. 2 Surface temperatures during rolling and cooling

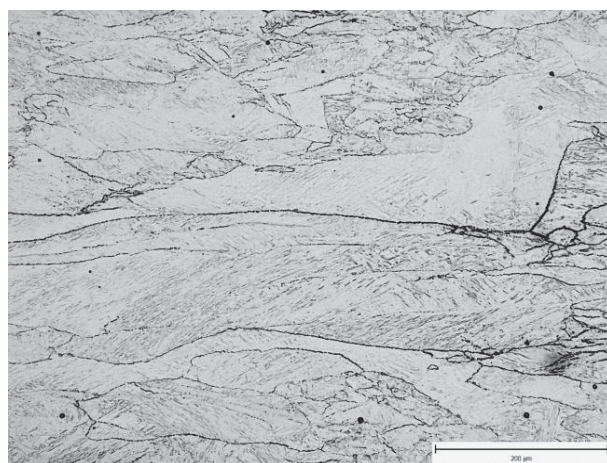
Vzorek	Teplota při 1. úběru	Teplota při 2. úběru	Teplota před kalením
	(°C)		
X1	1100	1010	860
X2	1040	960	835
X3	990	925	805
X4	960	900	795
X5	930	880	785
X6	900	850	760

Fotografie na obr. 5 dokumentují výsledky náročných metalografických analýz při různém zvětšení. Doválcování při teplotě 1 010 °C vedlo k dokonalé rekrystalizaci deformované struktury (obr. 5a), o čemž svědčí rovnoosá zrna. Po úběru realizovaném při teplotách 960 – 880 °C byla struktura v různé míře a poměrně heterogenně složená z deformovaných i rovnoosých zrn, což svědčí jen o částečné statické rekrystalizaci austenitu (obr. 5b a 5c). Až ve vzorku doválcovaném při teplotě 850 °C nebyly objeveny žádné známky rekrystalizace (obr. 5d) a výsledná struktura, složená z protažených zrn, více odpovídá intenzivnímu tváření za studena (přesněji řečeno pod teplotou statické rekrystalizace), než za tepla. Teplota nulové rekrystalizace zkoumané oceli tedy za daných podmínek leží těsně nad hodnotou 850 °C.

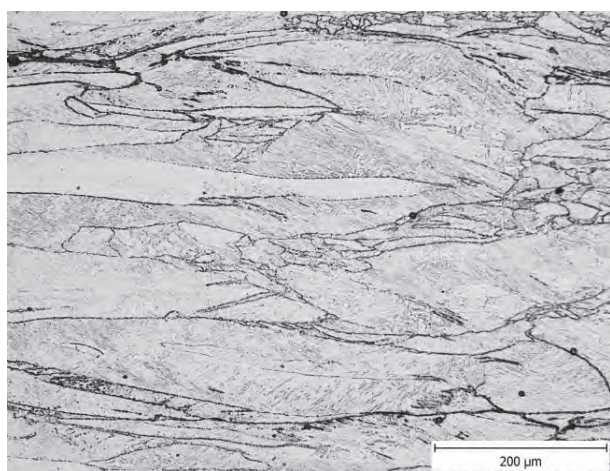
Válcování vzorků X1 a X6 bylo zopakováno, ale vývalky zchladly volně na vzduchu. Jak je zřejmé z obr. 6, doválcovací teplota neměla v tomto případě (tzn. při aplikaci velkých úběrů) zásadní vliv na parametry výsledné mikrostruktury.



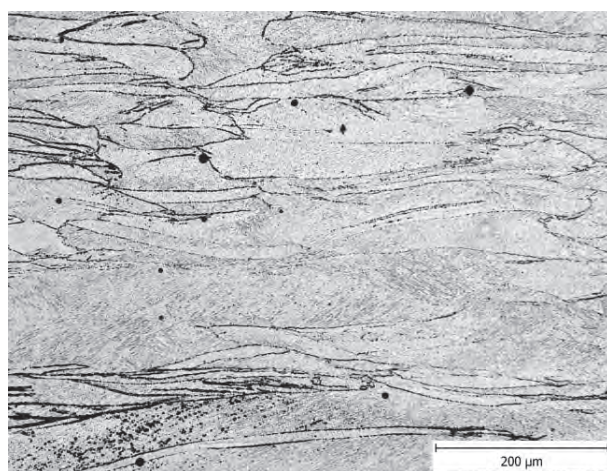
a) 1 010 °C



b) 925 °C



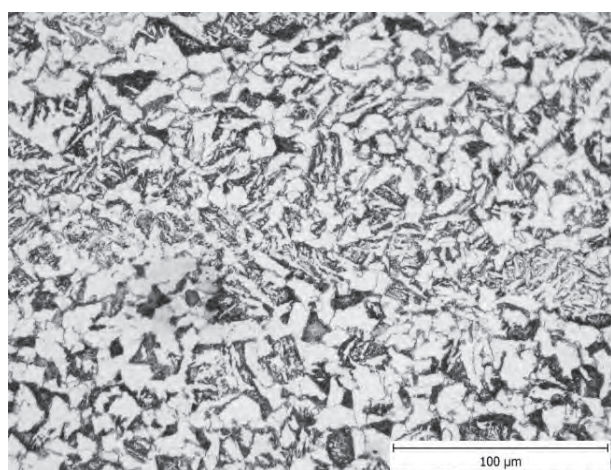
c) 880 °C



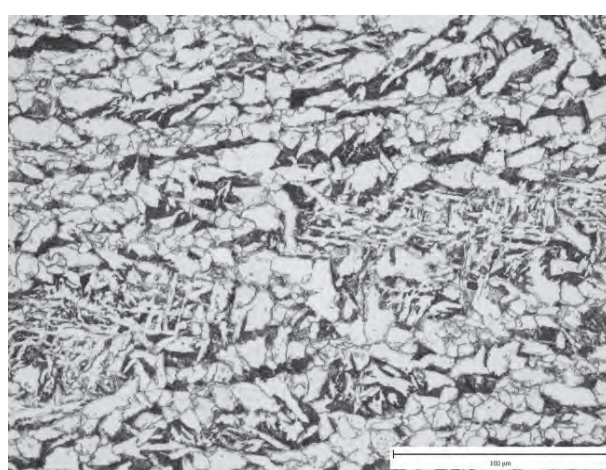
d) 850 °C

Obr. 5 Původní austenitické zrno v zakalených vzorcích v závislosti na teplotě 2. úběru

Fig. 5 Original austenite grain in quenched samples according to the 2nd pass temperature



a) 1 010 °C



b) 850 °C

Obr. 6 Struktura volně ochlazovaných vzorků po různých teplotách 2. úběru

Fig. 6 Structure of free cooled samples according to the 2nd pass temperature

3. Vliv doválcovací teploty na mikrostrukturu

Pro studium vlivu doválcovacích podmínek na výslednou strukturu vývalků byla zvolena strategie zjednodušené fyzikální simulace spočívající ve tříprůchodovém válcování plochých vzorků s výchozí tloušťkou 12,5 mm na konečnou tloušťku 7,0 mm. Válcování probíhalo na hladké části válců reverzní stolice při průměru pracovních válců 350 mm. Po jednotném předehřevu 1280 °C / 30 minut v elektrické peci byly vzorky bezprostředně podrobeny prvnímu výškovému úběru o velikosti 22 %, a to při rychlosti otáčení válců 12 min⁻¹; byla tak zjednodušeně simulována fáze děrování kruhového předlitku kosým válcováním. Následoval pokles teploty vývalku volně na vzduchu do okamžiku dosažení teploty žádané pro druhý (a analogicky pro třetí) úběr o velikosti 15, resp. 16 %, napodobující prodlužování vyděrovaného polotovaru podélným válcováním na poutnické stolici; rychlost otáčení válců byla 13 min⁻¹. Povrchová teplota byla měřena teplotními skenery a průběžně zobrazována na displeji – těmito hodnotami se řídil časový průběh válcování každého konkrétního vzorku. Požadované teploty T_2 a T_3 pro oba doválcovací průchody jsou uvedeny v tab. 3.

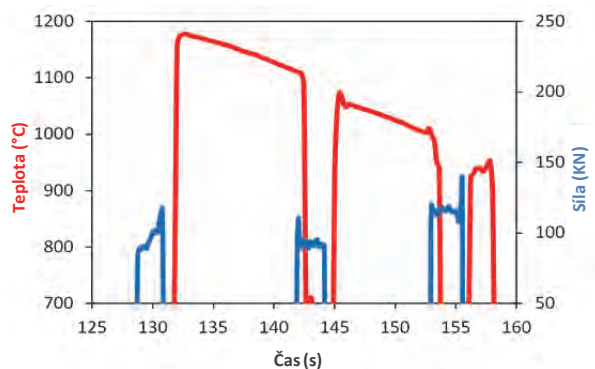
Tab. 3 Hodnoty nominálních povrchových teplot pro 2. a 3. průchod
Tab. 3 Values of surface temperatures for 2nd and 3rd rolling pass

Vzorek	T_2	T_3
	(°C)	
R1	1100	990
R2	1030	930
R3	990	890
R4	970	870
R5	950	850

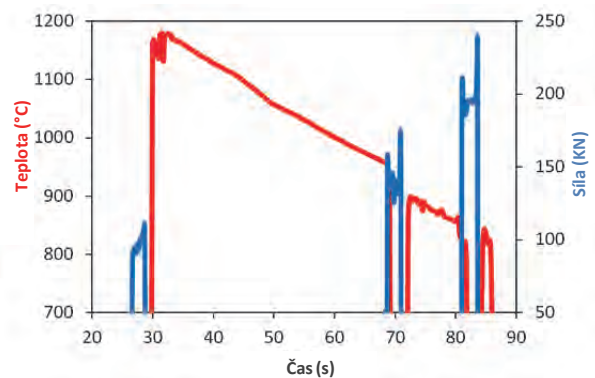
Grafy na obr. 7 dokumentují časový průběh experimentů s nejvyššími a nejnižšími doválcovacími teplotami. Lze z nich mj. vyčíst, že při snížení doválcovací teploty z 990 na 850 °C je třeba počítat s relativním nárůstem válcovacích sil zhruba o polovinu.

Vývalky byly zpomaleně ochlazovány v elektrických odporových pecích naprogramovanou rychlostí 0,25 °C·s⁻¹. Vychladlé vzorky byly v oblasti poloviny

šířky rozřezány tak, aby na metalografických výbrusech bylo možno analyzovat mikrostrukturu v podélně svislém řezu (ve směru válcování). Vybrané snímky z oblasti poloviny výšky provačku jsou uvedeny na obr. 8. Struktura je v souladu s DCCCT diagramem na obr. 4 tvořena ve všech případech alotriomorfním feritem a perlitem. Po dvou nejvyšších doválcovacích teplotách však byl objeven i acikulární ferit (se zvláště výraznými útvary v případě vzorku R2 – viz obr. 8b). Neprojevila se očekávaná řádkovitost struktury ve směru válcování. Snížení doválcovací teploty vedlo k postupnému zjemňování zrna, ale neprojevil se nijak zásadně vliv doválcování těsně pod NRT – srovnej obr. 8c a 8d.



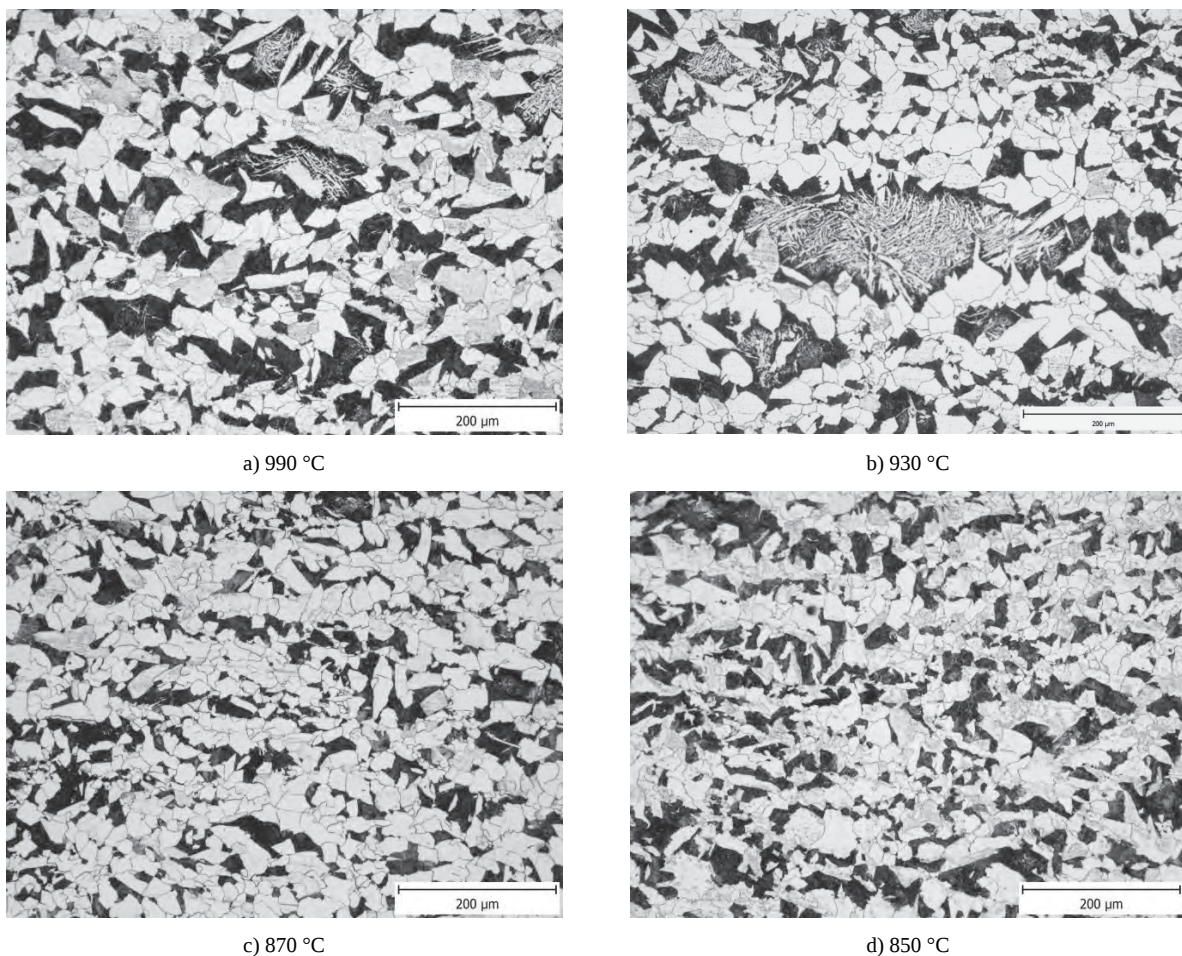
a) vzorek R1



b) vzorek R5

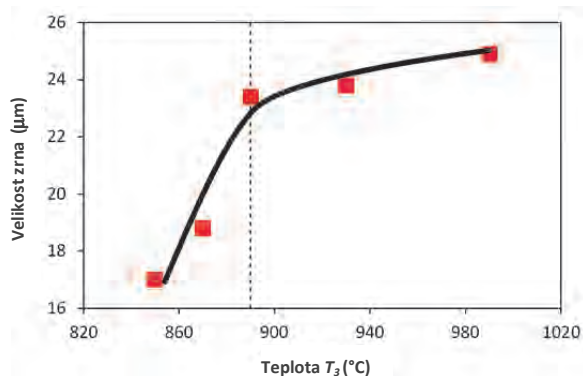
Obr. 7 Povrchová teplota a válcovací síly registrované při tváření vzorků R1 a R5

Fig. 7 Surface temperature and rolling force for samples R1 and R5



Obr. 8 Vliv dovalcovací teploty T_3 na výslednou mikrostrukturu
Fig. 8 Influence of temperature T_3 on final microstructure

Všechny vzorky obsahovaly zhruba 65 % feritu a 35 % perlitu. Lineární metodou byla změřena velikost zrna a výsledky byly sestaveny do grafu na obr. 9. Intenzivnější pokles velikosti zrna při dovalcovacích teplotách pod cca 890 °C je pravděpodobně důsledkem zbrzdění rekrytalizace ve fázi ochlazování vývalků, způsobeného precipitací karbonitridů niobu. To je v dobré shodě s výsledky publikovanými např. v [12] – deformačně indukovaná precipitace karbidů niobu probíhá nejrychleji v okolí teploty 900 °C.



Obr. 9 Velikost sekundárního zrna ovlivněná dovalcovací teplotou T_3
Fig. 9 Size of secondary grain according to temperature T_3

Závěr

Pro nízkouhlíkovou ocel mikrolegovanou niobem byl sestaven DCCT diagram po austenitizaci při teplotě 1 280 °C a deformaci realizované při teplotě 900 °C. V závislosti na rychlosti ochlazování byla struktura tvořena feritem ve dvou různých morfológiích (alotriomorfní a acikulární), perlitem a při rychlosti ochlazování nad cca 20 °C·s⁻¹ i martenzitem.

Teplota nulové rekrytalizace austenitu (NRT) po intenzivním válcování byla určena těsně nad 850 °C.

Po zjednodušené laboratorní simulaci teplotně řízeného válcování tlustostěnných trubek na poutnické stolici a zpomaleném ochlazování v peci rychlostí 0,25 °C·s⁻¹ měly vývalky strukturu složenou jen z feritu a perlitu. S nimi spojené dovalcovací teploty 930 °C a 990 °C vyústily v poměrně hrubozrnnou a heterogenní strukturu s velkými útvary obsahujícími acikulární ferit.

Z hlediska charakteru výsledné mikrostruktury (tzn. její homogenity a velikosti sekundárního zrna) bylo optimálních výsledků dosaženo po dovalcování v okolí NRT. Dovalcování při teplotě 870 °C vyústilo ve velikost zrna 18,8 µm a mírně homogennější strukturu než v případě dovalcovací teploty 850 °C (s velikostí

zrna 17,0 μm). Finální struktura je samozřejmě odrazem výrazného zhrubnutí struktury během vysokoteplotního ohřevu, nízkého stupně protváření materiálu a závěrečného pomalého ochlazování.

Nízkoteplotní doválcování vedlo k výraznému nárůstu válcovacích sil (asi o 50 % v porovnání výsledky experimentů provedených při doválcovacích teplotách 990 a 850 $^{\circ}\text{C}$).

Poděkování

Práce byly prováděny v rámci řešení projektů LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti", SP2016/66 a SP2016/103 financovaných Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] KIM, Y.W., SONG, S.W., SEO, S.J., HONG, S.G., LEE, C.S. Development of Ti and Mo Micro-alloyed Hot-rolled High Strength Sheet Steel by Controlling Thermomechanical Controlled Processing Schedule. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 565 (2013), 430–438.
- [2] WANG, B.X., LIAN, J.B. Effect of Microstructure on Low-temperature Toughness of a Low Carbon Nb-V-Ti Microalloyed Pipeline Steel. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 592 (2014), 50–56.
- [3] KANG, J., LI, C.N., YUAN, G. et al. Improvement of Strength and Toughness for Hot Rolled Low-carbon Bainitic Steel via Grain

Refinement and Crystallographic Texture. *Materials Letters*, 175 (2016), 157–160.

- [4] YANG, X.L., XU, Y.B., TAN, X.D. et al. Relationships Among Crystallographic Texture, Fracture Behavior and Charpy Impact Toughness in API X100 Pipeline Steel. *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 641 (2015), 96–106.
- [5] ZHANG, Z.C., ZHU, F.X., LI, Y.M. Effect of Thermomechanical Control Processing on Microstructure and Mechanical Properties of Fe-0. 2C-1. 44Si-1. 32Mn Hot Rolled TRIP Steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, 17 (2010) 7, 44–50.
- [6] CARVALHO, R. N., FERREIRA, M. A. C., SANTOS, D. B. et al. Investigations on Interaction between Recrystallization and Precipitation at Finishing Steps of Seamless Tube Rolling. *Materials Science*, 715–716 (2016), 988–993.
- [7] NIKRAVESH, M., NADERI, M., AKBARI, G. H. et al. Phase Transformations in a Simulated Hot Stamping Process of the Boron Bearing Steel. *Materials & Design*, 84 (2015), 18–24.
- [8] KAWULOK, R., SCHINDLER, I., KAWULOK, P. et al. Effect of Deformation on the Continuous Cooling Transformation (CCT) Diagram of Steel 32CrB4. *Metalurgija*, 54 (2015) 3, 473–476.
- [9] RUSZ, S., SCHINDLER, I., KAWULOK, P. et al. Phase Transformation and Cooling Curves of the Mild Steel Influenced by Previous Hot Rolling. *Metalurgija*, 55 (2016) 4, 655–658.
- [10] KAWULOK, R., SCHINDLER, I., KAWULOK, P. et al. Transformation Kinetics of Selected Steel Grades after Plastic Deformation. *Metalurgija*, 55 (2016) 3, 357–360.
- [11] SHENG-XIN, L., u GUO-QuUAN, L., YONG, Ch. et al. Comprehensive Control on Microstructures and Properties of Medium Carbon V-N Microalloyed Steel Seamless Oil-Well Tubes of Hot-Rolling Non-Quenched/Tempered. *Journal of Iron and Steel Research International*, 18 (2011), 696–700.
- [12] HONG, S.G., KANG, K.B., PARK, C.G. Strain-Induced Precipitation of NbC in Nb and Nb–Ti Microalloyed HSLA Steels. *Scripta Materialia*, 46 (2002) 2, 163–168.

Salzgitter zvyšuje zisk

Salzgitter Zeitung

11.11.2016

Ocelářský koncern Salzgitter profituje ze svého úsporného programu: podnik vydělal v prvních devíti měsících běžícího obchodního roku po odvodu daní 14,6 mil. €. Loňský rok v tomto období byl v účetních knihách výdělek jen 3,6 mil. €. Zisk před zdaněním stoupl z 15,6 mil. € loni na 21,1 milionu letos. Podle údajů koncernu se pozitivně projevila antidumpingová cla proti levným dovozům. Obrát ovšem klesl z 6,69 mld. € na 5,86 mld. €.

Výrazné přírůstky dovozu do EU u povrstvených ocelí a ušlechtilé oceli

Stahl Aktuell

18.11.2016

Importy oceli do Evropy dále zřetelně přibývají i přes zákroky EU. Na základě nejnovějších „dramatických přírůstků“ pokládá investiční banka USA Jefferies další antidumpingová šetření v EU jako velmi pravděpodobná. Podle údajů z Jefferies vzrostly importy povrstvených ocelí v září ve srovnání s předcházejícím měsícem skokem o 72 %. V porovnání se stejným měsícem loňského roku dosáhl přírůstek 50 procent. U dovozů ušlechtilých ocelí byl v září ve srovnání se srpnem zaznamenán rovněž přírůstek o 32 %, i přes uvalená trestná cla v roce 2015. Tato cla totiž oslabil importy jen přechodně.

Characteristics of Ni-Al-Mo Alloys Prepared by Plasma Melting and Electron Beam Zone Melting

Charakteristika slitin Ni-Al-Mo připravených metodou plazmové metalurgie a elektronového zonálního tavení

doc. Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.; Ing. Martin Pohludka, Ph.D.; prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc.; Ing. Daniel Petlák; Ing. Michal Madaj; Ing. Petr Kawulok, Ph.D.; Ing. Rostislav Kawulok, Ph.D.; prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc.; doc. Ing. Ivo Szurman, Ph.D.; Ing. Veronika Jordanová

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické vědecké centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Slitiny na bázi Ni-Al-Mo je možno používat jako materiály pro vysokoteplotní aplikace. Lze je připravovat různými technologiemi. Základem je tavení a odlévání s navazujícím procesem zpracování. Pro dosažení vhodných vlastností je možno slitiny směrově krystalizovat. Metodou elektronového zonálního tavení získáme slitinu s usměrněnou strukturou, která má odlišné vlastnosti než slitina v litém stavu. Pro přípravu experimentálních slitin byla použita předslitina Ni-Mo, která byla tavena metodou plazmového tavení. Slitiny Ni-Al-Mo byly taveny v indukční peci a odlévány odstředivě do tvaru dlouhých tyčí o průměru 10 mm. Tyto tyče byly následně taveny v elektronové zonální peci. Mikrostruktura vzorků byla pozorována pomocí optického i řádkovacího elektronového mikroskopu. Předslitina Ni-Mo je dvofázová. Struktura experimentálních slitin byla sledována ve výchozím litém stavu i po procesu řízené solidifikace. Struktura těchto slitin je vícefázová, kdy jednotlivé fáze obsahují různý poměr jednotlivých prvků. Struktura je tvořena fázemi $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$ a (Ni) s proměnlivým obsahem molybdenu. Ve struktuře se také objevují částice bohaté na molybden (Mo, MoNi). Slitiny v usměrněném stavu byly testovány v tlaku. Zkoušky jednoosým tlakem byly provedeny na plastometru Gleeble. Tlakové zkoušky probíhaly za teploty 800 °C. Meze kluzu dosahovaly hodnot přibližně 800 MPa. Rozdílný obsah molybdenu se projevil na hodnotách maximálního skutečného napětí. Slitiny s vyšším obsahem molybdenu dosahovaly vyšší maximální skutečné napětí, a to přibližně 1 300 MPa.

Klíčová slova: slitiny na bázi Ni_3Al ; plazmová metalurgie; elektronové zonální tavení; tlakové zkoušky za tepla

Ni-Al-Mo based alloys can be used as materials for high temperature applications. They can be prepared by various techniques. The base is melting and casting process with subsequent processing. It is possible to directionally solidify the alloys in order to achieve suitable properties. Electron beam zone melting method makes it possible to obtain an alloy with a directed structure, which has different properties than an alloy in an as-cast state. A Ni-Mo master alloy was used for the preparation of the experimental alloys, which were melted by plasma melting. Ni-Al-Mo alloys were melted in an induction furnace and then cast centrifugally in the form of long bars with diameter of 10 mm. These bars were then melted in an electron beam zone furnace. The microstructure of the samples was observed by optical and scanning electron microscopes. The Ni-Mo master alloy is dual phase. The structure of the experimental alloys was investigated in the initial as-cast state and after a process of directional solidification. The structure of these alloys is multi-phase, when individual phases contain different proportions of individual elements. The structure is formed by the phases $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$ and (Ni) with variable content of molybdenum. The structure contains also particles rich in molybdenum (Mo, MoNi). The alloys in directed state were tested under compression. Compression tests under uniaxial pressure were performed on the plastometer Gleeble. Compression tests ran at a temperature of 800 °C. Yield strengths achieved approximately 800 MPa. Different content of molybdenum was manifested in the values of maximal true stress. The alloys with higher molybdenum content manifested higher maximum real stress, namely approx. 1300 MPa. Alloys of this type are very promising for the given area of application.

Key words: Ni_3Al based alloys; plasma melting; electron beam zone melting; hot compression tests

Slitiny na bázi Ni-Al-Mo je možno používat jako materiály pro vysokoteplotní aplikace. V průmyslovém měřítku jsou hojně využívány niklové superslitiny, méně pak slitiny na bázi Ni_3Al . Tyto slitiny, jako je např.

IC50, IC221M nebo IC6SX, je možno používat pro méně náročné aplikace. Jejich výhodou je nižší hustota a dostatečná odolnost proti korozi [1 – 3]. Lze je připravovat různými technologiemi. Základem je tavení

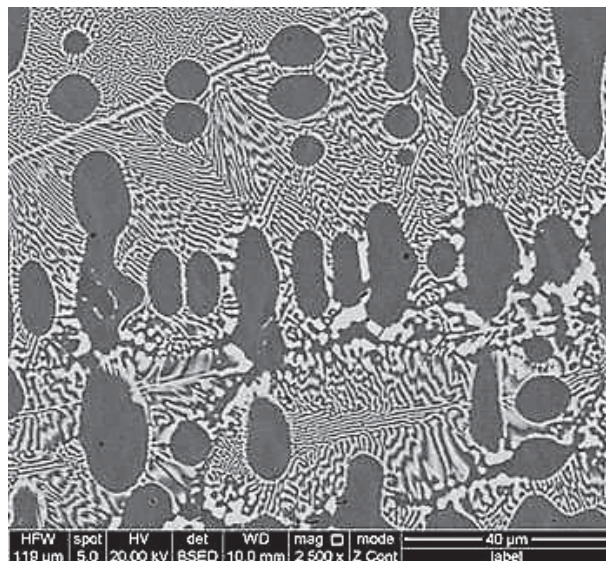
a odlévání s navazujícím procesem zpracování. Pro dosažení vhodných vlastností je možno slitiny směrově krystalizovat. Metodou elektronového zonálního tavení získáme slitinu s usměrněnou strukturou, která má odlišné vlastnosti než slitina v litém stavu. Struktura používaných slitin se stále vyvíjí a dnes je běžné, že se používají slitiny v monokrystalické formě pro specifické aplikace tohoto typu slitin, přičemž zájem je i o slitiny méně legované. Příkladem je např. slitina IC6SX na bázi Ni-Al-Mo, která v monokrystalické formě má velmi perspektivní kompozitní strukturu [4 – 6]. Slitiny je možno připravit metodou směrové krystalizace Bridgmanovou metodou nebo elektronovým zonálním tavením. Tímto způsobem lze velmi efektivně pěstovat monokrystal slitin na bázi Ni_3Al slitiny IC6SX. Hlavním legujícím prvkem je v tomto případě molybden, dále se případně používá bor [4 – 7]. Molybden zajišťuje růst vláken po délce krystalu. Slitina pak funguje jako kompozit na bázi kovu MMC (Metal Matrix Composite) a vykazuje unikátní vlastnosti bez použití velkého množství drahých legur. Slitiny tohoto typu jsou velmi perspektivní pro vybrané oblasti použití.

Předslitina se složením Ni-47Mo v hm. % byla připravena pomocí plazmového ohřevu o vysoké teplotě. Složení bylo zvoleno podle binárního diagramu [8] tak, aby byl zajištěn dostatečný obsah molybdenu pro přípravu slitin a předslitina neměla příliš vysokou teplotu tavení. EDS analýzou předslitiny Ni-Mo bylo zjištěno, že tato předslitina je dvoufázová. Struktura předslitiny Ni-Mo je znázorněna na obr. 1, kde lze pozorovat světlejší fázi Mo_7Ni_7 a tmavší fázi MoNi_3 .

1. Příprava experimentálních slitin

Pro přípravu experimentálních slitin byla použita předslitina Ni-Mo, která byla tavena metodou plazmového tavení. Slitiny Ni-Al-Mo byly taveny v indukční peci Supercast-Titan a odlévány odstředivě do tvaru dlouhých tyčí o průměru 10 mm z připravené předslitiny a čistých kovů Ni a Al. Tyto tyče byly následně taveny v elektronové zonální peci DI EPV 6000. Mikrostruktura předslitiny i vzorků v litém a usměrněném stavu byla pozorována pomocí optického i řádkovacího elektronového mikroskopu QUANTA FEG 450 vybaveného sondou APOLLO X.

Vlastní experimentální slitiny byly taveny z předslitiny a čistého niklu a hliníku v indukční peci pod ochrannou atmosférou Ar. Slitiny měly nominální složení Ni-8Al-14Mo (vzorky A) a Ni-8Al-20Mo (vzorky B) v hm. %. Složení slitin bylo stanoveno ručním rentgenovým spektrometrem Delta Professional. Odstředivě odlitý odlitek ukazuje obr. 2. Z odlitků byly odřezány tyče, jejichž průměr byl 10 mm a délka přibližně 200 mm.



Obr. 1 Struktura předslitiny Ni-Mo

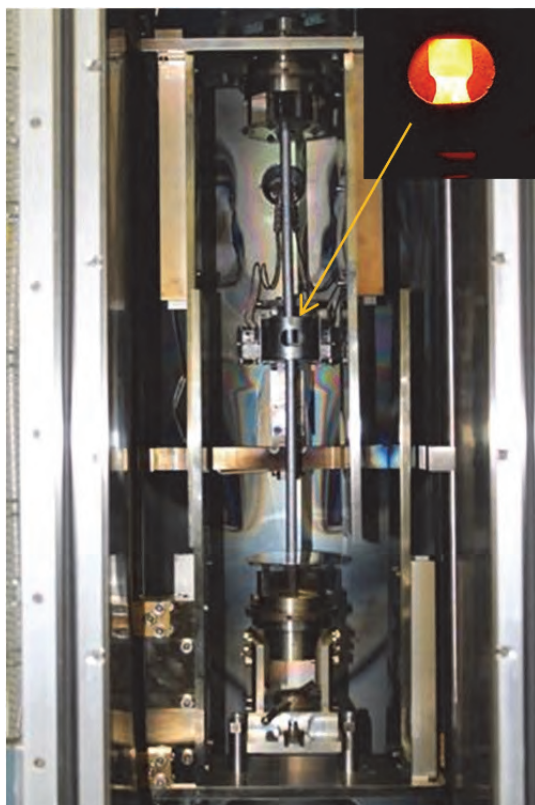
Fig. 1 Structure of master alloy Ni-Mo



Obr. 2 Odlitek slitiny Ni-Al-Mo

Fig. 2 Casting of Ni-Al-Mo alloy

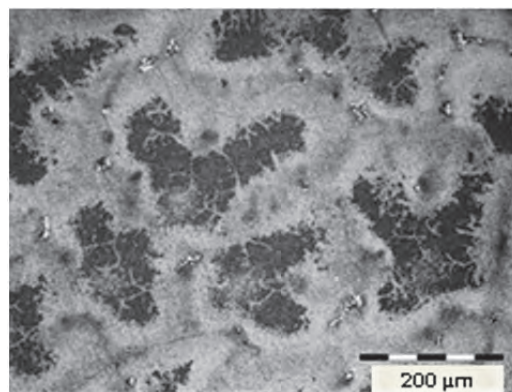
Tyče po úpravě byly použity pro přetavení metodou zonálního tavení s visutou zónou. Přetavení proběhlo v elektronové zonální peci ve vakuu dvěma různými rychlostmi: 20 a 50 $\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$. Hodnota vakua byla řádově 10^{-4} Pa. Zóna tavení o šířce několika milimetrů se pohybovala směrem zespoda nahoru ve vertikálním směru. Tyče umístěné v peci a tvar přetavované zóny jsou zobrazeny na obr. 3.



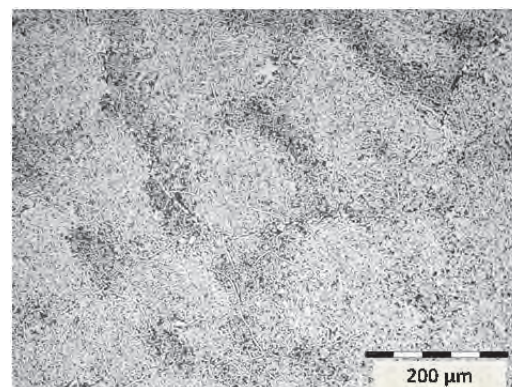
Obr. 3 Umístění vzorku v peci, tvar tavené zóny
Fig. 3 Placement of the sample into furnace, shape of the melted zone

2. Hodnocení struktury a mechanických vlastností slitin

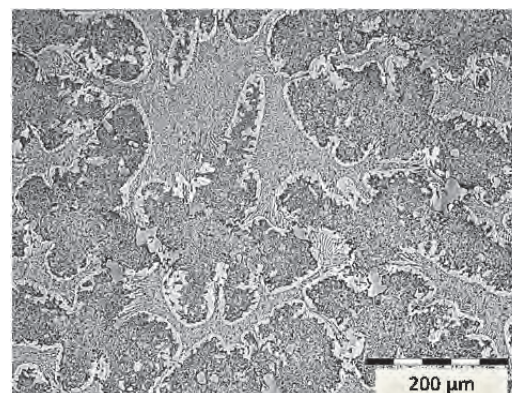
Struktura experimentálních slitin byla sledována ve výchozím litém stavu i po procesu řízené solidifikace. Struktura v litém i usměrněném stavu je dendritická. Zrna jsou orientována ve směru růstu. Mikrostruktury slitin v příčných řezech po zonálním tavení znázorňuje obr. 4 (slitina Ni-8Al-14Mo, vzorky A) a 5 (slitina Ni-8Al-20Mo, vzorky B). Fázová analýza byla provedena na řádkovacím elektronovém mikroskopu na vzorcích v příčném řezu. Ve všech případech se jedná o multifázové systémy, kdy jednotlivé fáze obsahují různý poměr jednotlivých prvků. Struktura slitin po zonálním tavení je tvořena fázemi $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Mo})$ a (Ni) s proměnlivým obsahem molybdenu. Ve struktuře se také objevují částice bohaté na molybden (Mo , MoNi). Na obr. 6 jsou vidět mikrostruktury vzorků B50 a B20. Ve struktuře slitin se vyskytují tmavě šedé oblasti, které odpovídají fázi $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Mo})$ (1). Dále jsou zde patrné dvoufázové oblasti γ/γ' (2), což je opět fáze Ni_3Al , a (Ni) jako světle šedé oblasti, které opět obsahují i určitý podíl Mo . Velmi světlá místa na obr. 6 odpovídají fázím bohatým na molybden (3). U vzorku A20, B50 i B20 se jedná o tuhý roztok Ni a Al v molybdenu. U vzorku A50 byla identifikována i fáze NiMo . Získané výsledky z bodové analýzy chemického složení jednotlivých fází mohou být ovlivněny okolím u fází s velmi malými rozměry.



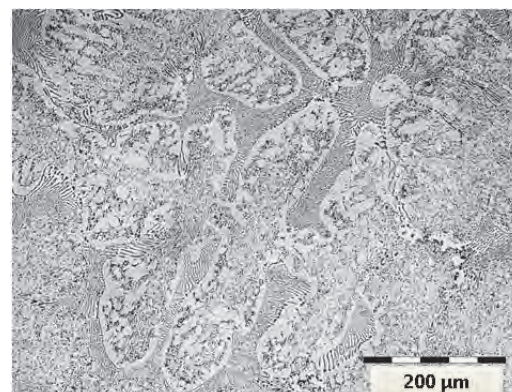
Obr. 4a Struktura vzorku A50
Fig. 4a Structure of the sample A50



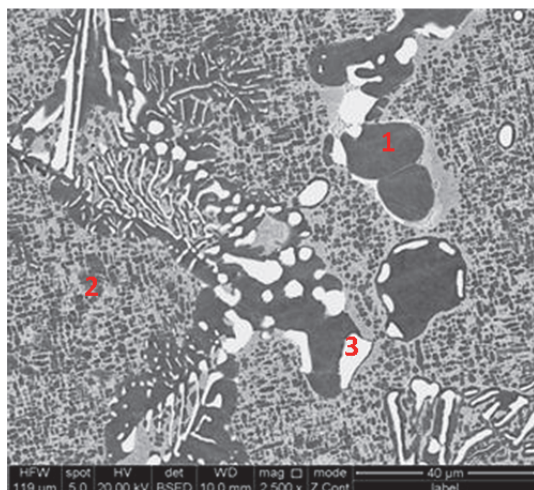
Obr. 4b Struktura vzorku A20
Fig. 4b Structure of the sample A20



Obr. 5a Struktura vzorku B50
Fig. 5a Structure of the sample B50

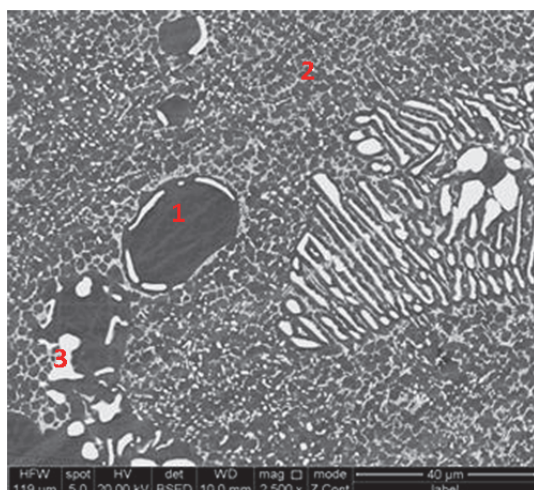


Obr. 5b Struktura vzorku B20
Fig. 5b Structure of the sample B20



Obr. 6a Mikrostruktura vzorku B50

Fig. 6a Microstructure of the sample B50



Obr. 6b Mikrostruktura vzorku B20

Fig. 6b Microstructure of the sample B20



Obr. 7 Vzorky po tlakových zkouškách

Fig. 7 The samples after compression test

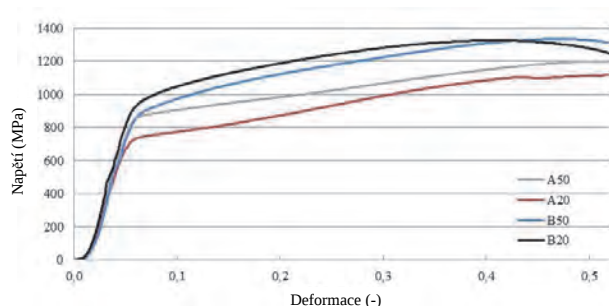
Slitiny v usměrněném stavu byly testovány v tlaku. Zkoušky jednoosým tlakem byly provedeny na plastometru Gleeble 3800. Tlakové zkoušky probíhaly za teploty 800 °C. Zkušební vzorky měly průměr 8 mm a délku 12 mm. Vzorky byly ohřívány rychlostí 3 °C·s⁻¹ na teplotu 800 °C, s výdrží 15 s na této teplotě. Rychlost deformace byla 5·10⁻² s⁻¹. Zkoušky byly ukončeny při dosažení výškové deformace 0,53. Z průběhu napětově-deformačních křivek byly stanoveny hodnoty meze kluzu, maximálního dosaženého skutečného napětí a

tomu odpovídající poměrné deformace. Tyto stanovené hodnoty jsou uvedeny v tab. 1. Na obr. 7 jsou fotografie vzorků po tlakových zkouškách.

Tab. 1 Mechanické charakteristiky v tlaku

Tab. 1 Mechanical characteristics in compression

Vzorek	Obsah Mo	R_p	σ_{max}	ϵ_p
	(hm. %)	(MPa)		-
A50	14	820	1199	0,50
A20	14	680	1124	0,53
B50	20	815	1339	0,44
B20	20	855	1330	0,38



Obr. 8 Napětově-deformační křivky v tlaku

Fig. 8 Compressive stress-strain curves

3. Dílčí výsledky a diskuse

Na obr. 8 jsou zobrazeny napětové křivky pro slitiny s různým obsahem molybdenu solidifikovaných rychlostmi 50 a 20 mm·h⁻¹. Bylo zjištěno, že křivky mají obdobný charakter a slitiny se po dosažení meze kluzu dále zpevňují až do vysokých hodnot deformace. Mez kluzu u všech vzorků přesahuje hodnotu 800 MPa, mimo vzorek A20, kde je tato hodnota nižší. Toto může být charakteristické pro tento typ slitiny. Může to však být způsobeno i chemickou, či strukturní nehomogenitou. Avšak maximální hodnoty dosaženého napětí vykazují odlišnosti. Slitiny s nižším obsahem molybdenu dosahují meze kluzu přes 1 100 MPa, slitiny s vyšším obsahem pak více jak 1 300 MPa. Z průběhu křivek na obr. 8 lze usuzovat, že dosažené hodnoty skutečných napětí nemusely při deformaci 0,53 ještě dosáhnout svého maxima. Při porovnání již dříve publikovaných výsledků pro nelegované slitiny na bázi Ni₃Al [9] je zřejmé, že tyto slitiny dosahují výrazně vyšších hodnot mechanických charakteristik v tlaku. Nelegované slitiny po směrové krystalizaci dosahují maximální dosažené skutečné napětí také přibližně 1 100 MPa, ale při deformaci 0,15 a meze kluzu 530 – 580 MPa.

Závěr

Indukčním tavením a odstředivým litím byly připraveny odlitky, které byly následně přetaveny metodou elektronového zonálního tavení s visutou zónou. U slitin byly

ověřeny mechanické charakteristiky v tlaku. Bylo zjištěno, že meze kluzu u obou typů slitin dosahovaly hodnoty přibližně 800 MPa. Rozdílný obsah molybdenu se projevil na hodnotách maximálního skutečného napětí. Slitiny s vyšším obsahem molybdenu dosahovaly vyšších hodnot maximálního skutečného napětí, a to přibližně 1 300 MPa. Slitiny jsou multifázové a jejich struktura je velmi složitá. Zrna ve vzorcích jsou výrazně orientována ve směru krystalizace.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti“ financovaného z Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy a projektu SP 2016/103 „Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

Literatura

- [1] STOLOFF, N. S., SIKKA, V. K. *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds*. NY, USA: Springer Science & Business Media, 2012, 684 s.
- [2] SIKKA, V. K et al. Advances in Processing of Ni₃Al-based Intermetallics and Applications. *Intermetallics*, 8 (2000) 9-11, 1329–1337.
- [3] WESSEL J. K. *Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs*. Hoboken, USA: A JOHN WILEY & SONS, INC., 2004, 645 s.
- [4] KONG, Z., LI, S. Effect of Temperature and Stress on the Creep Behavior of a Ni₃Al Base Single Crystal Alloy. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23 (2013) 2, 205–210.
- [5] JIANG, L., LI, S., WU, M., HAN, Y. Grain competition mechanism of Ni₃Al-based single crystal superalloys IC6SX. *Materials Science Forum*, 747-748 (2013), 797–803.
- [6] JIANG, L., LI, S., HAN, Y. Investigation on selection crystal behavior of a Ni₃Al-based single crystal superalloy IC6SX. *Procedia Engineering*, (2012) 27, 1135–1140.
- [7] LI, P., LI, S., HAN, Y. Influence of solution heat treatment on microstructure and stress rupture properties of a Ni₃Al base single crystal superalloy IC6SX. *Intermetallics*, 19 (2011), 182–186.
- [8] Ni-Mo Phase Diagram, ASM Alloy Phase Diagrams Database [online]. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2009, není volně přístupné [cit. 2012-01-04]. Dostupné z <<http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>>
- [9] MALCHARCZIKOVÁ, J., et al. Deformation Behaviour of Ni₃Al Based Alloys in Compression. In *Metal 2016: 25. Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials*, 25th - 27th 2016, Hotel Voroněž I, Česká republika, EU, s. 1486-1491, ISBN 978-80-87294-67-3.

Třetí ocelářská revoluce – zpátky k železné houbě

Neue Zürcher Zeitung

19.11.2016

Odjakživa jsou oceláři konfrontováni se stále stejným problémem: surové železo obsahuje 4 až 5 % uhlíku, zatímco dokonce tvrdá, křehká litina smí obsahovat pouze o něco víc, než 2 % uhlíku. Ocel se svou úžasnou pevností, tažností a pružností požaduje ještě mnohem nižší obsah uhlíku. Úplně bez uhlíku to ale nejde, železo neobsahující uhlík je velmi měkké a hodí se jen jako drát na vázání květin. Krátce po druhé světové válce zrevolucionoval výrobu tzv. Linz-Donawitz způsob (LD metoda), kdy se oduhličením provádí injektováním čistého kyslíku do tekutého surového železa. Efektivita se oproti siemens-martinským pecím zvýšila více než padesátkrát při zvýšené kvalitě. Po LD metodě následovala za dalších 10 let další revoluce, zvaná plynulé lití. Dnes se před našimi zraky odehrává další revoluce, která se nazývá DRI (Direct reduced iron = přímá redukce železa) a vrací se ke kořenům metalurgie železa. Místo klasické vysoké pece je redukci železné rudy pomocí zemního plynu získávána vysokokojakovitá železná houba s obsahem železa 97 %. To se podobá situaci v antice, kdy docházelo k redukci železné rudy pomocí kyslíčnicku uhelnatého z nedokonalé spalovaného dřevěného uhlí. Nikoho nepřekvapí, že DRI proces byl vyvinut v USA. Frakováním se z olejových břídlíc získává extrémně levný plyn, který již nahrazuje uhlí v energetice a nyní by mohl i v ocelářství.

Přestavba ThyssenKrupp přešlapuje na místě

Börsen-Zeitung

25.11.2016

ThyssenKrupp postupuje v ocelářské krizi s přestavbou podniku na moderní průmyslový koncern jen pomalu. Oznámení šéfa koncernu, že operativní zisk v obchodním roce 2016/2017 stoupne z 1,5 mld. € jen na 1,7 mld. €, investory přinejmenším znejistilo. Po jízdě na horské dráze skončil kurz akcií večer téměř nezměněn na 21,93 €, čímž dosáhl od začátku roku kolem 20 % růstu. Jako nejvýraznější slabý bod koncernu zůstává ocelářská divize, jejíž operativní zisk ve skončeném obchodním roce (30. září) se propadl o více než třetinu. „Pokroky jsou sice jasně vidět, ale je to pořád ještě málo,“ řekl Heinrich Hiesinger, který koncern vede již více než 6 let. Hiesinger chce koncernu dát silnější směřování na technologické obchody a snížit závislost na výkyvům podléhajícímu obchodu s ocelí. Již několik měsíců se píše o probíhajících jednáních s Tata Steel o fúzi ocelářských divizí. Definitivní dohodě zatím brání miliardové důchodové a penzijní závazky Tata Steel.

Měření magnetických vlastností tvrdých magnetických materiálů

Measurement of Magnetic Properties of Hard Magnetic Materials

doc. Dr. Ing. Michal Lesňák^{1,3}; prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.^{2,3}

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut fyziky, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Centrum nanotechnologií, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

³ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálové inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Príspevek je venovaný špecifikácii magnetických vlastností permanentných magnetů (AlNiCo, Ferit, SmCo, NdFeB) různých geometrických konfigurací při experimentech v externím magnetickém poli s intenzitou magnetického pole až 2 200 kA·m⁻¹. Výsledky měření koerzivních sil jednotlivých druhů permanentních magnetů jsou srovnávány s deklarovanými hodnotami těchto parametrů u různých výrobců permanentních magnetů. Zvláštní pozornost je zaměřena na měření magneticky velmi tvrdých vzorků s extrémní hodnotou koerzivních sil, kdy nelze experimentálně dosáhnout uzavřené magnetizační křivky. Měření bylo realizováno na zařízení Brockhaus Hystograph HG 200, které je určeno pro špecifikaci magnetických vlastností všech druhů permanentních magnetů v teplotním režimu od pokojové teploty až po teplotu 200 °C.

Klíčová slova: Magneticky tvrdé materiály; permanentní magnety; magnetická měření

The paper is devoted to magnetic properties specification of permanent magnets (AlNiCo, Ferrite, SmCo, NdFeB) with different dimensions during experiments in external magnetic fields specified by magnetic field intensity to 2200 kA·m⁻¹. The measurement results of coercive field strengths are compared with magnetic parameters presented by producers of permanent magnets. Special attention is focused on magnetic measurements for samples with an extremely high level of the coercive field when experimentally achieved magnetisation loop is not closed. The experiments have been realised with the use of Brockhaus Hystograph HG 200 device focused on magnetic properties specification of all sorts of permanent magnets in the temperature ranging from room temperature up to 200 °C. This equipment generates the magnetic field intensity peak of approx. 2 500 kA·m⁻¹ (in dependence on magnetic yoke gap). The working level of magnetic field intensity has been characterized from 1 500 kA·m⁻¹ to 1 800 kA·m⁻¹. The head poles distance (working gap) has been modulated from 0 to 80 mm. The special attention is devoted to the permanent magnets testing when their geometries do not make it possible to specify the complete magnetization curve of these magnets. In the frame of magnetic measurements, one of the most important factors is reproducibility of experimental results. The basic magnetic parameters of permanent magnets have been specified with the reproducibility better than 3%.

Generally speaking, individual manufacturers can hold unit magnetic property tolerances of $\pm 5\%$ for residual flux density, and $\pm 8\%$ for coercive force. The range for the energy product, $(BH)_{\max}$ is $\pm 10\%$. The size and/or shape of the actual magnet to be produced may cause magnets to have properties considerably different from these characteristics (MMPA STANDARD No. 0100-00).

Key words: Magnetic hard materials; permanent magnets; magnetic measurements

Úloha permanentních magnetů, především magnetů na bázi vzácných zemin, neustále roste. Jejich využití můžeme pozorovat v měřicí technice, v různých konstrukcích točivých strojů, v systémech magnetické separace, v automobilové technice, jako generátory magnetického pole v různých experimentálních sestavách, v medicíně atd. Byly popsány různé teoretické přístupy pro modelování a popis magnetických polí, které jsou generovány permanentními magnety různých konfigurací [1 – 2]. Současně byly popsány postupy, kdy permanentní magnety jsou aplikovány pro realizaci magnetických polí

s definovaným gradientem pole, případně pro maximalizaci pole v dané lokalitě [3 – 6]. Současné technologie umožňují realizovat permanentní magnety nejen ve tvaru krychlí, kvádrů a válců, ale běžně se setkáváme s tvary prstencovými, poloprstencovými, případně s tvary speciálními pro atypické aplikace [7]. Při všech modelových přístupech, kdy se navrhuje tvar a velikost generovaného magnetického pole, je nezbytné znát co nejpřesněji výchozí parametry (koerzivní sílu, remanentní magnetizaci, saturační magnetizaci, hustotu energie magnetu, magnetické polarizační vlastnosti atd.), aby

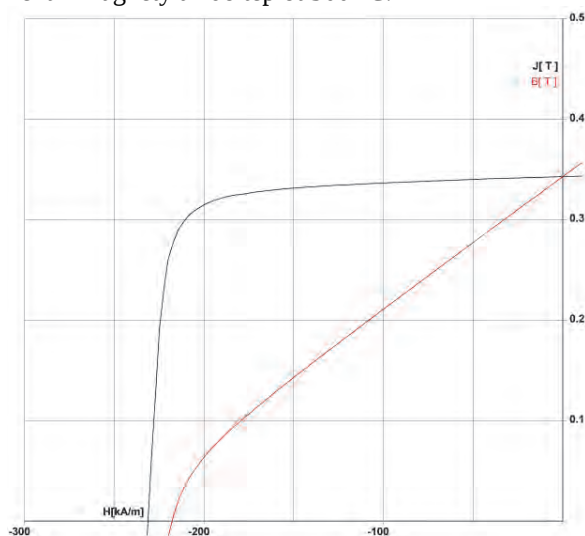
model věrně popisoval fyzikální realitu. Z tohoto důvodu je článek věnován aplikaci experimentální sestavy Brockhaus Hystograph HG 200 pro specifikaci magnetických parametrů permanentních magnetů různého složení a geometrické konfigurace při pokojové teplotě.

Měření bylo realizováno na zařízení Brockhaus Hystograph HG 200, které je určeno pro specifikaci magnetických vlastností všech druhů permanentních magnetů v teplotním režimu od pokojové teploty až po teplotu 200 °C [8]. Experiment je plně automatizován. K řízení a prezentaci je používán software MAG Expert. Elektromagnet má dvojici vyměnitelných pólových nástavců (průměry 80 mm, resp. 92 mm). Maximální hodnota generovaného magnetického pole mezi pólovými nástavci je $2\,500\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (běžné pracovní úrovně jsou $1\,500\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ až $1\,800\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ – v závislosti na vzdálenosti pólových nástavců). Vzduchovou mezeru mezi pólovými nástavci lze nastavit v rozmezí 0 – 80 mm.

1. Měření permanentních magnetů

Následující obrázky demonstrují experimentální výstupy při specifikaci magnetických parametrů u permanentního magnetu na bázi feritů (obr. 1) a magnetů typu NdFeB (obr. 2, 3).

Feritové permanentní magnety (nejčastěji ve složení $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (souhrnný vzorec), neboli $\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (strukturní vzorec), nebo $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (souhrnný vzorec), neboli $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (strukturní vzorec) jsou určeny pro široké použití od statorů levných elektromotorů, přes reproduktorové systémy až po aplikace v nábytkářském průmyslu. Jsou to v dnešní době nejlevnější permanentní magnety až do teplot 300 °C.

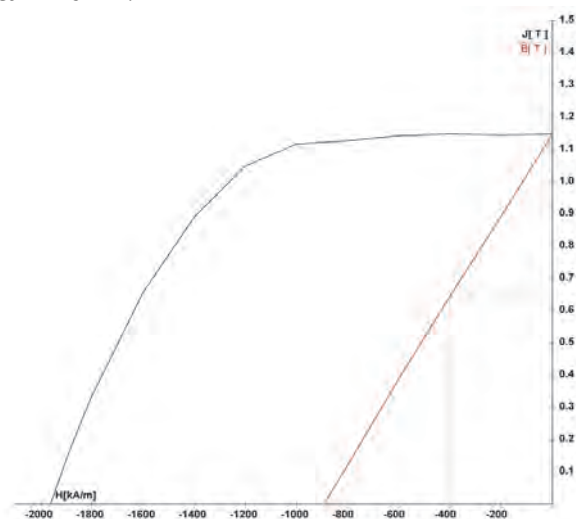


Obr. 1 Magnetizační křivky pro feritový permanentní magnet, $B_r = 0,343\text{ T}$, $H_{CB} = 217,77\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CI} = 231,19\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 22,17\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$

Fig. 1 The magnetising curve for the ferrite permanent magnet, $B_r = 0,343\text{ T}$, $H_{CB} = 217,77\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CI} = 231,19\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 22,17\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$

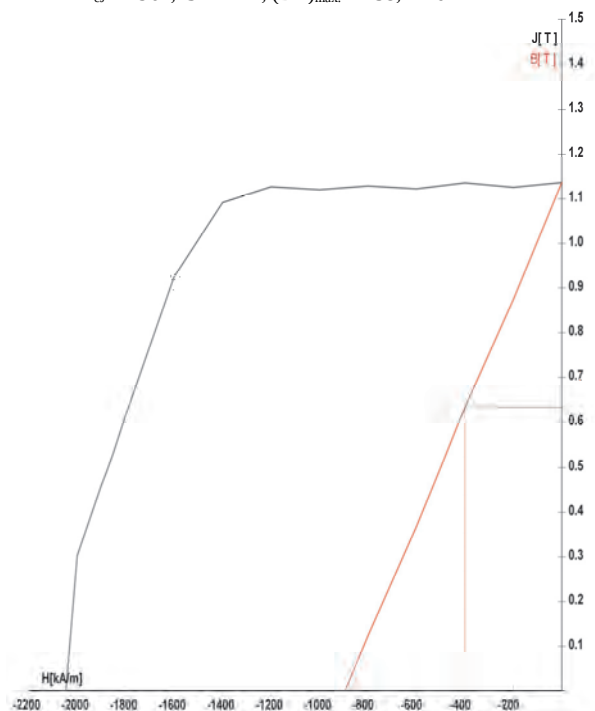
Obr. 1 znázorňuje typické průběhy magnetizačních křivek tohoto typu permanentních magnetů. Maximální

hodnota magnetické indukce generovaná feritovými permanentními magnety dosahuje úrovně 0,35 T. Změřené magnetické parametry korelují s údaji pro feritové magnety s obchodním označením Y23 [9]. Tomuto složení magnetu odpovídá i hustota magnetické energie cca $22\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$.



Obr. 2 Magnetizační křivka permanentního magnetu na bázi NdFeB (obchodní označení N 33 EH), $B_r = 1,148\text{ T}$, $H_{CB} = 893,49\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CI} = 1962,13\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 258,21\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$

Fig. 2 Magnetisation curve of permanent magnet based on NdFeB (trade name N 33 EH), $B_r = 1,148\text{ T}$, $H_{CB} = 893,49\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CI} = 1962,13\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 258,21\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$



Obr. 3 Magnetizační křivka permanentního magnetu na bázi NdFeB (obchodní označení N 33 UH), $B_r = 1,137\text{ T}$, $H_{CB} = 894,84\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CI} = 2046,52\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 253,13\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$

Fig. 3 Magnetisation curve of permanent magnet based on NdFeB (trade name N 33 UH), $B_r = 1,137\text{ T}$, $H_{CB} = 894,84\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CI} = 2046,52\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 253,13\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$

U změřených permanentních magnetů typu AlNiCo hustota magnetické energie je srovnatelná s feritovými

magnety, ale výrazně se posouvá maximální úroveň provozních teplot při aplikacích těchto magnetů (až 550 °C, Curieova teplota 800 – 850 °C).

Porovnání základních magnetických parametrů vybra-

ných různých druhů permanentních magnetů (složení, geometrická konfigurace), které byly získány experimentálně s využitím zařízení Brockhaus Hystograph HG 200, je shrnuto v Tab. 1.

Tab. 1 Sumarizace změřených základních magnetických parametrů vybraných permanentních magnetů (B_r – remanentní magnetická indukce, H_{CB} – koercitivní síla, H_{CJ} – intrinsitní koercitivní síla, $(BH)_{max}$ – maximum objemové hustoty energie)

Tab. 1 Collection of measured fundamental magnetic parameters of selected permanent magnets (B_r - residual induction, H_{CB} - coercive force, H_{CJ} - intrinsic coercive force, $(BH)_{max}$ - maximum value of energy product)

Materiál	Rozměr (příčný rozměr, resp. průměr × výška)	B_r	H_{CB}	H_{CJ}	$(BH)_{max}$	
	(mm)	(T)	$(kA \cdot m^{-1})$		$(kJ \cdot m^{-3})$	
NdFeB – N35SH	válec $\varnothing 8 \times 8$	1,156	897,4	1606,2	261,4	
NdFeB – N33EH	dutý válec $\varnothing 6 \times 3 \times \varnothing 3$	1,148	893,5	1962,1	258,2	obr. 2
NdFeB – N33UH	válec $\varnothing 7,5 \times 4$	1,137	894,8	2046,5	253,1	obr. 3
NdFeB – N33SH	válec $\varnothing 8 \times 8$	1,146	889,5	1606,2	249,4	
NdFeB – N50	hranol $10 \times 10 \times 18$	0,985	580,0	902,9	142,7	
NdFeB – N45	hranol $10 \times 10 \times 18$	0,949	506,8	843,3	118,7	
Sm-Co – S24	válec $\varnothing 12 \times 8$	0,96	745,8	1425,8	188,3	
Ferit – prášek	tableta 20	0,178	84,9	126,7	4,7	obr. 1
Ferit	válec $\varnothing 10 \times 9$	0,343	217,7	231,1	22,17	
AlNiCo	válec $\varnothing 8 \times 8$	0,615	67,5	77,2	15,7	
AlNiCo - LNG 37	válec $\varnothing 10 \times 12$	1,2	48,3	51,2	37,1	

S ohledem na experimentálně specifikované parametry lze magnet v předposledním řádku Tab. 1 zařadit do obchodní kategorie AlNiCo 4 a magnet v posledním řádku do kategorie AlNiCo 5 [10].

SmCo permanentní magnety se dodávají ve dvou základních složeních: $SmCo_5$, které jsou odolné vůči korozi, a Sm_2Co_{17} , kde se deklaruje velmi vysoká odolnost vůči korozi. Tyto typy magnetů vynikají velmi dobrou teplotní stabilitou s aplikacemi až do teplot 350 °C. Minimální provozní teplota je na hranici jednotek K. Experimentálně testovaný SmCo permanentní magnet svými magnetickými parametry odpovídá prvkovému zastoupení 2:17 [11].

Obr. 2 a 3 ukazují experimentální výstupy pro dva druhy permanentních magnetů na bázi NdFeB s chemickým složením $Nd_2Fe_{14}B$. Tyto magnety se vyznačují vysokou hodnotou remanence (Tab. 1) a úrovní hustoty magnetické energie. Permanentní magnety NdFeB bez povrchové úpravy podléhají velmi rychle korozi. Druhým, velice výrazným omezujícím faktorem, je nízká maximální hodnota teploty při aplikacích těchto magnetů – činí přibližně 80 °C. Neodymové permanentní magnety série EH a UH (Tab. 1) jsou charakteristické vysokou hodnotou koercitivní síly – běžně větší než $2\,000\,kA \cdot m^{-1}$ – a extrémní úrovní hustoty magnetické energie [12].

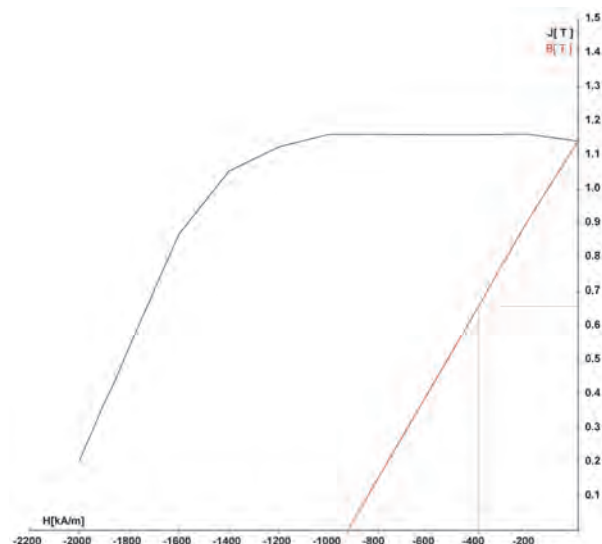
Specifikace hodnot koercitivní síly u velmi tvrdých permanentních magnetů je zásadní předností zařízení Brockhaus Hystograph HG 200.

Závěr

Aplikace měřicího systému Brockhaus Hystograph HG 200 je plně automatizovaná. Jediným manuálním krokem je nastavení vzduchové mezery mezi pólovými nástavci magnetizačního obvodu. Součástí experimentální sestavy je řídicí a vyhodnocovací jednotka se speciálním softwarem, kdy výstupem měření jsou jednak průběhy závislosti $B = f(H)$, resp. $J = g(H)$, jednak numericky vypočítané základní magnetické parametry analyzovaného vzorku (obr. 1 – 3). Při testování vzorků větších rozměrů s extrémními hodnotami koercitivní síly ($H_{CJ} > 2\,000\,kA \cdot m^{-1}$) může nastat situace, kdy s ohledem na mezní parametry měřicího zařízení není možno dosáhnout průsečíku magnetizační křivky J s osou intenzity vnějšího magnetického pole a tím specifikovat hledaný parametr H_{CJ} (obr. 4).

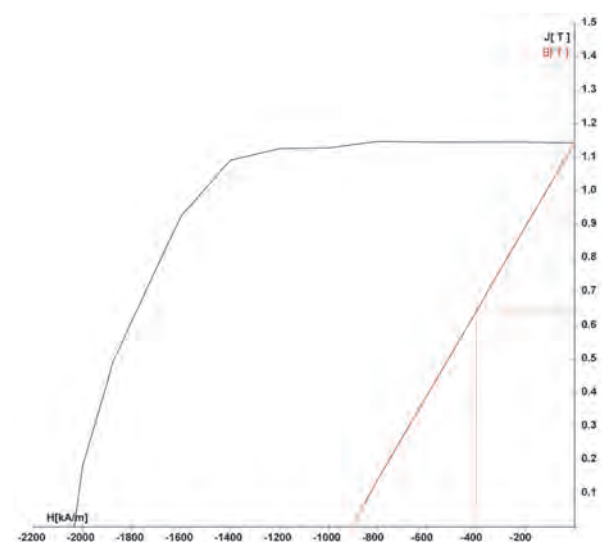
Řídicí software v tomto případě vyhodnotil pro parametr H_{CJ} hodnotu přibližně $2\,031\,kA \cdot m^{-1}$. Pokud bychom provedli geometrickou interpolaci z grafu na obr. 4, získali bychom hodnotu asi o $100\,kA \cdot m^{-1}$ větší při srovnání s výstupem řídicího počítače. Jednou z možností, jak specifikovat hodnotu parametru H_{CJ} u takového vzorku, je porovnání hodnot s výsledky získanými u magnetů stejného složení a menších rozměrů, kdy bylo dosaženo během měření průsečíku magnetizační křivky a osy hodnot externí magnetické intenzity (musíme mít ovšem na zřeteli skutečnost, že magnetizační procesy jsou i funkcí geometrie vzorku). V našem případě je tato situace znázorněna na obr. 3.

Zde parametr H_{CJ} dosáhl hodnoty $2046,5 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, která je blízká úrovni H_{CJ} získané u vzorku na obr. 4 numeric-kým zpracováním. Informaci o magnetizačním procesu v analyzovaném vzorku přináší také průběh (strmost) závislosti v grafické interpretaci označené $J(T)$ jako funkce intenzity vnějšího magnetického pole. V intervalu hodnot intenzit vnějšího magnetického pole od $1\,600$ do $2\,000 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (mimo limitní hodnoty magnetizačního pole) jsou sklony průběhu $J(T)$ u obou vzorků velmi blízké. Lze tedy prohlásit, že hodnota H_{CJ} u vzorku č. 4 bude blízká úrovni $2\,050 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$.



Obr. 4. Příklad magnetizační křivky permanentního magnetu typu NdFeB, kdy nebylo experimentálně dosaženo hodnoty H_{CJ} , $B_r = 1,142 \text{ T}$, $H_{CB} = 923,87 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CJ} = 2030,58 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 262,94 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$

Fig. 4. NdFeB permanent magnet measurement in the case, when magnetisation curve is not complete, $B_r = 1,142 \text{ T}$, $H_{CB} = 923,87 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CJ} = 2030,58 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 262,94 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$



Obr. 5 Výsledky opakovaného měření vzorku permanentního magnetu (prvotní měření obr. 3), $B_r = 1,144 \text{ T}$, $H_{CB} = 905,52 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CJ} = 2034,44 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 257,13 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$

Fig. 5. Repeated measurement of permanent magnet sample related to Fig. 3, $B_r = 1,144 \text{ T}$, $H_{CB} = 905,52 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $H_{CJ} = 2034,44 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\max} = 257,13 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$

Důležitým faktorem měření magnetických vlastností permanentních magnetů je opakovatelnost a reprodukovatelnost výsledků. Na obr. 5 je graf a statistika výsledků opakovaného měření vzorku s měsíční prodlevou, který při prvním měření vykazoval parametry uvedené na obr. 3. Pokud porovnáme hodnoty jednotlivých parametrů při obou měřeních, můžeme konstatovat, že rozdíly se nacházejí v intervalu $1 - 3 \%$ v porovnávaných kategoriích. Z hlediska rutinních magnetických měření lze tento výsledek považovat za velmi dobrý.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a projektu Grantové agentury České republiky (# 15-21547S).

This paper was created in the Project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and has been supported by the Grand Agency of the Czech Republic (project # 15-21547S).

Literatura

- [1] LOWTHER, D. A., SILVESTER, P. P. *Computer-Aided Design in Magnetics*. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
- [2] PETERSON, A. F., RAY, MITTRA, S. L.. *Computational Methods for Electromagnetics. IEEE/OUTP Series on Electromagnetic Wave Theory*, IEEE Press, Piscataway, 1998.
- [3] ŽEŽULKA, V., PIŠTORA, J., LESŇÁK, M., STRAKA, P., CIPRIAN, D., FOUKAL, J. Intensity Distribution of Strong Magnetic Fields Created by Opposing Linear Halbach Assemblies of Permanent Magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 345 (2013), 7–12.
- [4] HALBACH, K. Strong Rare Earth Cobalt Quadrupoles. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, NS-26 (1979) 3882.
- [5] WANG, Z., YANG, W.H., ZHANG, X. B., HU, L. L., WANG, H. X. A Design of 1.5T Permanent Magnet for MR Molecular Imaging. *IEEE Transactions on Applied Superconductors*, 20 (2010) 777.
- [6] BLOCH, F., CUGAT, O., MEUNIER, G., TOUSSAINT, J. C. Innovating Approaches to the Generation of Intense Magnetic Fields: Design and Optimization of a 4T Permanent Magnet. *IEEE Transactions on Magnetics*, 34 (1998) 2465.
- [7] MAGCRAFT (<http://www.rare-earth-magnets.com/custom-magnets>)
- [8] Brockhaus Measurements (<http://www.brockhaus.com/en/measurements/measuring-technology-for-hard-magnetic-materials/hystograph/hg-200/>)
- [9] <http://www.ferrite-info.com/information.aspx>
- [10] <http://www.seymourduncan.com/forum/showthread.php?216364-Alnico-4-vs-alnico-5>
- [11] <http://eshop.tkb.cz/content/15-technicke-informace-smco-magnety>
- [12] <http://www.pm-magnets.com/en/products.php?tid=9>

Characterization of Friction Layer of Brake Pad Using Scanning Electron Microscopy and Raman Microspectroscopy

Charakterizace frikční vrstvy brzdové destičky pomocí skenovací elektronové mikroskopie a Ramanovy mikrospektroskopie

Mgr. Kateřina Dědková, Ph.D.^{1,2}; Ing. Miroslav Vaculík, Ph.D.^{1,2}; Mgr. Kristina Čabanová^{1,2}

¹ Nanotechnology Centre, VŠB – Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic

² Regional Materials Science and Technology Centre, VŠB – Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic

Wear of friction materials symbolizes a challenge since several chemical compounds are being released during the braking process. Usually, it is very difficult to identify and describe the source of pollutant originated by vehicle operation. It can be said that wear debris shall be present in the friction layer of brake pad adhering to the rotor. Due to the fact that there is still a lack of information about chemical composition of initial brake pad, composition of friction layer and the wear debris composition, it is necessary to develop analytical methods, which make it possible to correlate microstructure and chemistry of the friction layer. In this study scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis with Raman microspectroscopy were introduced as a possible combination of analytical techniques. It provided information about morphology, elemental and phase composition of the friction layer.

Key words: brake pads; friction layer; electron microscopy; Raman microspectroscopy

Studium opotřeбенí frikčních materiálů představuje nálehavou problematiku s ohledem na skutečnost, že se během tohoto procesu se do okolí uvolňuje řada chemických sloučenin. Často je velmi obtížné identifikovat a popsat zdroj tohoto znečištění pocházejícího z provozu automobilu. Otěrové částice by měly být přítomny ve frikční vrstvě brzdové desky, která přiléhá k rotoru. S ohledem na skutečnost, že pořád není dostatek informací o vztahu mezi chemickým složením vstupní brzdové desky, složením frikční vrstvy a složením otěrových částic, je třeba vyvinout analytické metody, které umožní korelovat mikrostrukturu s chemickým složením frikční vrstvy. Tento příspěvek představuje spojení skenovací elektronové mikroskopie, energiově disperzní RTG mikrospektroskopie a Ramanovy mikrospektroskopie jako možnou kombinaci analytických metod. Jejich spojení poskytuje informace o morfologii, prvkovém i fázovém složení frikční vrstvy.

Klíčová slova: brzdové destičky; frikční vrstva; elektronová mikroskopie; Ramanova mikrospektroskopie

The brake pad is a multicomponent system, which is typically created by more than 10 constituents – reinforcing agents, abrasives, lubricants, binders and fillers [1]. Phenolic resin is used as a matrix and several metals, ceramics, minerals, carbons or polymers are present in the typical brake pad. Exact formulation is know-how of producer and it variates according to applications. Several studies presented chemical composition and study of the morphology of wear particles released from brake pads [2, 3]. It was described that chemical composition of wear debris is almost similar to the chemical composition of friction layer. Distribution of constituents in friction layer is crucial for the braking process. High pressure and temperature occur during braking, therefore various changes of morphology and chemistry can occur. Formation of friction layer in respect to wear performance has been studied [4] and it revealed that

particles, which escaped the friction interface create the friction layer. Electron microscopy made it possible to uncover [2, 5, 6] that the presence of smaller particles has a high influence on wear debris emission. Authors Malachová et al. [7] studied toxicity and mutagenicity of wear debris and found that wear debris were acutely toxic but mutagenicity was not observed.

Properties of the friction layer determine the friction performance of the brake pad. However, there is still lack information about the relationship between the chemical composition of initial pad formula and composition of friction layer, and also between the composition of friction layer and wear debris composition. Additional studies of friction layer formation and its contribution to brake process are therefore necessary. The aim of this study is to propose new possible combination of analytical methods focused

on mapping of friction layer, which would enable the correlation of microstructure and the chemistry of the friction layer.

Materials and methods

Model brake pad

A model pad of the following composition (CuS, CuZn, CuSnP, Sn, iron fibers, graphite, coke, aramid fibers, BaSO₄, ZrO₂, FeCr₂O₄, SiO₂, SiC, MgO, ZnO, MoS₂, Al₂O₃, SnS, rubber, phenolic resin) was prepared and tested according to the procedure ISO 26867:2009 Road vehicles -- Brake lining friction materials -- Friction behavior assessment for automotive brake systems was used for the automotive brake dynamometer test [8]. Brake dynamometer tests were performed using the Compact Brake Dynamometer Link M2800 in an environmental chamber with wind tunnel simulating corresponding air flow. The original equipment Škoda Octavia I cast-iron disc (280×22) and caliper (FS-III) were used in dynamometer test.

Microscopic analysis

Surface/friction layer was analyzed by use of scanning electron microscope (SEM) Quanta FEG 450 (FEI) equipped with EDS analyzer Apollo X (EDAX).

Raman spectra of surface/friction layer were obtained using Smart Raman Microscopy System XploRATM (HORIBA Jobin Yvon, France) with integrated light microscope Olympus BX41/51. Raman spectra were acquired with 532 nm excitation laser source, and 1 200 g·mm⁻¹ grating.

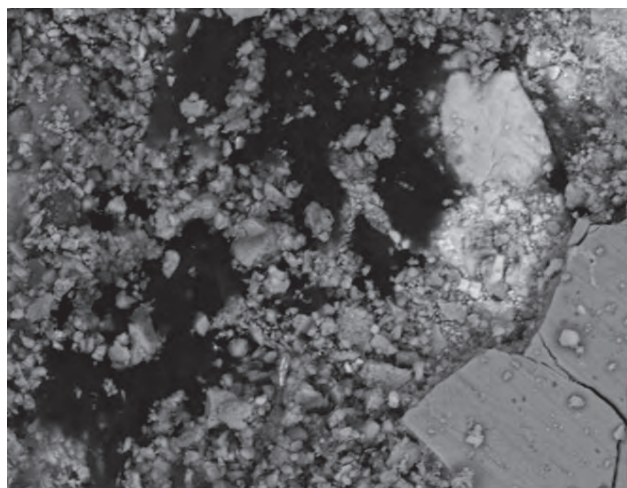


Fig. 2 Image from SEM (left) and EDS maps of selected area (right) of pad after breaking procedure (magnified selected area from figure 1)

Obr. 2 Obrázek pořízený skenovací elektronovým mikroskopem (vlevo) a EDS mapy (vpravo) vybrané části brzdové desky po brzděném procesu (zvětšená oblast z obrázku 1)

From a comparison of EDX maps of elements, it is possible to deduce the chemical origin of particles or aggregates. For instance, the map of barium and the map of sulfur correlates together and therefore it can be said that the particle is created by barite. However, it is

Results and discussion

Scanning electron microscopy is a useful tool for study and characterization of friction layer of brake pads. Typical friction layer is displayed in Fig. 1.

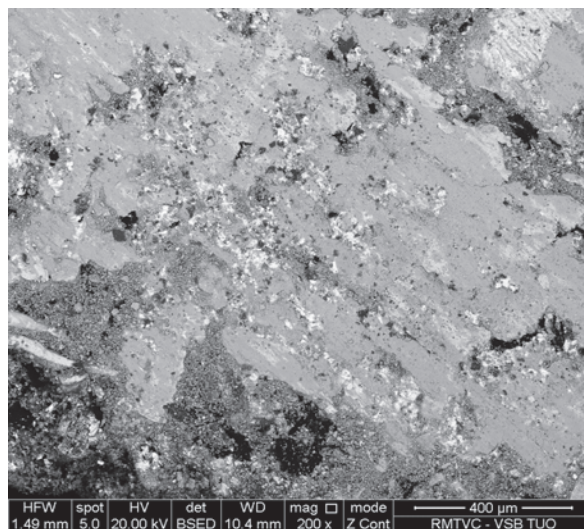
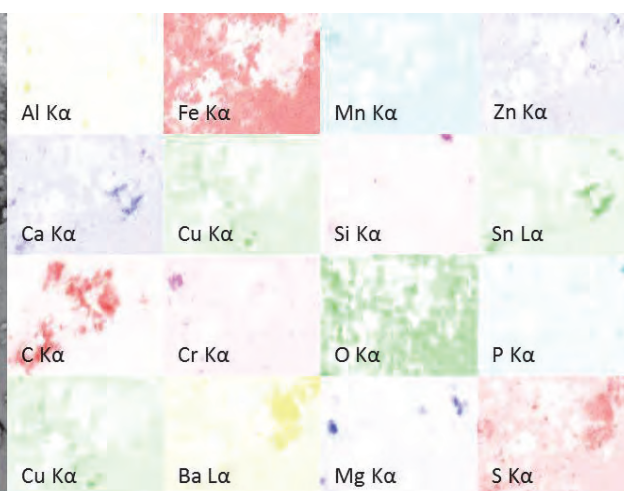


Fig. 1 Image from SEM of friction layer of the tested brake pad

Obr. 1 Obrázek ze skenovacího elektronového mikroskopu zobrazující frikční vrstvu testované brzdové desky

Back scattered electron imaging enables us to see material contrast in the studied sample. Metals, such as iron, are shown as bright white where carbon-based compounds are black. Shades of black-gray-white depend on the relative atomic mass of components. Without further EDX analysis, it is almost impossible to distinguish each components of the pad. Therefore EDX mapping was performed (Fig. 2).



not always possible to determine all particles due to the overlapping of maps and signal in general. Therefore additional analysis, which enables determination of phases, is needed.

Raman microspectroscopy allows phase point analysis and it revealed (Fig. 3) the presence of iron oxides (mainly Fe_2O_3 , and Fe_3O_4), barite (BaSO_4), graphite, amorphous carbon, molybdenite (MoS_2), aluminum oxide (Al_2O_3), copper oxide (Cu_2O) in the friction layer

of the tested brake pad. Apart from point analysis also analysis of selected area can be studied using Raman micro-spectroscope. That kind of analysis is called Raman mapping.

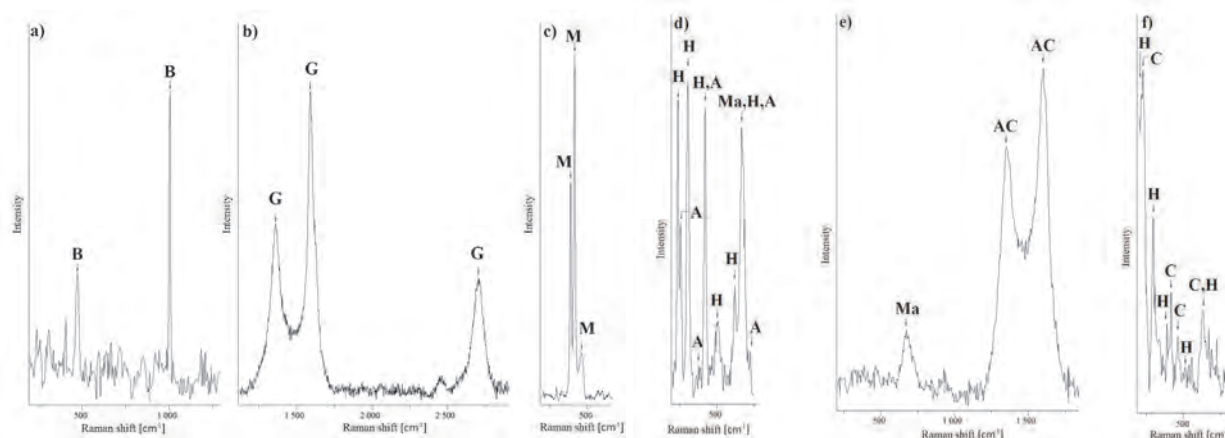


Fig. 3 Raman spectra of brake pads after braking process a) barite (B), b) graphite (G), c) molybdenite [MoS_2] (M), d) hematite [Fe_2O_3] (H), aluminum oxide [Al_2O_3] (A), and magnetite [Fe_3O_4] (Ma), e) amorphous carbon (AC), and magnetite [Fe_3O_4] (H), f) copper oxide [Cu_2O] (C), and hematite [Fe_2O_3] (H)

Obr. 3 Ramanova spektra brzdové desky po brzděném procesu a) baryt (B), b) grafit (G), c) molybdenit MoS_2 (M), d) hematit Fe_2O_3 (H), oxid hlinitý Al_2O_3 (A) a magnetit Fe_3O_4 (Ma), e) amorfni uhlík (AC) a magnetit Fe_3O_4 , f) oxid měďnatý Cu_2O (C) a hematit Fe_2O_3 (H)

Fig. 4a displays friction layer of brake pad under a light microscope, where selected area is marked. Spectral map of the selected area is in Fig. 4b, where each detected compound in real size and distribution in the friction layer can be seen. Red color represents graphite, green color represents silicon carbide and blue color represents zirconium oxide. The rest of the friction layer in the selected area was created by amorphous carbon,

which is represented by black color. According to the comparison with the scale bar, it can be assumed that graphite particles are approximately $1\mu\text{m}$ wide. Some particles consisted of several compounds. For example silicon carbide (green) is surrounded by graphite (red), as well as zirconium oxide (blue) contained a small amount of graphite. The selected analyzed area was created mainly by amorphous carbon (black).

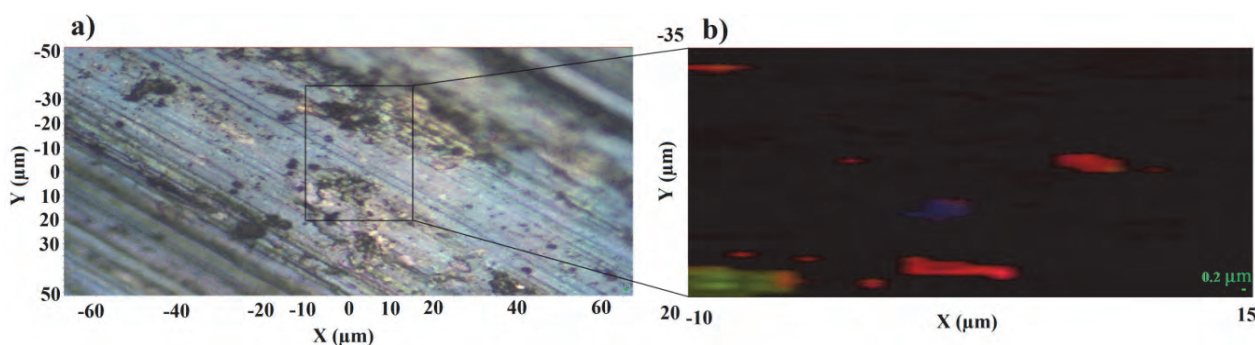


Fig. 4 Light microscopy image of the brake pad sample with marked selected area (a), corresponding spectral map (b): red color represents graphite compounds, green color represents silicon carbide, and blue color represents zirconium oxide. The black color is mainly amorphous carbon.

Obr. 4 Obrázek ze světelného mikroskopu brzdové desky s označením vybrané oblasti (a) s odpovídající spektrální mapou (b): červená barva reprezentuje složky grafitu, zelená barva reprezentuje karbid křemíku a modrá barva reprezentuje oxid zirkoničitý. Černá barva je vešměs amorfni uhlík.

Conclusions

This pilot study showed that the combination of scanning electron microscopy, EDX, and Raman microspectroscopy is useful for friction layer characterization. The combination of scanning electron microscopy, EDX, and Raman microspectroscopy is

useful for friction layer characterization. The combination of these methods enables studying of the sample morphology, elemental and phase composition. A better understanding of the process of friction layer formation and distribution of components in friction layer is important in terms of wear debris emission and its reduction.

Acknowledgement

This paper was created at the Faculty of Metallurgy and Materials Engineering within the Project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

Literature

- [1] FILIP, P., KOVAŘÍK, L., WRIGHT, M. Automotive Brake Lining Characterization, In 15th Annu. SAE Brake Colloq., 1997: pp. 41–61. DOI:10.4271/973024.
- [2] KUKUTSCHOVÁ, J., ROUBÍČEK, V., MAŠLÁN, M., JANČÍK, D., SLOVÁK, V., K. MALACHOVÁ, K. et al. *Wear Performance and Wear Debris of Semimetallic Automotive Brake Materials*, 268 (2010), 86–93. DOI:10.1016/j.wear.2009.06.039.
- [3] KUKUTSCHOVÁ, J., MORAVEC, P., TOMÁŠEK, V., MATĚJKA, V., SMOLÍK, J., SCHWARZ, J. et al. *On Airborne Nano/Micro-sized Wear Particles Released from Low-metallic Automotive Brakes*, 159 (2011), 998–1006. doi:10.1016/j.envpol.2010.11.036.
- [4] LAZIM, A.R.M., KCHAOU, M., HAMID, M.K.A., BAKAR, A.R.A. Squealing Characteristics of Worn Brake Pads due to Silica Sand Embedment into their Friction Layers. *Wear*, 358–359 (2016), 123–136. DOI:10.1016/j.wear.2016.04.006.
- [5] FILIP, P., WEISS, Z., RAFAJA, d. *On Friction Layer Formation in Polymer Matrix Composite Materials for Brake Applications*, 252 (2002), 189–198. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00873-0.
- [6] ÖSTERLE, W., URBAN, I. Third Body Formation on Brake Pads and Rotors. *Tribol. Int.* 39 (2006), 401–408. DOI:10.1016/j.triboint.2005.04.021.
- [7] MALACHOVÁ, K., KUKUTSCHOVA, J., RYBKOVÁ, Z., SEZIMOVA, H., PLACHA, D., CABANOVA, K. et al. Toxicity and Mutagenicity of Low-metallic Automotive Brake Pad Materials, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 131 (2016), 37–44. DOI:10.1016/j.ecoenv.2016.05.003.
- [8] ISO 26867: 2009 Road Vehicles -- Brake Lining Friction Materials -- Friction Behaviour Assessment for Automotive Brake Systems, (n.d.).

ArcelorMittal vidí ocel jako „perfektní materiál pro hospodářství s kruhovým oběhem“

Stahl Aktuell

22.11.2016

Až o 3 gigatuny za rok se dají snížit emise CO₂, když by byl skleníkový plyn v meziodvětvové míře zachycován a v průmyslovém měřítku dále využíván. To je jeden z prvních výsledků studie, kterou podporuje a zadává ArcelorMittal a řada dalších výrobních a poradenských firem k tématu lepšího využití průmyslových odpadních plynů v ocelářském a cementářském odvětví, jakož i v chemickém průmyslu. Výsledky studie byly představeny na světové klimatické konferenci v Marrakeši v Maroku.

Evropa: pochybnosti o prosaditelnosti zvýšení cen oceli

Stahl Aktuell

24.11.2016

V uplynulých týdnech ohlásili výrobci oceli z EU částečně i velmi výrazné zvýšení cen za své výrobky. Jako důvod jsou uvedeny většinou stoupající náklady na suroviny. Analytici švýcarské banky UBS ale pochybují o tom, zda se tyto požadavky dají v plné výši realizovat. „Tyto požadavky se objevují v tradičně slabém ročním období“, píše bankovní dům. Koncem roku odbourávají totiž mnozí odběratelé oceli své skladové zásoby. Například ArcelorMittal požaduje pro prosincové dodávky za široký pás, válcovaný za tepla cenu 550 € na tunu. Zákazníci už ovšem tuto cenu stlačili na úroveň 500 € za tunu.

Největší filtrační zařízení na světě

Rheinische Post

29.11.2016

Na továrním pozemku Thyssen v Duisburgu-Schwegeln se momentálně staví s pomocí speciálního jeřábu 100 m vysoký průmyslový komín. Je součástí nového odprašovacího zařízení, které bude dáno do provozu na jaře 2017 a bude celosvětově největším odprašovacím zařízením pro sintrovací jednotku. Zařízení s plachetkovým filtrem má dále zlepšit životní prostředí v Duisburgu.

Využití hydrometalurgických postupů pro získání vybraných kovů z elektroodpadu

Utilization of Hydrometallurgical Processes for Obtaining Selected Metals from Electrical Waste

doc. Ing. Silvie Brožová, Ph.D.¹; doc. Ing. Pavlína Pustějovská, Ph.D.²; Ing. Simona Jursová, Ph.D.³; Ing. Klára Beníčková¹; dr. inž. Manuela Ingaldi⁴

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra metalurgie a slévárenství, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

³ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Centrum energetických jednotek pro využití netradičních zdrojů energie, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

⁴ Czestochowa University of Technology, Faculty of Management, al. Armii Krajowej 19b p.309z, 42-201 Czestochowa, Poland, EU

Tento článek je zaměřený na elektrotechnický a elektronický odpad, nakládání s ním a následnou recyklaci, především hydrometalurgickými metodami. Z důvodu neustálého narůstání množství elektroodpadu prostřednictvím vysloužilých elektrozařízení je důležité řešit otázku jeho recyklace v souvislosti s platnou legislativou. Recyklaci dojde z hlediska ekologického k poklesu množství tohoto odpadu na skládkách a tím snížení zátěže životního prostředí zabráněním jeho kontaminace. Po ekonomické stránce recyklace představuje úsporu nákladů vynaložených na těžbu a prvovýrobu, získáním opětovně použitelných druhotných surovin a energií. Experimentální část je věnována hydrometalurgickému zpracování vybraných druhů elektroodpadu s následným získáním zájmových produktů. Vybrané složky elektroodpadu byly louženy v kyselinách a získané výluhy dále analyzovány na zájmové kovy.

Klíčová slova: recyklace; elektronický odpad; hydrometalurgické metody

This paper is focused on an electrical and electronic waste and on related issues concerning its handling and recycling with the use of hydro-metallurgical methods. Consideration is given to valid legislation in relation to the electrical and electronic waste and methods used for processing this e-waste, namely to mechanical, pyro-metallurgical and electro-metallurgical processes. Hydro-metallurgical methods exist, as well as ways for gaining metals from a solution, which are described in a separate chapter. The introduction deals with composition of electronic waste. It presents materials balance of personal computers with a focus on the content of plastics. Hydrometallurgical processes are one of the essential processes used for production of metals from waste. They are based on leaching of pre-treated concentrate, which is sulphides burnt most often to gain sulphates, which are well soluble in suitable leaching agents. Two following phases are the product - leaching substance – the solid residue – and leach containing metal of our special interest. Then we gain a metal from the leach through the number of processes. The most suitable for leaching is the use of autoclave due to the shorter time of leaching and possibly the highest yield of metals. The main part of the paper is focused on the experimental measurement of the selected components of the e-waste that were leaching under laboratory conditions in acids with subsequent analysis of leachates for metals of interest.

Key words: recycling; electronical waste; hydro-metallurgical methods

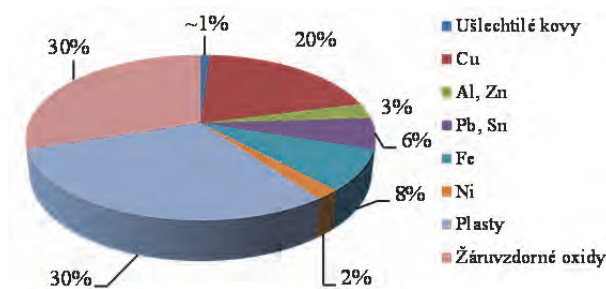
Díky rychlému rozvoji elektroniky se naprosto funkční zařízení již při uvedení do prodeje stávají zastaralými, a to nejen elektronické výrobky, ale i produkty například strojírenského průmyslu, zejména čerpadla s elektrickým pohonem, elektroinstalace osobních a nákladních automobilů, tramvají, letadel, telefonní a bankovní automaty a další zařízení [1]. Do skupiny elektroodpadu patří podle legislativy OEEZ vyřazené výrobky, jejich části a moduly obsahující elektronické součástky. Radíme

sem např. kancelářskou techniku, spotřební elektroniku pro volný čas, elektrická zařízení pro domácnost, malé domácí spotřebiče a další.

Zvýšenou pozornost požadují obzvláště kondenzátory s obsahem PCB, baterie a desky s plošnými spoji. Množství tohoto odpadu ročně stoupá. V EU vyprodukují obyvatelé okolo 8 mil. t elektroodpadu ročně [3]. Před dvěma lety svět statisticky vyprodukoval takřka

42 mil. t elektroodpadu. Největší část představovaly ledničky, pračky a jiné. Minoritní část byla zastoupena telefony, kalkulačkami, počítači a dalšími.

U elektroodpadu je mnohdy obtížné určit složení, z důvodů převratné změny jak v technologiích, tak i ve volbě materiálu v tomto výrobním odvětví. Elektronický odpad se skládá především z kovů, žáruvzdorných oxidů a plastů. Plastová složka elektroodpadu je vyrobena z velké části polymery, mezi které zahrnujeme polyvinylchlorid, polyetylen, polypropylen, polyester a jiné. Tyto plasty jsou obvykle modifikovány přísadami zpomalující hoření. SiO_2 , Al_2O_3 a oxidy alkalických zemin jsou významnou složkou žáruvzdorných materiálů. Kovy obsažené v tomto odpadu dělíme na základní a ušlechtilé kovy. Mezi základní kovy, představující 39 % odpadu, řadíme Cu (20 %), Fe (8 %), Ni (2 %), Sn (4 %), Pb (2 %), Al (2 %) a Zn (1 %). Ušlechtilé kovy zastupuje Au (0,1 %), Ag (0,2 %), a Pd (0,005 %). Na obr. 1 je graficky zobrazeno procentuální složení elektroodpadu. [1]



Obr. 1 Složení elektroodpadu [1]

Fig. 1 Composition of the electrical waste [1]

Podle faktorů, které ovlivňují materiálové složení elektroodpadu, lze odpadům přiřadit druh výrobků, zemi původu, výrobce, velikost zařízení, rok výroby a rovněž použité analytické metody.

Stále více je věnována pozornost složkám elektroodpadu obsahujícím vysoce rizikové kovy a jejich sloučeniny, jako je olovo, kadmium a rtuť a také ostatní kovy a jejich sloučeniny, které ohrožují životní prostředí, např. antimon, arzen, berylium, selen a chrom. [3 – 11]

Experimentální část

Vlastní experimenty byly věnovány hydrometalurgickému zpracování vybraných druhů elektroodpadu (mobilní telefony, počítače) s následným získáním zájmových produktů. Všechny laboratorní úlohy byly prováděny v laboratoři Katedry neželezných kovů, rafinace a recyklace na VŠB – TU Ostrava.

Pro vstupní materiál ke zpracování byly zvoleny nefunkční mobilní telefony různých značek, především jejich kovové části, bez akumulátoru a části z vyřazených počítačů (desky plošných spojů). Mobilní telefony a části z počítačů byly podrobeny po ruční demontáži mletí ve střížném mlýnu SM 2000 RETSCH na požadovanou velikost – 2 mm a následnému loužení v příslušné kyselině. Mletí probíhalo za standardních podmínek několikastupňově. Podrobnější informace jsou uvedeny v literatuře [2]. V Tab. 1 je uvedena vstupní okamžitá relativní analýza použitého materiálu. Hrubý podíl představuje velikost částic nad 2 mm a jemný podíl pod tuto hranici. Ta byla provedena pomocí ručního (mobilního) rentgenového spektrometru DELTA PROFESSIONAL Dynamic XRF, který je nakalibrován dle standardních podmínek.

Tab. 1 Vstupní chemická analýza naměřená ručním rentgenovým spektrometrem

Tab. 1 Input chemical analysis measured by manual X-ray fluorescence spectrometer

Vstupní materiál	Prvek (hm. %)											
	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Au	Pb
Hrubý podíl	5,49	0,04	0,03	0,32	0,1	13,83	0,14	0,06	0,41	0,25	0,24	0,07
Jemný podíl	5,94	0,09	0,06	0,63	0,26	9,9	0,38	0,21	1,11	0,21	0,22	0,63

K loužení elektroodpadu byl použit v první sadě pokusů 10% roztok kyseliny sírové. Doba loužení byla stanovena na 3 a 6 hodin, teplota loužení 30 a 60 °C, rychlost otáček při loužení byla 200 otáček/min. Vstupní materiál o hmotnosti 12,5 g byl loužen v objemu 250 ml 10% kyseliny sírové. Poměr P:K byl 1:20. Loužení probíhalo na magnetických míchadlech a po ukončení byl mechanicky oddělen výluh od loužence (podrobný postup je uveden v literatuře [2]), který byl vysušen a podroben orientační analýze na obsahy kovů. Výluh se upravil a dále analyzoval metodou AAS v Centru nanotechnologií na VŠB – TU Ostrava.

V druhé sadě experimentů byla použita jako loužící činidlo 10% kyselina dusičná. Teplota loužení byla opět

30 a 60 °C, doba 3 a 6 hodin, hmotnost vzorku byla vyšší – 25 g a objem roztoku 10% kyseliny dusičné byl 200 ml z důvodu upravení poměru P:K na 1:8 (podrobné informace jsou v literatuře [2]). Postup loužení probíhal stejně jako u experimentů s kyselinou sírovou. Po ukončení loužení se oddělil výluh od loužence, který byl po vysušení také podroben analýze. Toto měření ukázalo, že většina ušlechtilých kovů zůstala v louženci, což potvrzuje teoretické předpoklady.

Následovalo provedení analýz kapalně části produktu na vybrané zájmové kovy: např. Cu, Zn, Pb, Fe, Ni. Analýzy výluhů byly také provedeny v Centru nanotechnologií VŠB – TU Ostrava.

Diskuse výsledků

V následující části byly zhodnoceny výsledky provedených experimentálních měření. K posouzení jsou v Tab. 2 a Tab. 3 vyjádřeny obsahy vybraných kovů v analyzovaných výluzích (jemný podíl) za zvolených podmínek. [2]

Tab. 2 Obsahy vybraných kovů v analyzovaných výluzích kyseliny sírové za zvolených podmínek

Tab. 2 Contents of the selected metals in the analyzed extracts of sulfuric acid under the selected conditions

Teplota loužení (°C)	Doba loužení (h)	Cu	Zn	Fe	Pb	Ni
		(mg·l ⁻¹)				
30	3	5,15	30	100	3,64	8,32
60	3	5,24	37	163	3,79	6,37
30	6	3,61	36	127	3,25	6,97
60	6	3,67	37	280	2,82	15,63

Tab. 3 Obsahy vybraných kovů v analyzovaných výluzích kyseliny dusičné za zvolených podmínek

Tab. 3 Contents of the selected metals in the analyzed extracts of nitric acid under the selected conditions

Teplota loužení (°C)	Čas loužení (h)	Cu	Zn	Fe	Pb	Ni
		(g·l ⁻¹)				
30	3	22,0	1,2	2,3	1,7	1,5
60	3	28,6	1,9	4,0	2,9	3,1
30	6	25,3	1,8	3,3	2,1	2,1
60	6	36,9	2,0	3,2	3,3	3,1

Z výše uvedených výsledků analýz lze usoudit, že loužení elektroodpadu ovlivňuje mnoho parametrů. Je to převážně teplota, doba loužení a volba loužicích činidel. Důležitým parametrem loužení je i poměr P:K, z důvodu co nejvyššího převedení kovu do roztoku. Tento poměr byl u zvolených kyselin rozdílný. U H₂SO₄ byl zvolen 1:20 a u HNO₃ 1:8. [2]

Loužení v H₂SO₄ ukazuje, že s vyšší teplotou dochází k lepšímu převedení kovu do roztoku. Výjimku tvoří ve dvou vzniklých situacích Pb a Ni. Doba loužení měla za vzniklých okolností značný vliv na vyluhování Fe a Ni, kdy při narůstající teplotě (60 °C) a delší době loužení (6 h) došlo k výraznému zvýšení koncentrací těchto kovů. [2]

U loužení v HNO₃ bylo zjištěno obdobně jako u H₂SO₄, že s vyšší teplotou dochází k vyššímu množství převedeného kovu do roztoku, avšak mimo Fe, kdy se u něj v jednom případě prokázal opak. Doba loužení měla za vzniklých okolností také podstatný vliv na koncentraci Cu, Pb a Ni, kdy při narůstající teplotě (60 °C) a delší době loužení (6 h) došlo ke značnému zvýšení koncentrací těchto kovů. U Cu, Fe, Pb a Ni došlo rovněž ke značnému zvýšení koncentrací v roztocích i při kratší době loužení (3 h) a vyšší teplotě (60 °C).

Porovnání analýz výluhů ukazuje, že pro získání vyšších koncentrací zájmových kovů z elektroodpadu je vhodnější loužení v HNO₃. Další možné metody pro získání

kovů z výluhu budou předmětem následujících experimentů. [2]

Závěr

Článek se zabývá problematikou související s elektro-technickým a elektronickým odpadem, vyřazenými mobilními i telefony a částmi PC a metodami používanými k jeho zpracování.

Cílem práce bylo zaměřit se na hydrometalurgické metody používané ke zpracování elektroodpadu a na způsob získávání kovů z výluhů cementací.

K často používaným metodám zpracování elektroodpadu patří hydrometalurgické postupy. Mezi přednostmi využití těchto metod patří efektivní výtěžek kovů a další možnost zpracování odpadního loužence pro získání druhotných surovin. Účinná kontrola kontaminace životního prostředí a vhodnější pracovní podmínky (nízká prašnost, nízké teploty) jsou také důležitým aspektem těchto způsobů zpracování. Výhodné použití těchto metod je rovněž spojené s ekonomickou účinností v rámci používání sorpčních a extrakčních metod.

V experimentální části se zhodnotila metoda loužení vybraných druhů elektroodpadu v loužicích činidlech. Získané produkty byly dále podrobeny analýze atomovou absorpční spektrometrií s cílem stanovení koncentrace zájmových kovů. Výsledky práce by měly být předmětem dalších zkoumání.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a projektu SP2016/132.

Literatura

- [1] KRIŠTOFŮVÁ, D. *Recyklace ušlechtilých kovů*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2001. ISBN 80-7078-939-5.
- [2] BENÍČKOVÁ, K. *Hydrometalurgické zpracování vybraných druhů elektroodpadu*. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava, 2016. 86 s.
- [3] BROŽOVÁ, S., KONSTANCIÁK, A., VÁŇOVÁ, P., JURSOVÁ, S., PUSTĚJOVSKÁ, P., INGALDI, M., KARDAS, E. *Možnosti recyklace vybraných materiálů/Możliwość recyklingu wybranych materiałó*. Monografie. Bmo: Akademické nakladatelství CERM, 2014, 100 s. ISBN 978-80-7204-880-9.
- [4] HAVLÍK, T. *Hydrometalurgia*. Košice: Emilena Košice, 2005. ISBN 80-8073-337-6.
- [5] PUSTĚJOVSKÁ P., BROŽOVÁ S., JURSOVÁ, S. Environmental Benefits of Coke Consumption Decrease. In *Metal 2010, 19th International Conference on Metallurgy and Materials*, Rožnov pod Radhoštěm, 18.-20.5.2010, Tanger, spol. s r. o., Ostrava, s. 79–83, ISBN 978-80-87294-17-8.
- [6] KARDAS, E. The analysis of quality of ferrous burden materials and its effect on the parameters of blast furnace process. *Metallurgy*, 52 (2013) 2, 149–152.
- [7] SAFINA a.s. Recyklace. [Online] PORING s.r.o., RedWeb s.r.o., 2016. [cit: 9.3.2016] <http://www.safina.cz/vykup-recyklace-drahych-kovu>
- [8] RUMPOLD s.r.o. *Elektroodpady*. [Online] Impressum, 2016. [Citace: 21. Březen 2016.] <http://www.rumpold.cz/cs/sluzby/#elektro>

- [9] HAVLIK, T., ORAC, D., PETRANIKOVA, M., MISKUFOVA, A. Hydrometallurgical Treatment of Used Printed Circuit Boards after Thermal Treatment. *WASTE MANAGEMENT*, 31 (2011) 7, p. 1542–1546. ISSN 0956-053X
- [10] BILÍK, J., PUSTĚJOVSKÁ, P., BROŽOVÁ, S., JURSOVÁ, S. Efficiency of Hydrogen Utilization in Reduction Processes in Ferrous Metallurgy. *Scientia Iranica*, 20 (2012) 2, 337–342, DOI: 10.1016/j.scient.2012.12.028. ISSN 1026-3098.
- [11] HAVLIK, T., KUKURUGYA, F., MISKUFOVA, A., JASCIK, J. Kinetic Study and Optimization of EAF Dust Atmospheric Leaching in Sulphuric Acid Solution. In *METAL 2015: 24th International Conference on Metallurgy and Materials*, pp. 1197–1202, 3-5. June, 2015, Brno, ISBN 978-80-87294-62-8.
- [12] LNĚNÍČKOVÁ, L., PUČOVÁ, J., ŠVANDOVÁ, V. *Elektrolýza. Webchemie*. [Online] Creative Commons, 18. únor 2014. [cit. 4.2.2016.] <http://www.webchemie.cz/elektrolýza.html>

Hasicí vozy v koksovně hutí ArcelorMittal Ostrava jezdí nově bez strojníků

Huť ArcelorMittal Ostrava dosáhla dalšího úspěchu na poli automatizace. Závod automatizace dokončil projekt bezobslužného provozu hasicích vozů na koksárenských bateriích 1 a 2, který byl zahájen počátkem loňského roku. V průběhu roku se provedly veškeré nutné úpravy a koncem roku proběhla zkušební fáze, kdy se bezobslužný provoz testoval ještě za přítomnosti strojníků. Nyní už jezdí hasicí vozy zcela samy.

„Strojníky, kteří v hasicích vozech dosud pracovali, můžeme nyní díky bezobslužnému provozu využít jako strojevodoucí, po nichž je v huti vysoká poptávka,“ říká ředitel závodu automatizace Miroslav Hýbl.

Jak dnes vypadá rutinní jízda bezobslužného hasicího vozu? Hasicí vůz sám přijede dle plánu ke konkrétní komoře na koksovně, po vytlačení koksu do vozu se přesune pod hasicí věž, kde se hořící koks uhasí. Pak vůz přejede k rampě a uhašený hotový koks se z něj vysype. Celý tento proces se neustále opakuje. Ročně ostravská huť vyrobí přibližně 1,2 milionu tun koksu, který se ve vysokých pecích používá jako vsázka pro výrobu surového železa.

Bezobslužný provoz hasicích vozů ale není jediným úspěchem automatizace koksovny. K dalším patří například automatizace vybavení skladu benzolu, automatizace provozu biologické čistírny odpadních vod a vývoj informačního systému koksovny. *„Dříve se o počítačové systémy koksovny starala externí firma. Ted' už běží celý závod na systému, který vyvíjíme sami,“* dodává Hýbl.



Nový fluidní kotel K14 v ArcelorMittal

Ostravská energetická společnost TAMEH Czech, která je součástí společného podniku skupin ArcelorMittal a Tauron, uvedla v prosinci 2016 do provozu nový fluidní kotel K14 za 1,8 mld. korun, který nahrazuje čtyři nejstarší uhelné kotle. Technologii postavil finský dodavatel Valmet. Část oceli, z níž je kotel postaven, dodala huť ArcelorMittal Ostrava a její dceřiné společnosti.

Nový kotel K14 má vysokou garantovanou účinnost, která přesahuje 92 % při dosažení velmi nízkých emisí: emise oxidů síry snížil o 1 000 tun a emise dusíku o 700 tun ročně. Dokonalé odprášení spalín pak zajišťuje moderní tkaninový filtr.

Kotel je 54 metrů vysoký a je zavěšen na ocelové konstrukci o hmotnosti přes 1 200 tun. Tlakové části kotle jsou rovněž ocelové a váží dalších 1 000 tun. Kotel vyrábí z černého uhlí páru, která slouží k výrobě elektrické energie, tepla a stlačeného a dmýchaného vzduchu pro provoz ostravské hutě. Pro nájezd je vybaven čtyřmi plynovými hořáky s instalovaným výkonem 4 × 30 MW.



- bc -

Metalurgický odpad a jeho využití

Metallurgy Waste and its Utilisation

Ing. Hana Ovčáčková, Ph.D.; doc. Ing. Jozef Vlček, Ph.D.; Ing. Mario Machů, Ph.D.

VŠB – Technická univerzita Ostrava; Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

*S výrobou surového železa a oceli je spjata produkce odpadů různé povahy a vlastností. Nejznámějším velkoobjemovým odpadem s již osvědčeným využitím je zchlazená (granulovaná) vysokopecní struska. Kromě strusky se produkují i jiné metalurgické odpady, které mají potenciál využitelnosti. Takovými odpady jsou okuje a odprašky z aglomerace. Okuje a odprašky vznikají v každém hutním podniku. Vzhledem k jejich chemické povaze, a to především vzhledem k obsahu železitých oxidů, mohou být tyto materiály využívány jako pigment. Pigmenty, především železité, mají široké uplatnění v různých průmyslových oblastech. Článek se zaměřuje na charakterizaci okujů a odprašků z hlediska chemického složení, granulometrie, strukturní mikroanalýzy. Dále práce popisuje návrh pro přípravu glazur a engob z těchto odpadních látek. Kromě toho byly tyto materiály použity pro obarvení betonových směsí. Výsledné barevnosti, tedy hodnoty $L^*a^*b^*$, byly stanoveny spektrofotometrem a vyhodnoceny.*

Klíčová slova: pigment; okuje; odprašky; glazura; engoba

*Iron and steel production is associated with secondary production of wastes of different properties and characteristics. The most famous high-volume waste is (granulated) blast furnace slag, which has practical use. Besides producing slag also other metallurgical wastes are produced, which are formed during technological process and they have the potential usefulness. These are wastes, such as scale and dusts from sintering. Scale and dust are generated in each metallurgical company. These materials can be reused in the production, or they can be dumped at a landfill. Optimal chemical composition of these materials predetermines them for another application. These materials can be used as a pigment due to their chemical properties, mainly content of ferric oxides. Pigments, especially iron pigments, are widely used in various industrial fields, for example in ceramic industry, civil engineering, stationery, printing, etc. Pigments can be natural or synthetic. Nowadays most pigments can be prepared in laboratory through chemical process. The article focuses on the characterization of scale and dust in terms of chemical composition, particle size and structural microanalysis. Experiment describes the preparation of glazes and engobes and their application on ceramic body. Glaze is a vitreous coating on the surface of a ceramic body. Glaze has an impact on the technical and esthetical properties. Engobe is a coating of fine ceramic materials of suitable chemical composition, applied on raw ceramic product. After firing it has different properties than glaze. It is non vitreous and it is used for surface treatment. Furthermore, these materials were used for colouring of concrete mixtures. The resulting colours, thus $L^*a^*b^*$, were determined by a spectrophotometer and evaluated.*

Key words: pigment; scale; dust; glaze; engobe

Využití odpadů pro produkci pigmentů limituje mnoho faktorů. Je nutné podstoupit určitou škálu procesů pro jejich uplatnění a zavedení do výrobní praxe. Odpady jsou materiálově využitelné tehdy, pokud nemají negativní vliv na životní prostředí a splňují všechny potřebné technické parametry. Nové využití metalurgického odpadu patří mezi klíčové a často diskutované otázky v Moravskoslezském kraji. Není to problematika nová, ale stále se hledají kroky a postupy, jak s odpady užitečně nakládat. Kromě hlavních odpadů jako je struska, popílek aj., se našla možnost využít i jiné metalurgické odpady, které mohou být použity jako pigmenty.

Pigmenty, a to především železité, obsahující FeO , magnetit Fe_3O_4 a hematit Fe_2O_3 , mají široké uplatnění v různých průmyslových odvětvích, jako je výroba smaltů, gumárenství, výroba papíru, stavební průmysl

(např. probarvování zámkové dlažby, střešní krytiny, omítkových směsí, asfaltu), barev v keramickém průmyslu a při barvení plastů. Roste zájem o pigmenty na bázi oxidů železa, jež splňují podmínku netoxicity, chemické stálosti, trvanlivosti a možnosti úprav široké škály barevných odstínů při nízkých nákladech [1].

Pigmenty jsou definovány jako jemnozrnné, barevné sloučeniny, nerozpustné ve vodě a pojivech. Převážná část pigmentů je konstituovaná na bázi oxidů. Důvodem je vysoká stabilita oxidů v roztavené silikátové glazure. Pigmenty se rozdělují na anorganické a organické a podle svého vzniku na syntetické a přírodní. V keramickém průmyslu se pigmenty používají pro přípravu glazur. Glazura je skelný povlak na povrchu keramického produktu. Z estetického hlediska glazura zlepšuje vzhled výrobku, hladkost, lesk, barevnost

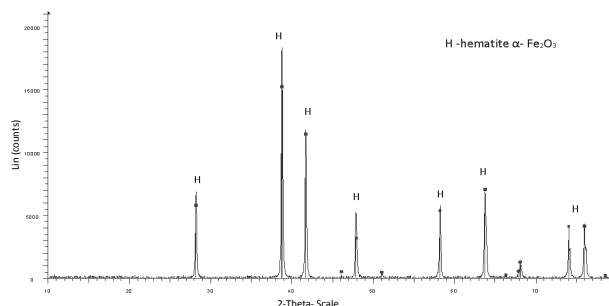
povrchu, z technického hlediska uzavírá pórovitost střepu, zvyšuje mechanickou pevnost glazovaného tělesa. Glazura je složena z několika druhů pigmentů založených na oxidech, které tam vnášejí právě ty barvy a vlastnosti, které jsou finálně požadovány.

Pigmenty musí vykazovat tepelnou a chemickou stabilitu za vysokých teplot a musí být inertní k chemickému působení roztavené glazury. V minulosti se pro barvení do červena používaly rumělky neboli červené hlínky. V současné době je většina železitých pigmentů syntetického původu. Existuje hned několik metod na jejich výrobu, např. tepelný rozklad solí železa, srážecí procesy, nebo redukce organických sloučenin železa.

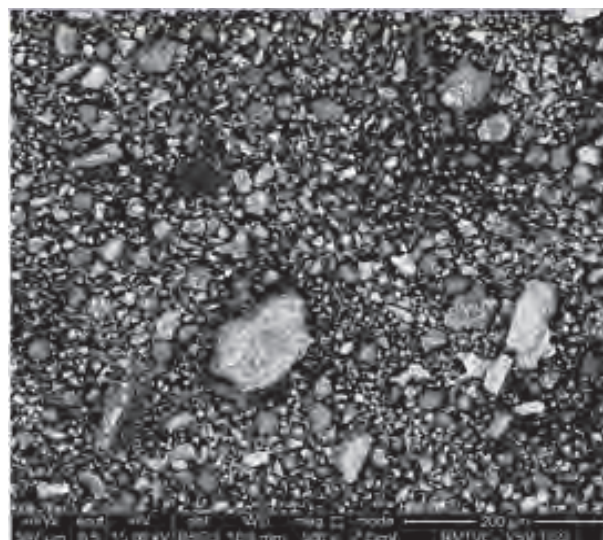
Tato práce je zaměřena na využití okují, resp. okujových kalů a odprašků z aglomerace jako zdroje pigmentů do glazur, engob a betonů. Okuje vznikají při ohřevu a tepelném zpracování v hutním procesu. Obecně vykazují dynamické vlastnosti, které se projevují jak vznikem, tak snížením vyšších oxidů železa. Vrstvy okují jsou bohaté na kyslík a železo [2]. Převážná část odpadních okují je zpětně použitelná jako vsázka do aglomerace. Okuje, zvláště jemnozrnné, mohou být také vhodnou alternativou pro přípravu pigmentů. Aglomerační odprašky vznikají při předúpravě rudných surovin pro výrobu železa ve formě tuhých částic. Ty jsou unášeny ve spalínách a zachyceny na filtrech při suchém způsobu čištění spalín v aglomeračním závodě. Jemnozrnnost a chemické složení předurčuje tyto suroviny pro přípravu pigmentu.

1. Charakterizace okují

Okuje byly odebírány z provozu hutního podniku a v původním stavu jsou černé barvy. Podle výsledků XRFs obsahují vyčištěné okuje: Fe_2O_3 76 hm. %, Na_2O 0,4 hm. %, MgO 0,8 hm. %, Al_2O_3 2 hm. %, SiO_2 10 hm. %, P_2O_5 0,2 hm. %, SO_3 0,6 hm. %, K_2O 0,4 hm. %, CaO 6,3 hm. %, TiO_2 0,1 hm. % a MnO 0,7 hm. %. Ze záznamu XRD okují (obr. 1) je zřejmá přítomnost magnetické fáze (Fe_3O_4) a dále FeO . Okuje, pokud obsahují převážné množství Fe_3O_4 , je možné použít pro přípravu glazur jako pigment. Z hlediska morfologického a strukturního hodnocení pomocí metody SEM – skenovací elektronová mikroskopie, (obr. 2), okuje obsahují ostrohranná zrna, tedy vytvářejí tzv. hranolovitý typ zrna. Tato zrna nevytvářejí částicové shluky. Analýza EDAX zaznamenala přítomnost prvků: Fe, Si, Ca, Al, Mn. Okuje obsahují 10 % částic se zrnitostí pod $4,18\text{ }\mu\text{m}$, 50 % částic je o velikosti do $17,21\text{ }\mu\text{m}$ a 90 % částic je menších než $51,57\text{ }\mu\text{m}$. Průměrná velikost studovaných částic je $23,24\text{ }\mu\text{m}$.



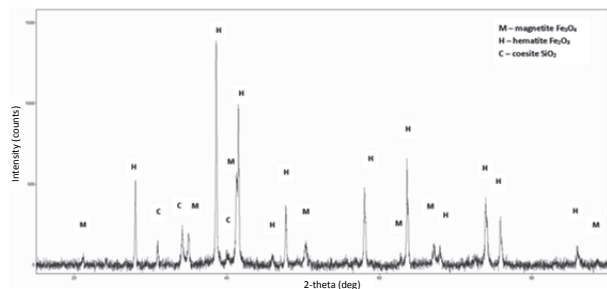
Obr. 1 XRD záznam okují
Fig. 1 XRD record of scale



Obr. 2 SEM záznam neupravených okují
Fig. 2 SEM micrograph of original scale

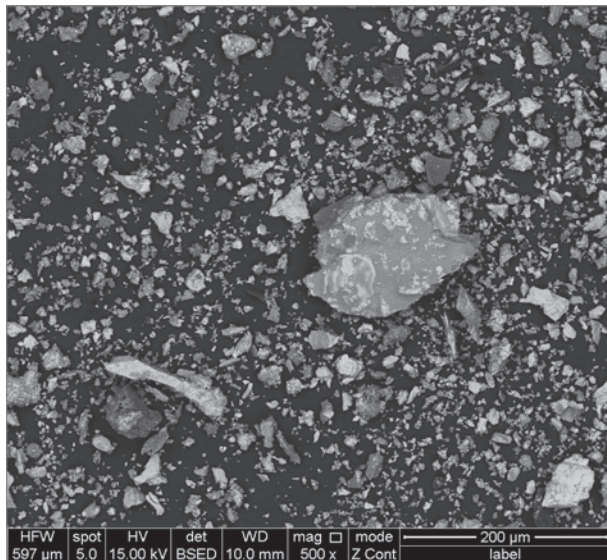
2. Charakterizace odprašků

Aglomerační odprašky v původním stavu jsou tmavě avanturinové barvy. Odprašky se používaly jak pro přípravu glazur (aplikace na vypálený střep), tak pro přípravu engob (aplikace na nevypálený střep). Z výsledků XRDF analýzy plyne, že obsah přítomných oxidů je následující: Fe_2O_3 71 hm. %, Na_2O 0,9 hm. %, MgO 3,3 hm. %, Al_2O_3 1,7 hm. %, SiO_2 7 hm. %, P_2O_5 0,05 hm. %, SO_3 1,1 hm. %, K_2O 0,1 hm. %, CaO 13 hm. %, TiO_2 0,1 hm. % a MnO 0,3 hm. %. Z XRD záznamu odprašků (obr. 3) je patrný obsah oxidů železa ve formě hematitu (Fe_2O_3) v množství 85 %, magnetitu (Fe_3O_4) 32 %, dále fáze SiO_2 7 % a kalcium silikátu (CaSi_2O_5) 11 %. Ze SEM analýzy (obr. 4) je patrný morfologický tvar částic nepravidelných tvarů. Odprašky z aglomerace měly pod 90 % částic menších než $77\text{ }\mu\text{m}$. Průměrná velikost částic je $17\text{ }\mu\text{m}$ a 10 % částic má velikost pod $2,4\text{ }\mu\text{m}$.



Obr. 3 XRD záznam odprašků z aglomerace

Fig. 3 XRD record of dusts from sinter



Obr. 4 SEM záznam odprašků z aglomerace

Fig. 4 SEM micrograph of dusts from sinter

3. Experimentální část

Práce byla rozdělena na 3 experimentální části:

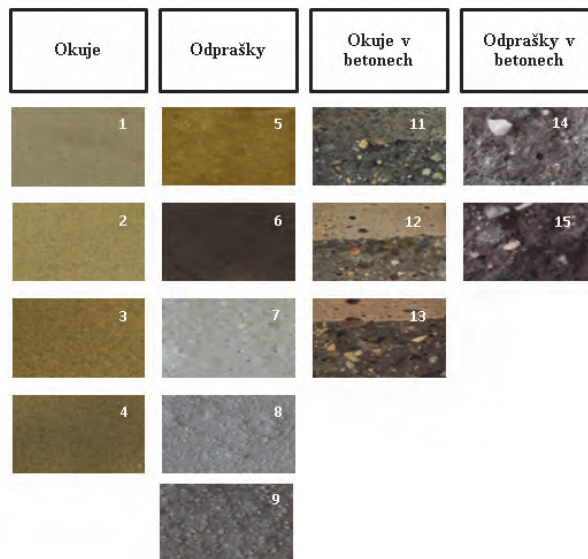
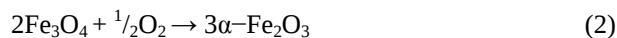
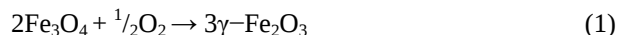
- příprava glazur z metalurgického odpadu (transparentní glazura + okuje, odprašky z aglomerace),
- příprava engob (světlá keramická hmota + odprašky z metalurgie),
- příprava betonových směsí + okuje, odprašky.

Okuje a odprašky se přidávaly ke 100 hm. % transparentní glazury v poměrovém zastoupení 1, 5, 10 a 15 hm. % za účelem získání větší barevnostní škály výsledných glazur. Připravené směsi se důkladně homogenizovaly v laboratorním bubnovém mlýnu mokřím mletím po dobu 20 minut. Následovala úprava litrové hmotnosti. Takto připravené glazury byly stříkány na vypálené keramické kachle. Glazované kachle byly páleny v elektrické odporové peci při teplotě 1 060 °C.

Příprava engob je odlišná. Pigment byl přidáván přímo do základní keramické hmoty. Pro přípravu engob byla použita světlá keramická hmota a odprašky, které byly jak upravené, tak neupravené. Engoby jsou nanášeny na střepe s cílem zakrýt původní nevhodné zbarvení, zjemnit

nebo snížit nerovnost povrchu popřípadě dosáhnout dekoračního účinku nanesením barevné vrstvy. Engoby připravované z odprašků byly nanášeny na nevypálený keramický střepe s následným výpalem na teplotu 900 °C. Engoby pro jednožárové výrobky by měly kopírovat chování střepe během výpalu. Kvalita nanesených engob ovlivňuje kvalitu povrchu střepe.

Z vizuálního hodnocení okujových glazur (vzorky 1 – 4) není vidět žádná progresivnější barevnostní změna (obr. 5). Pigment byl přidáván vždy k 100 hm. % transparentní glazury. Vzorek 1 je s přidavkem 1 hm. % okujů, vzorky 2 a 3 s 5 a 10 hm. % okujů, vzorek 4 s 15 hm. % okujů. Ve výsledku lze vidět, že barva pigmentu nekoresponduje s původní barvou pigmentu, tedy černou barvou. Finální glazury mají žlutohnědé tóny barev, které se liší pouze sytostí. Z hlediska estetických vlastností se na povrchu glazury neprojeví žádné povrchové nerovnosti, glazura byla kompaktní po celém povrchu, dokonale přilnula k povrchu střepe. Z chemického hlediska přechází nad teplotou 1 000 °C forma Fe_3O_4 (magnetit) na Fe_2O_3 (hematit). Literatura uvádí, že pigmentace hematitu do červené barvy je stabilní do teploty výpalu 1 000 °C. Ionty Fe^{3+} jsou velmi reaktivní ve směsi s glazurou, fritami a keramickým střepe. Fe_3O_4 je transformován na formy $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghenit) a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) za přítomnosti kyslíku podle rovnic (1) a (2), v daném pořadí [3, 4].



Obr. 5 Výsledné barvy pro glazury, engoby a betony

Fig. 5 Finish colours of glazes, engobes and concrete

Dále byla připravena glazura s obsahem 10 hm. % odprašků. Byla vypalována nejprve při teplotě 1 060 °C (vzorek 5) a další vzorek při teplotě 900 °C (vzorek 6). Jak je patrné z obr. 5, barva vzorku 6 koresponduje s výsledky glazur u okujů. Rozdíl barevnosti se projevil až u výpalu na teplotu 900 °C, kde glazura měla hnědou barvu. Celkový vzhled glazury působí kompaktně a má v důsledku obsahu SiO_2 ve směsi vysoký lesk. V dalším

roku byly připravené engoby (vzorky 7, 8 a 9) přidávány do směsi v množství 1, 5, 10 hm. % a vypáleny na teplotu 900 °C. Z vizuálního hodnocení se mění charakter barvy v závislosti na množství přidávaných odprašků do směsi ze světlé šedé do tmavě šedé. Splnila se podmínka, že připravená engoba by měla dokonale splynout s chováním střepe během výpalu. Jak z vizuálního, tak spektrofotometrického měření vyplývá, že připravené engoby měly povrch velmi rezný, to znamená, že na dotyk je engoba drsnější, ne lesklá, jako je to v případě glazur.

Barevnost připravených glazur a engob byla měřena spektrofotometrem (tab. 1). Změřené hodnoty přesně charakterizují danou barvu. Hodnota L^* měří světlost měnící se od 100 pro dokonale bílou barvu k 0 pro černou barvu. Rozměry chromatičnosti (a^* a b^*) označují barvy tímto způsobem: a^* – měří červenost, když je kladné (+), šedou, když je nula, zelenost, když je záporné (-), b^* – měří žlutost, když je kladné (+), šedou když je nula a modrost, když je záporné (-).

Tab. 1 Spektrofotometrické parametry vzorků (L^* , a^* , b^*)
Tab. 1 Spectrophotometric parameters of samples (L^* , a^* , b^*)

Vzorek	L^*	a^*	b^*
1	74,59	2,38	22,33
2	63,74	3,11	30,45
3	48,57	3,71	30,91
4	38,33	4,63	30,81
5	68,68	4,52	33,39
6	26,34	6,25	6,73
7	71,73	5,00	12,34
8	59,42	5,65	8,01
9	51,35	6,27	6,84

Další možné využití okují a odprašků je v betonových směsích jako probarvovací složka. Za tímto účelem byly připraveny betonové směsi, do kterých se přidávaly jak původní okuje (vzorek 11), tak přezíhané okuje na teplotu 700 °C (vzorek 12) a 900 °C (vzorek 13), a odprašky pouze v původní formě. Vzorek 14 obsahuje 10 hm. % odprašků a vzorek 15 obsahuje 50 hm. % odprašků v betonové směsi.

Suroviny pro přípravu betonu dodala firma, která se zabývá komerční výrobou betonových dílců a prefabrikátů běžně dostupných po celé ČR. Poměrově zastoupení jednotlivých složek bylo vypočítáno ze sypaných hmotností jednotlivých vstupních surovin. Po 28 dnech byla u betonových vzorků stanovena pevnost v ohybu σ_o (MPa) a pevnost v tlaku PTL (MPa) (tab. 2). Všechny vzorky hydratovaly při 99% vlhkosti. Průběh pevnosti v ohybu i tlaku je progresivní s dobou hydratace. V první fázi se připravil vždy základní beton, který nebyl obarven, aby se dala porovnat barevnost s ostatními probarvenými betony, kde se přidávaly modifikované metalurgické odpady. Porovnání betonů s pigmenty a bez pigmentů se ukázalo mírný nárůst

pevností z hodnoty 26,9 na 31,2 MPa. (tab. 2). Dále platí, že čím červenější je pigment, tím je beton červenější. Použití odprašků ve formě pigmentu do betonů má rovněž výrazný probarvovací efekt. Tak jako u betonových vzorků s okujemi, je i zde zaznamenán nárůst pevnosti v tlaku z hodnoty 26 na 35 MPa. Rozdílnost použitého odpadu se však projevila v tónu červených barev.

Tab. 2 Pevnosti v tlaku a ohybu betonů s metalurgickým odpadem
Tab. 2 Values of compressive and bending strength of concrete with added metallurgical waste

Metalurgický odpad	Vzorek	Obsah metalurgického odpadu	Pevnost v ohybu po 28 dnech	Pevnost v tlaku po 28 dnech
		(hm. %/žíhaný °C)	(MPa)	
okuje	11	-	1,7	26,9
	12	10/700	0,6	31,2
	13	10/900	1,7	30,8
odprašky	14	10/0	2,33	35,3
	15	50/0	1,98	30,4

Variabilita průmyslových odpadů podporuje nové procesy pro jejich likvidaci popřípadě znovuvyužití. Keramický průmysl je jedním z velkých odběratelů odpadních látek, který jej dokáže hodnotně využít. Průmyslové odpady, které byly použity pro tento experiment, jsou hodnoceny dle legislativy ČR v katalogu odpadů pod kódem 1002 Odpady z průmyslu a odpadu: Okuje z válcování 100210, ostatní dopad; odprašky lze považovat za odpad kategorie pod kódem 100207 Pevné odpady z čištění plynů obsahující nebezpečné látky. V rámci řešené práce nebyla nebezpečnost odpadů blíže posuzovaná. Technika použití zkoumaných odpadních surovin eliminuje jejich negativní vliv. Okuje i odprašky byly míchaný s transparentní bezolovnatou glazurou. Použitím této glazury dochází během tepelných úprav k lokální vitifikaci a to díky přítomnosti více jak 80% hm. SiO_2 v dané glazuře. Vzniklá skelná struktura imobilizuje složky pocházející z průmyslových odpadů, eliminuje se jejich negativní vliv na složky ŽP. Tohoto efektu se využívá i v běžné praxi, kdy při výrobě glazur obarvených pigmenty, konvenčně užívané suroviny obsahují různé oxidy, častokrát vykazující nebezpečné vlastnosti (PbO , Pb_3O_4) a jejich aplikace se nepochybně. Z aplikačního hlediska výsledky experimentů směřují do oblasti stavební keramiky (střešní tašky, obkladové materiály, venkovní dekorativní prvky aj.). Nicméně tyto experimenty budou dále rozšířeny o další zkoušky např. vyluhovatelnosti, které by měly vyloučit jejich nebezpečnost.

Závěr

Studie využitelnosti metalurgických odpadů, konkrétně okují a odprašků, potvrdila jejich využitelnost jako pigmentů. Hlavní složkou v těchto surovinách jsou železité oxidy. Teplotně závislý polymorfismus železi-

tých oxidů má vliv na výsledné zbarvení pigmentu jak v základní barvě, tak při smíchání s jinou složkou, např. transparentní glazurou. Intenzita barev se dá přímo ovlivnit množstvím přidaného pigmentu do směsi. Barvu lze měnit teplotou výpalu. Zkoušené metalurgické odpady mohou být použity jak pro přípravu glazur, kde splňují podmínky funkčnosti, tak pro přípravu engob a jako probarvovací složku do betonu.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] LEGODI, M.A., D. de WAAL. The Preparation of Magnetite, Goethite, Hematite and Maghemite of Pigment Quality from Mill Scale Iron Waste. *Dyes and pigments*, 74 (1) 2007, 161–168. ISSN 0143-7208.
- [2] MCGANNON, H.E. *Making Shaping and Treating of Steel* USS, Pennsylvania, 1970.
- [3] SPINELLI, A., NOVAES de OLIVEIRA, A. P. Synthesis of Heteromorphic Iron Oxide Red Pigment for Ceramic Application. In: *7th World Congress on Ceramic Tile Quality - Qualicer*, Castellón, 2002, 245–248.
- [4] BUXBUAM, G. *Industrial Inorganic Pigments second ed*) WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co., Weinheim, New York, 1998. ISBN 3-527-28878-3.

EU uvalila další nová předběžná cla

Stahl Aktuell

15.11.2016

EU zatížila další ocelářské importy z Číny předběžnými antidumpingovými cly. Postiženy jsou bezešvé roury, jakož i roury ze železa a oceli, které se používají v elektrárnách, jakož i v ropném a plynářském průmyslu. Trestná cla dosahují výše od 43,5 procenta až do 81,1 procenta. Evropská komise sdělila, že chce rozhodnout v rámci šesti příštích měsíců, zda budou tato cla platit v časovém období pěti let.

Německý trh se širokým pásem, válcovaným za tepla: „Náhle tu máme trh prodávajícího“

Stahl Aktuell

21.11.2016

Tak rychle to může jít: Na německém trhu se širokým pásem, válcovaným za tepla, se vítr obrátil během velmi krátké doby. „Občas nedostaneme dnes od výrobců pořádně ani ceny,“ slyšíme od nákupčích. U ročních smluv leží zvýšení ceny někde u 150 € za tunu. U kvartálních smluv výrobci požadují zhruba 50 € za tunu. „Kdo dnes objednává na spotovém trhu, tak musí skutečně krvácet“ informuje jeden z vedoucích nákupu. Z hlediska většiny nákupčích je již první čtvrtletí 2017 prakticky uzavřeno. Panuje jednotna v tom, že ceny budou stoupat. Zda to bude v požadované výši, se zatím neví. Je třeba vyčkat. Ocelárny a „automobilisté“ ještě nevyjednali definitivní závěry. Bude-li vzestup cen v příštím roce pokračovat, není jisté. Na evropský trh přichází podstatně méně asijských dovozů. Faktem je, že německá poptávka po oceli zrovna raketově nestoupá. V roce 2017 počítá většina dotázaných s uspokojivými obchody, nic víc. „Proto z našeho pohledu nejsou žádné fundamentální důvody pro tento masivní vzrůst cen,“ zlobí se jeden ze šéfů nákupu.

Německý trh s jemným plechem: „S takovým vývojem nikdo nepočítal“

Stahl Aktuell

05.12.2016

Na německém trhu s jemným plechem se svět během nejkratší možné doby vymknul z kloubů: v prvním čtvrtletí nás očekávají výrazná zvýšení cen, což dávají výrobci jednoznačně najevo. Dokonce nejsou někde ani uvedeny ceny. Kdo chce uzavřít půlroční smlouvu, musí na stůl položit třímístné sumy, ačkoliv byl již jednou tvrdě pozván k pokladně v létě. S tímto vývojem nikdo z našich partnerů nepočítal. „Vzestup cen není možné racionálně zdůvodnit,“ vyjadřuje se hlasitě jeden z vedoucích nákupu. Někteří kolegové hovoří dokonce o „novém roku 2008“. Tématem se stává dostupnost materiálu: zejména u pozinkovaných plechů je cítit nedostatek materiálu. Následkem toho letí ceny nahoru. Mnozí nákupčí vidí zvýšení cen jako přehnané. Jiní ale poukazují na to, že zvýšení cen surovin je faktem, který nelze hodit jen tak pod stůl. Mezi výrobci a nákupčími panuje aktuálně hustá atmosféra. „Jednání probíhá již velmi emocionálně,“ říká jeden ze šéfů nákupu. Jednání mezi „automobilisty“ a výrobci ale ještě nejsou uzavřena.

Syntéza kompozitních fotokatalytických nanočástic $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$ použitím nové aerosolové metody

Synthesis of Composite Photocatalytic Nanoparticles $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$ Using New Aerosol Method

doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.^{1,2}; Ing. Jiří Bednár³; Ing. Pavel Mančík³; Ing. Ladislav Svoboda⁴; Mgr. Jana Trojčková, Ph.D.¹; Dr. Ing. Dalibor Matýšek⁵; RNDr. Pavlína Peikertová³

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

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

³ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Univerzita Ostrava, Centrum nanotechnologií, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

⁴ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra chemie, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

⁵ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

V této práci jsou popsány nové metody aerosolové syntézy fotokatalytických prášků kompozitních nanočástic $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$. Roztok octanu zinečnatého ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) ve specifické koncentraci byl sonifikován na aerosolové mikrokapky o průměrné velikosti 3,5 μm v nebulizéru Omron NE-U17. Ty byly následně transportovány proudícím vzduchem do intenzivně míchaného roztoku sodného vodního skla s modulem 3. Po dopadu těchto aerosolových mikroreaktorů $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ oba roztoky reaktantů produkují kompozitní nanočástice $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$. Vzhledem k tomu, že množství $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ v mikrokapkách je omezené, lze rozsah srážecí reakce a průměr nanočástic regulovat koncentrací reaktantu v kapalně disperzi. Finální nanoprášek částic průměru cca 8 nm vykazuje při srovnání vyšší fotokatalytickou aktivitu než standardní TiO_2 Evonik P25 a opakované testy rovněž prokázaly dobrou odolnost proti fotokorozi.

Klíčová slova: aerosolová syntéza nanočástic; fotokatalytické nanočástice; amorfni silikát zinku

In this work we describe new aerosol method of synthesis of photocatalytic powder of composite nanoparticles $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$. The zinc acetate solution ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) in specific concentration was sonicated into aerosol microdroplets with an average size of 3.5 μm in the Omron NE-U17 nebulizer. These were subsequently transported by flowing air into the intensively stirred solution of sodium waterglass with modulus 3. After impact of these aerosol "microreactors" $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ the two liquid solutions of reactants produced composite nanoparticles $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$. As the amount of $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ in a microdroplet is limited, so is the extent of the precipitation reaction and the nanoparticle diameter can be regulated by reactant concentration in the liquid dispersion. The final nanopowder with particles diameter of approx. 8 nm shows higher photocatalytic activity than TiO_2 Evonik P25 standard and repeated tests also demonstrate good photo corrosion resistance. The results confirmed good efficiency of aerosol synthesis, especially when preparing nanoparticles of few nanometers in size. However, disproportion between the predicted size of nanoparticles around 20 nm and the real value of approx. 8 nm remains the objective of further research. To obtain more realistic size characteristics of the final nanoparticles, the balance calculation method, which overestimated the size of the nanoparticles over ten times, must be improved. According to our current experience, there are several ways, which could bring the solution to this problem, among which better incorporation of the reaction kinetics and the equilibrium parameters into the calculation seems the most promising. It is very likely that at the moment of a droplet impact, when the two solutions get in contact, multiple nucleation of future nanoparticles starts at the interface. At the same time, we prepare further experiments to analyze the stability of a droplet in a turbulent flow during mixing and the possibility of its disintegration into multiple parts. Despite the tasks remaining for the future research, the method has already shown good applicability and the produced nanomaterial demonstrated higher photocatalytic activity in comparison with TiO_2 standard Evonik P25, as well as good photocorrosion resistance.

Key words: aerosol nanoparticles synthesis; photocatalytic nanoparticles; amorphous zinc silicate

Při sorpci a degradaci škodlivých polutantů je již delší dobu aplikována metoda jejich fotokatalytického rozkladu na netoxické komponenty. Rozsah těchto fotokatalytických reakcí je mimo jiné ovlivněn rovněž velikostí reakčního rozhraní. Je to právě tento parametr, který ukazuje na výhodnost fotokatalytických materiálů ve formě nanoprášků. Fyzikální chemie nanočástic navazuje na dlouholetou tradici koloidní chemie [1, 2] a jejich příprava je i v současné době jednou z nejvýznamnějších oblastí nanotechnologií. Metody top-down využívají rozličných desintegračních mechanismů, které jsou aplikovány většinou na větší prachové částice přírodních surovin, nebo finálních pevných produktů [3–8]. Velikosti výstupních částic při top-down desintegraci bývají většinou v oblasti submikronových rozměrů a pouze v některých případech dosahují rozměrů pod 100 nm [9]. Příprava menších nanočástic, zejména o rozměrech řádově jednotek nanometrů, je téměř výhradně realizována metodami bottom-up, založených na syntetických chemických reakcích [10, 11]. Předchozí práce [12, 13] popisovaly přípravu nanočástic ZnS, stabilizovaných micelární obálkou CTA⁺. Nanočástice o velikostech cca 5 nm byly připraveny pomocí chemické srážecí reakce sulfidu sodného a octanu zinečnatého ve vodných roztocích za přítomnosti CTAB. Molekuly tohoto surfaktantu ovlivnily intenzitu nukleace nové fáze ZnS [13] a následně omezily a stabilizovaly velikost finálních nanočástic.

Základní motivací práce popisované v tomto příspěvku je ověření nové metody aerosolové syntézy kompozitních fotokatalytických nanočástic ZnO·mSiO₂, která není spojena s nežádoucí kontaminací molekulami stabilizačního tenzidu.

Materiály a metody

Jako reaktant pro syntézu kompozitních nanočástic byl použit dihydrát octanu zinečnatého (≥ 99,9 %) firmy Sigma Aldrich a vodní sklo sodné o modulu $m = 3$ firmy Vodní sklo, a.s. Pro přípravu všech roztoků a vodných disperzí byla použita demineralizovaná voda kvality produktů Aqua Osmotic. Jako fotokatalytický standard pro srovnání účinnosti fotokatalytické degradace byly použity nanočástice TiO₂ Aeroxide® P25 firmy Evonik Degussa se specifickým povrchem 50 m²·g⁻¹ a jako simulant polutantu při fotokatalýze byla zvolena methylenová modř firmy Sigma Aldrich.

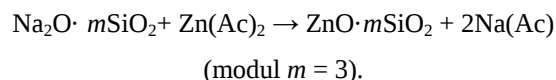
Pro generaci aerosolu při syntéze nanočástic byl použit ultrazvukový nebulizér OMRON NE-U17 se střední velikostí kapky 3,5 μm.

Složení vodního skla a jeho modul byly ověřeny pomocí EDAX při SEM FEI Quanta 650 FEG na oblasti 50 × 50 μm a měření velikosti nanočástic bylo provedeno na DLS analyzátoru Zetasizer Nano ZS Malvern Ltd. Zobrazení finálních částic Transmisí elektronovou mikroskopií bylo provedeno pomocí mikroskopu Jeol JEM 1230, pracujícího při napětí 80 kV.

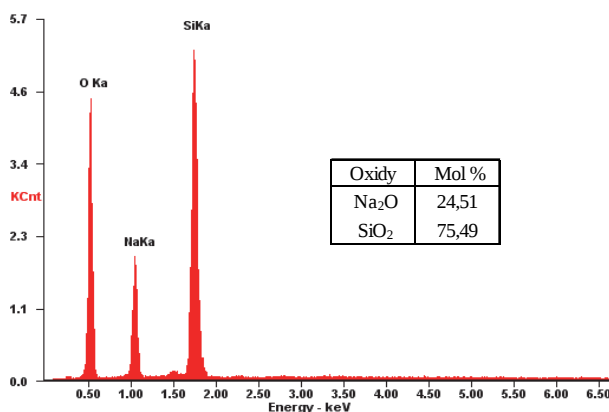
Koncentrace methylenové modři při fotokatalýze byla měřena pomocí optického vlákna v UV-VIS spektrometru OCEAN OPTICS USB4000.

Aerosolová syntéza kompozitních nanočástic ZnO·mSiO₂

Běžné nanočástice oxidu zinečnatého podléhají při fotokatalytické aplikaci fotokorozi. Tato nežádoucí vlastnost bývá kompenzována ochrannými obaly (např. C₆₀) ve formě core-shell nanostruktur. V této práci byl zvolen alternativní způsob této ochrany, kdy oxid zinečnatý je syntetizován jako součást křemičitanové struktury typu silikagelu podle rovnice



Hodnota modulu m , deklarovaná výrobcem, byla pozitivně ověřena energiově disperzní analýzou EDAX na SEM FEI Quanta 650 FEG v oblasti 50 × 50 μm (obr. 1).



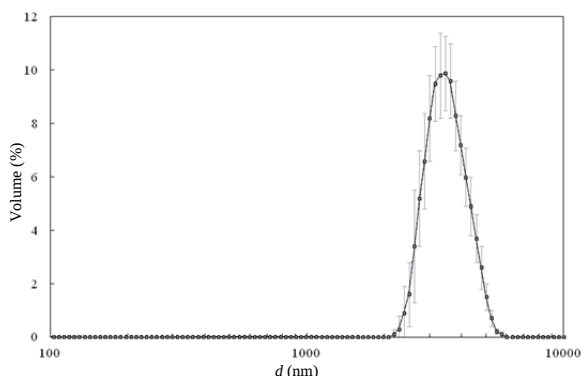
Obr. 1 Energiově disperzní analýza provedena na SEM FEI Quanta 650 FEG potvrdila hodnotu $m = 3$ modulu vodního skla

Fig. 1 Energy-dispersive analysis on SEM FEI Quanta 650 FEG confirmed the value $m = 3$ of waterglass module

Aerosolová syntéza nanočástic je podobně jako syntéza mikroemulzní založena na omezení rozsahu reakce velikostí aerosolové kapky a koncentrací reaktantu, který je v ní rozpuštěn ve formě vodného roztoku. V první fázi experimentu byl ověřen údaj výrobce nebulizéru o průměrné velikosti aerosolových kapek od 3 do 4 μm. Do prostředí tvořeného toluenem bylo dispergováno takové množství 2% vodného roztoku Zn(Ac)₂, které dovolilo dostatečně přesné měření rozdělení velikosti kapek metodou DLS.

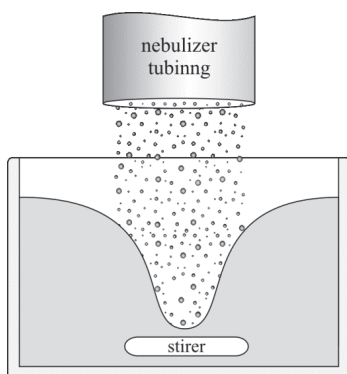
Výsledné rozdělení velikostí na obr. 2 potvrdilo dobrou shodu s údaji výrobce nebulizéru a průměr $d = 3\,535$ nm byl užít pro výpočet požadované koncentrace reaktantu Zn(Ac)₂ v roztoku. Při syntéze bylo použito experimentální uspořádání na obr. 3. V něm byly mikrokapky roztoku octanu zinečnatého z nebulizéru vnášeny proudem argonu s průtokem 1,5 l·min⁻¹ na povrch roztoku

vodního skla, který byl intenzivně magneticky promícháván.



Obr. 2 Statistické rozdělení velikosti mikroemulzních kapek v disperzním prostředí tvořeném toluenem o průměrné velikosti 3535 nm

Fig. 2 Statistical distribution of the size of microemulsion droplets in a dispersion medium consisting of toluene with average size of 3535 nm



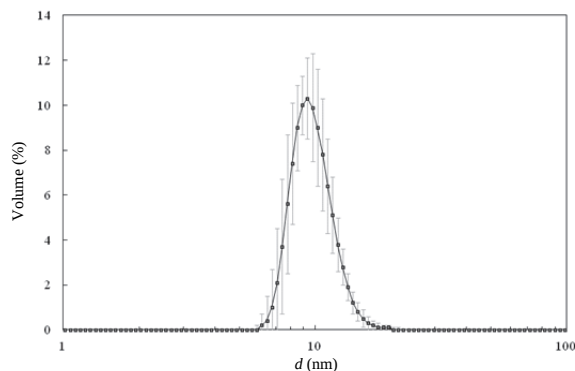
Obr. 3 Schéma experimentu aerosolové syntézy nanočástic

Fig. 3 Scheme of aerosol nanoparticle synthesis experiment

Zatímco koncentrace vodního skla byla v relativním přebytku, a jeho zředění (6 wt %) bylo určeno zejména s ohledem na reologii a difuzní transport uvnitř míchané kapaliny, byla pro výpočet koncentrace roztoku octanu zinečnatého použita metoda bilance hmoty a objemů [14, 15], která vychází z volby požadovaného průměru finálních nanočástic. V úvodním testovacím experimentu byl pro syntézu zvolen průměr finálních částic cca 20 nm.

Charakterizace nanočástic $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$

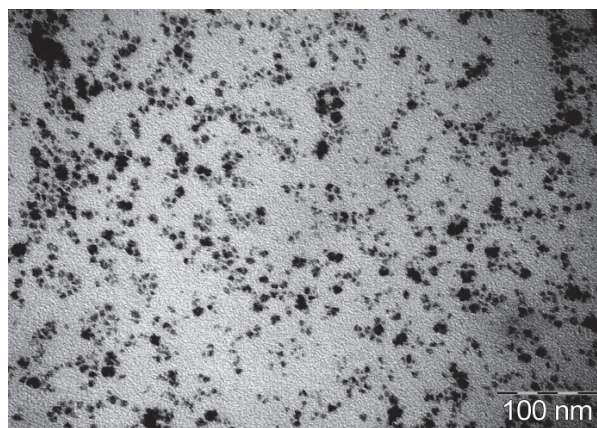
Po ukončení procesu syntézy nanočástic, který trval 4 hod., nabyla výsledná disperze mírně opaktního vzhledu s lehkým odstínem do modra. Tato disperze vykazovala i po několika dnech dobrou stabilitu bez zjevné koagulace a sedimentace. Následné měření statistického rozdělení velikostí finálních nanočástic metodou DLS poskytlo průměrnou hodnotu hydrodynamického průměru velikosti 10 nm (obr. 4).



Obr. 4 Statistické rozdělení velikosti nanočástic vykazuje průměrnou velikost hydrodynamického průměru ve výši 10 nm

Fig. 4 Statistical size distribution of nanoparticles has an average size of the hydrodynamic diameter of 10 nm

Tato hodnota odpovídá definici hydrodynamického průměru dle Einsteinovy formule a ve většině případů odpovídá reálné velikosti cca 80 %, která činí 8 nm. Uvedený výsledek byl ověřen rovněž analýzou mikrogramu transmisního elektronového mikroskopu na obr. 5.

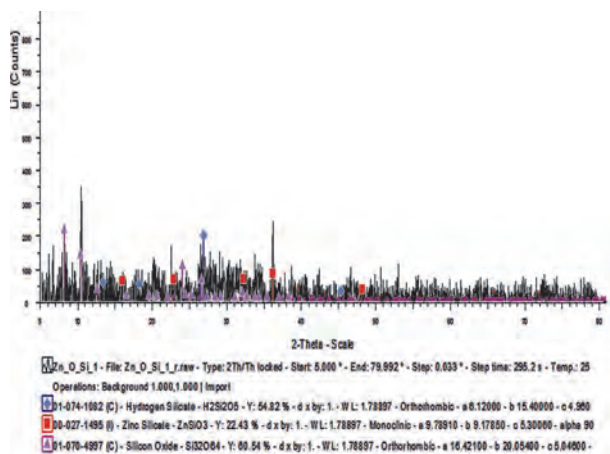


Obr. 5 Mikrogram finálních nanočástic pořízený transmisní elektronovou mikroskopií při zvětšení 300 000× a pracovním napětí 80 kV

Fig. 5 Micrograph of the final nanoparticles taken by transmission electron microscopy at a magnification of 300 000× and an operating voltage of 80 kV

Ta poskytla průměrnou velikost nanočástic cca 8 nm (velikost byla analyzována na souboru 100 částic za použití software Gwyddion 2,34). V tomto ohledu tedy bylo dosaženo velmi dobré shody mezi analýzami DLS a TEM. Otázkou zůstává disproporce mezi požadovanou velikostí 20 nm, která byla základem bilančních výpočtů aerosolové metody, a reálnými rozměry finálních nanočástic. Z porovnání objemů finálních nanočástic by teoreticky vyplývalo, že jedna mikropodka roztoku generuje přes deset finálních nanočástic. Tato pracovní hypotéza musí být následně analyzována. Je podpořena fyzikálně chemickými argumenty, jako je hydrodynamická nestabilita a rozpad kapky po dopadu do turbulentního toku, velmi pravděpodobným vznikem více nukleačních center na reakčním rozhraní a v neposlední řadě rovněž vlivem reakční kinetiky

a rovnovážných podmínek, které nebyly ve výpočtu zohledněny.



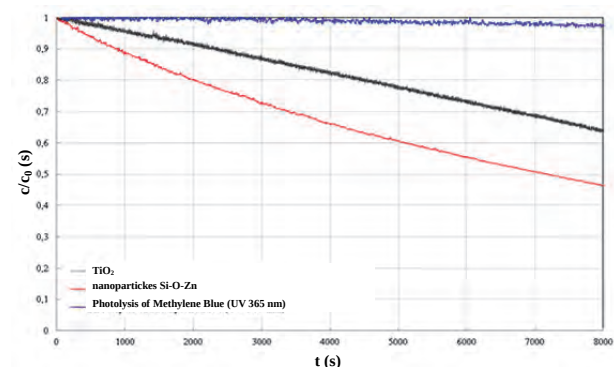
Obr. 6 RDF analýza ukazuje na přítomnost zinkových iontů, vázaných v silikátové struktuře

Fig. 6 RDF analysis showed the presence of zinc ions bound in the silicate structure

Povaha finálních nanočástic byla charakterizována metodou rentgenové difrakce, jejíž výsledky potvrzují, že se primárně jedná o amorfni vzorek s podílem nejpravděpodobnějších fází $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, ZnSiO_3 a Si_3O_{64} .

Fotokatalýza nanočástic $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$

Základní motivací přípravy uvedeného nanomateriálu bylo ověření funkčnosti metody aerosolové syntézy a získání fotokatalytického materiálu na bázi oxidu zinečnatého, který by využíval jeho fotokatalytických vlastností a současně zajistil vyšší odolnost proti fotokorozi, která je u ZnO výraznou nevýhodou pro širší praktické použití [16-18].



Obr. 7 Srovnání časových závislostí míry fotokatalytického rozkladu methylenové modři syntetizovanými nanočásticemi $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$ se standardním fotokatalyzátorem TiO_2 Aeroxide® P25 firmy Evonik Degussa

Fig. 7 Comparison of the time dependence rate of photocatalytic decomposition of methylene blue with synthesized nanoparticle $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$ with standard photocatalyst TiO_2 P25 Aeroxide® of the company Evonik Degussa

Na obr. 7 je zobrazeno srovnání časových závislostí míry fotokatalytického rozkladu methylenové modři syntetizovanými nanočásticemi $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$ se standardním fotokatalyzátorem TiO_2 P25 Evonik Degussa. Přestože experiment aerosolové syntézy sloužil jako úvodní test funkčnosti metody a nedošlo k úplné reakční přeměně vodního skla na nový materiál s maximálním podílem zinku, poskytuje výše uvedené srovnání významnou informaci o kvalitě kompozitního fotokatalyzátoru s vyšší účinností než zmíněný standard P25. Za velmi důležitý přínos experimentu lze považovat test stability proti fotokorozi, který po radiační expozici UV zářením o vlnové délce 365 nm po dobu 6 hodin neprokázal měřitelný pokles fotokatalytické účinnosti.

Závěr

Úvodní experimenty potvrdily efektivitu nové aerosolové metody při aplikaci na syntézu kompozitních nanočástic fotokatalytických nanoprášků $\text{ZnO} \cdot m\text{SiO}_2$. Ty byly připraveny ve srážecí reakci sodného vodního skla s modulem 3 v rámci mikroobjemu kapek aerosolu roztoku octanu zinečnatého. Po dopadu těchto aerosolových mikroreaktorů $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ oba roztoky reaktantů produkují kompozitní nanočástice, které obsahují oxidickou formu zinku v křemičité struktuře $m\text{SiO}_2$. Finální nanoprášek částic průměru cca 8 nm, připravený patentovanou metodou řízené sublimace [19], potvrdil efektivitu aerosolové syntézy, ale jeho rozměrové charakteristiky si vyžádají prohloubení výpočetní metody, která více než desetinásobně nadhodnotila velikost finálních nanočástic. Současné zkušenosti nabízejí několik variant budoucího řešení tohoto problému, ale nejpravděpodobnější se jeví potřeba důslednějšího zapracování kinetiky reakcí a jejich rovnovážných parametrů a pak zejména analýza stability kapky v turbulentním proudění při míchání.

Přestože si dané téma vyžádá v budoucnu ještě provedení řady prací dle výše uvedených námětů, již dnes nová metoda prokázala velmi dobrou aplikovatelnost na fotokatalytický rozklad polutantů a výsledný nanomateriál vykazuje ve srovnání se standardním materiálem TiO_2 Evonik P25 vyšší fotokatalytickou aktivitu a dobrou odolnost proti fotokorozi.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu Regionálního materiálově technologického vědeckého centra (RMTVC) LO1203 a projektu SGS- SP2016/47

Literatura

- [1] HOSOKAWA, M., NOGI, K., NAITO, M., YOKOYAMA, T. *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier 2007.
- [2] HOLMBERG, K. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, JOHN WILEY & SONS, LTD 2002.

- [3] MENDE, S. Production of Nanodispersions. In *International Nanotechnology Exhibition and Conference NANOTECH 2010*, February 17, 2010.
- [4] TSUZUKI, T. Commercial scale production of inorganic nanoparticles, *International Journal of Nanotechnology (IJNT)*, 6 (2009) 5/6, 567–578.
- [5] DVORSKÝ, R., TROJKOVÁ, J. *Handbook of Mechanical Nanostructuring*, Part II Mechanical Nanostructuring Methods. Chapter 23 Cavitation Disintegration of Powder Microparticles, 533–549, Wiley-Vch, 2015. ISBN 978-3-527-33506-0.
- [6] Van LEEUWEN, J.H., AKIN, B., KHANAL, S.K., SUNG, S., GREWELL, D. Ultrasound pre-treatment of waste activated sludge, *Water Science & Technology: Water Supply*, 6 (2006) 6, 35–42 (IWA Publishing 2006)
- [7] DVORSKÝ, R., LUŇÁČEK, J., SLÍVA, A. Dynamics Analysis of Microparticles Cavitation Disintegration during Nanopowder Preparation in New Water Jet Mill (WJM). *Advanced Powder Technology*, 22 (2011) Sept., Issue 5, 639–643.
- [8] FOLDYNA, J., SITEK, L., SVEHLA, B., SVEHLA, S. Utilization of ultrasound to enhance high-speed water jet effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, Elsevier B. V., 11 (2004) 3-4, 131–137.
- [9] DVORSKÝ, R., SVOBODA, L., TROJKOVÁ, J., BEDNÁŘ, J., MANČÍK, P., KOSTURA, B. Cavitation Disintegration of Microparticles and Nanoparticles in Dense Liquid Dispersions. In *TechConnect World 2015*, USA, Washington DC, 2015, Vol. 2, pp. 111–114.
- [10] BARATON, M. I. *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*. American Scientific Publishers, 2003, 147–171. ISBN 978-1588830098.
- [11] SVOBODA, L., DVORSKÝ, R., PRAUS, P., MATÝSEK, D., BEDNÁŘ, J. Synthesis of ZnO Nanocoatings by Decomposition of Zinc Acetate Induced by Electrons Emitted by Indium. *Applied Surface Science*, 388 (2016), 491–496 Part: A.
- [12] PRAUS, P., DVORSKÝ, R., HORÍNKOVÁ, P., POSPÍŠIL, M., KOVÁŘ, P. Precipitation, Stabilization and Molecular Modeling of ZnS Nanoparticles in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377 (2012), 58–63.
- [13] DVORSKÝ, R., PRAUS, P., TROJKOVÁ, J. Model of Synthesis of ZnS Nanoparticles Stabilised by Cetyltrimethyl-ammonium Bromide, *Chalcogenide Letters*, 10 (2013) Oct. 10, 385–392.
- [14] MANČÍK, P., BEDNÁŘ, J., SVOBODA, L., DVORSKÝ, R., POMIKLOVÁ, M. Method of Aerosol Synthesis of Core-shell Nanoparticles and Refine Conditions of its Applicability. In *International conference NANOCON 2016*, Brno 2016, Czech Republic, (poster PE48, Proceeding Book in press).
- [15] DVORSKÝ, R., PRAUS, P., MANČÍK, P., TROJKOVÁ, J., LUŇÁČEK, J. Preparation of Globular Nano-Aggregates Using Microemulsion Crystallization. In *International conference NANOCON 2013*, Vol. 1, pp. 269–274, Brno 2013, Czech Republic.
- [16] ZHANG, L., CHENG, H., ZONG, R., ZHU Y. Photocorrosion Suppression of ZnO Nanoparticles via Hybridization with Graphite-like Carbon and Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 6, 2368–2374.
- [17] CHUANG, H., MIN-QUAN, Y., BO, W., YI-JUN, X. Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014), 16891–16903.
- [18] FU, H., XU, T., ZHU, S., ZHU, Y. Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridization with C60, *Environmental Science & Technology* 42, (2008) 21, 8064–8069.
- [19] DVORSKÝ, R. Patents - (USA-US 9,410,739 B2), (Japan-JP5961266 B2), (China-CN 103842755 B), (Russia-RU 2599282).

Digitalizace v ocelářském průmyslu: „Předpřipravená řešení nefungují“

Stahl Aktuell

23.11.2016

Téma Industrie 4.0 je koncem roku 2016 již realitou. Všichni velcí hráči realizují konkrétní projekty a pracují na vlastní strategii pro „čtvrtou průmyslovou revoluci“. To bylo na odvětvové akci „Stahl 2016“ v Düsseldorfu zřejmé, když zástupci ocelářů a stavitelů zařízení informovali na základě konkrétních příkladů, jak pokročila „digitální transformace“ při automatizaci a autonomizaci výroby. Ocelářský průmysl se právě vzhledem ke svým komplexním materiálovým tokům mimořádně hodí pro různá použití „Industrie 4.0“. Experti jsou jednotní v názoru, že každý podnik musí při digitalizaci jít svou vlastní cestou. Předpřipravená řešení totiž nefungují.

„Oslíčku, otřes se“

Wirtschafts Woche

25.11.2016

Před Říšským sněmem v Berlíně instalovalo Hospodářské sdružení Ocel (WV Stahl) před několika lety zvláštní alegorii: na několika závodních drahách nechal WV Stahl proti sobě nastoupit několik závodníků – čínského, amerického, ruského a německého. Zatímco ostatní národy měly dráhu volnou, německý závodník ji měl s překážkami, nazvanými „přirážka EEG“, „cena elektrické energie“, „emisní práva“. Jasně poselství: německá ocel je znevýhodněna. Dnes může odvětví zaznamenat první úspěchy: největší oceláři dostali uděleny výjimky u poplatků za obnovitelné energie (ThyssenKrupp, Salzgitter, ArcelorMittal) a EU uvalila na dovozy levné oceli z Číny ochranná cla. Nyní se bojuje o obchod s certifikáty, které jsou přidělovány, a které musí koncerny přikupovat, když chtějí vypouštět do ovzduší velká množství kyslíčnicku uhlíkatého. Aktuálně plánovaná redukce emisí je z hlediska ocelářů nedosažitelná, ocelárny malují Mene Tekel konce výroby oceli v Evropě. Ocelářská lobby pokračuje mezitím před Říšským sněmem. Závodníci tentokrát soutěží ve vrhu koulí. Němci ale mají znovu handicap: jejich koule, popsaná slovy „náklady na CO₂“ je o mnoho větší, než ta čínská.

Determination of Transition Temperatures Ductile-brittle Fracture from the Results of Penetration Tests

Stanovení přechodových teplot tvárný – křehký lom z výsledků penetračních testů

prof. Ing. Karel Matocha, CSc.; Ing. Ondřej Dorazil; Dr. Ing. Zdeněk Kuboň

MATERIAL & METALLURGICAL RESEARCH Ltd., Regional Materials Science and Technology Centre, Pohraniční 693/31, 703 00 Ostrava-Vítkovice, Czech Republic

The principal difference between the SP testing technique and standardized Impact testing lies in the fact that the SP tests carried out in accordance with CWA 15627 use disc-shaped test specimens without a notch. Especially in tough materials, the temperature dependence of fracture energy in the transition area is very steep and it lies close to the temperature of liquid nitrogen. In this case, the determination of T_{SP} can lead to significant errors in its determination. Efforts to move the transition area of penetration testing closer to the transition area of standardized impact tests led to the proposal of the notched disc specimen 8 mm in diameter and 0.5 mm in thickness with a "U" shaped notch 0.2mm deep in the axis plane of the disc.

The paper summarizes the results obtained when determining the transition temperature of Small Punch tests, T_{SP} according to CWA 15627 for material of pipes made of P92 and heat treated 14MoV6-3 steel in the as delivered state and a material of two steam pipe elbows made of 14MoV6-3 steel after long term operation at 540 °C. Although the obtained results confirmed the results of other workers in that the presence of a notch in SP disc is insufficient to increase the transition temperature significantly and certainly not to the values obtained by Charpy testing, comparison of the different behaviours of the tested alloys reveals some evidence that the notch reduces the energy for crack initiation. This implies that the test on a notched disc is more a test of crack growth and would be a useful instrument if included in the forthcoming EU standard for SP testing.

Key words: Small Punch Testing; Small Punch transition temperature T_{SP} ; notched disc specimen; plane disc specimen; impact energy; Fracture Appearance Transition Temperature (FATT)

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 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. Snaha posunout tranzitní teplotu T_{SP} blíže k tranzitní teplotě stanovené zkouškami rázem v ohybu vedla k návrhu zkušebních disků o průměru 8 mm a tloušťce 0,5 mm s „U“ vrubem o hloubce 0,2 mm v ose roviny disku.

Článek shrnuje výsledky získané při stanovení tranzitní teploty penetračních testů T_{SP} podle CWA 15627 pro materiál trubek vyrobených z oceli P92 a z tepelně zpracované oceli 14MoV6-3 v dodaném stavu a materiál dvou ohybů parovodů po dlouhodobém provozu při teplotě 540 °C vyrobených rovněž z oceli 14MoV6-3. Ačkoliv získané výsledky potvrdily výsledky získané na jiných pracovištích v tom, že přítomnost vrubu v penetračním disku je nedostatečná na to, aby výrazně zvýšila tranzitní teplotu T_{SP} a už vůbec ne na hodnoty dosažené při Charpyho zkoušce rázem v ohybu. Porovnání výsledků získaných pro sledované materiály prokázalo, že přítomnost vrubu snižuje energii pro iniciaci lomu. Při nízké energii pro iniciaci nedochází k posunu tranzitní teploty T_{SP} k vyšším teplotám. To znamená, že penetrační zkouška prováděná na disku s „U“ vrubem charakterizuje spíše odolnost vůči šíření lomu a mohla by být užitečným nástrojem při interpretaci výsledků, pokud bude zahrnuta do připravované normy EU pro penetrační zkoušky.

Klíčová slova: penetrační zkoušky; tranzitní teplota penetrační zkoušky T_{SP} ; zkušební vzorek tvaru disku s vrubem; energie rázu; FATT-tranzitní teplota pro 50% houževnatého lomu na lomové ploše zkušební tělesa Charpy V

CWA 15627 Part B: A Code of Practice for Small Punch Testing for Tensile and Fracture Behaviour describes the procedures recommended for determination of yield stress (YS), ultimate tensile strength (UTS), DBTT (measured by FATT and/or absorbed energy TT (for example 41 J)) and fracture toughness J_{IC} of the

metallic materials from the results of Small Punch tests [1, 2].

DBTT expressed as Fracture Appearance Transition Temperature (FATT) is correlated according to the Code with T_{SP} (Small Punch transition temperature),

determined from the results of punch tests in the temperature range $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the form [1 – 5]

$$T_{SP} = \alpha \cdot FATT_{Charpy}$$

Typical values for α for structural steels have been reported to be around 0.35 [6, 7] are indicative of much lower transition temperatures realised during the SP test than with conventional Charpy methods. The Small Punch transition temperature T_{SP} is determined according to the Code as the temperature where E^{SP} has its mean value of the highest and the lowest values in the transition region, by intersecting the smooth curve fitted from the energy versus temperature dependence of fracture energy E^{SP} [5].

The SP fracture energy E^{SP} is determined by integration of the force-displacement curve [1, 5]:

$$E_{SP} = \int_0^{u_f} F(u) du$$

The principal difference between the SP testing technique and standardized Impact testing lies in the fact that the SP tests carried out in accordance with the Code use disc-shaped test specimens without a notch. Especially in tough materials, the temperature dependence of fracture energy in the transition area is very steep and lies close to the temperature of liquid nitrogen. The procedure recommended in the CWA for the determination of T_{SP} can, in this case, lead to significant errors in its determination [8]. Efforts to move the transition area of small punch testing closer to the transition area of standardized Impact tests led to the proposal of the notched disc specimen. Up to the present only very few authors have introduced a notch in small punch testing, mostly in relatively recent studies [8 – 11]. However, the introduction of a sharp circular notch with a notch tip radius $< 5\text{ }\mu\text{m}$ and of diameter equal to the punch diameter with the intention of maximising the notch tip load equally around the notch circumference did not result in the displacement of SP transition temperature T_{SP} towards the $FATT$ obtained from conventional Charpy V notch tests [12]. The most recent attempts in the authors' laboratories to investigate the effect of notch geometry on SP test transition temperature have used both scratched (an orthogonal cross of $50\text{ }\mu\text{m}$ [13]) and a diametral EDM notch $200\text{ }\mu\text{m}$ deep [14] on a disc taken from a reactor pressure vessel steel. Although both types of notch contributed significantly to the initiation of the fracture process, they were found to have little effect on the ductile-brittle transition temperature, even with high strain rate testing closer to Charpy conditions. Nevertheless, it is under consideration to include notched disc testing in the proposed standard on Small Punch Testing and additional testing programmes are required to enable this decision to be taken. For this reason, and based on the results from published efforts cited above, it has been decided to extend the study to additional materials but concentrating on the 0.2 mm deep notched disc.

Fig. 1 shows disc test specimen with a “U” shaped notch 0.2 mm deep in the axis plane of the disc [2, 14].

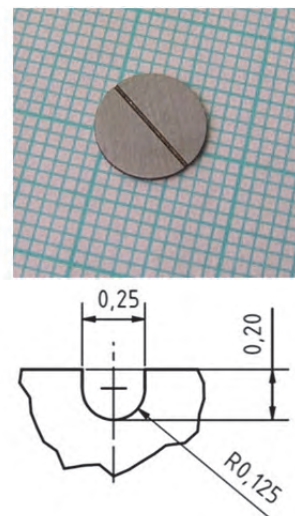


Fig. 1 Disc test specimen with “U” notch in the axis of disc plane
Obr. 1 Zkušební vzorek tvaru disku s „U“ vrubem v ose disku

The first results of SP tests at lower temperatures carried out on 14MoV6-3 steel indicated that the use of the notched specimens could shift to a limited extent the transition temperature T_{SP} to higher temperatures but not to the much higher transition temperatures obtained using Charpy testing (Tab. 2 below). Beyond the maximum fracture energy, the temperature dependence of fracture energy was found also to be less steep (Fig. 2).

In the present paper these results will be compared with the results obtained for tube $\varnothing 219 \times 22.2\text{ mm}$ in as-received state made of P92 steel, steam pipe elbow $\varnothing 245 \times 36\text{ mm}$ after 264 200 hours of operation at $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ made of low alloy steel 15128.5 and steam pipe elbow $\varnothing 245 \times 36\text{ mm}$ after 270 000 hours of operation at $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ made of low alloy steel 15128.5

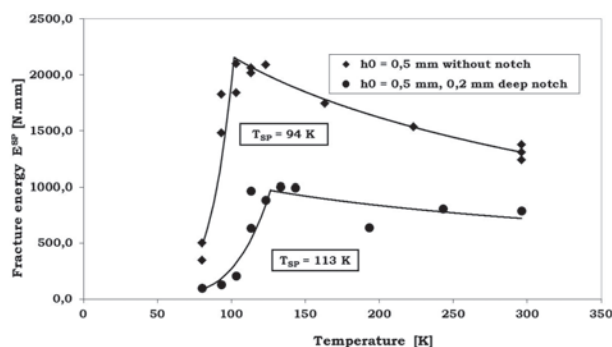


Fig. 2 The effect of the notch on the temperature dependence of fracture energy of penetration test. Pipe $\varnothing 457 \times 28\text{ mm}$ made of 14MoV6-3 steel after heat treatment $940\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ hour}/\text{air} + 720\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ hours}/\text{air}$. Crosshead speed $1.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, punch diameter 2.0 mm [2].

Obr. 2 Vliv vrubu na teplotní závislost lomové energie penetračního testu. Trubka $\varnothing 457 \times 28\text{ mm}$ vyrobená z oceli 14MoV6-3 po tepelném zpracování $940\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ hod.}/\text{vzduch} + 720\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ hod.}/\text{vzduch}$. Rychlost pohybu příčnicku $1,5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, průměr razníku 2 mm [2].

1. Test material

Tab. 1 summarizes the tensile behaviour at ambient temperature using round bars 8 mm in diameter. Test specimens were oriented in the longitudinal direction.

Tab. 1 Tensile behaviour of testing material at ambient temperature
Tab. 1 Výsledky zkoušek tahem při laboratorní teplotě

Material	YS	UTS	A	Z
	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)
P92	669	805	21.5	65
14MoV6-3	403	536	30.3	83
15128.5 after 264 200 hours	262	460	30.9	76
15128.5 after 270 000 hours	351	553	25.1	66

The microstructure of the P92 steel is composed of tempered martensite while the microstructure of the steel 14MoV6-3 in the as-received state is formed by a mixture of tempered ferrite and bainite. The ferritic microstructure of the elbow exposed for 264 200 hours at 540 °C was heavily tempered by long-term creep exposure, with carbides precipitated inside the ferritic grains, as well as along the primary grain boundaries. The yield stress of the elbow was quite low, just 65 % of the original value and more than 100 MPa below the requested minimum for this steel in the as-received state. The ferritic microstructure of the elbow exposed 270 000 hours at 540 °C was heavily tempered by long-term creep exposure, with carbides precipitated inside the ferritic grains as well as along the primary grain boundaries. Besides the ferrite, there were found also small blocks of tempered bainite. The actual yield stress of the elbow was found to lie just on the lower limit for the steel 0.5 %Cr-0.5 %Mo-0.25 %V in the as-received state (355 MPa) although the actual tensile strength was still quite high.

Tab. 2 summarizes transition temperatures $FATT$ and Impact energies measured at $FATT$ temperatures using Charpy V test specimens $(KV)_{FATT}$ and Charpy U test specimens $(KU)_{FATT}$ with notch 2 mm deep. All test specimens were oriented in the tangential direction.

Tab. 2 Results of Impact tests

Tab. 2 Výsledky zkoušek rázem v ohybu

Material	$FATT$	$(KV)_{FATT}$	$(KU)_{FATT}$	$(KV)_{in}$
	(°C)	(J)		
P92	-3	62	89	27
14MoV6-3	-10	117	173	56
15128.5 after 264 200 hours	+41	113	163	50
15128.5 after 270 000 hours	+84	74	132	58

The fracture initiation energy $(KV)_{in} = (KU)_{FATT} - (KV)_{FATT}$ of the P92 steel is significantly lower than fracture initiation energies of the 14MoV6-3 and 15128.5 steel after long-term operation.

2. Small punch test results and discussion

SP tests at -193 °C up to ambient temperature were carried out on the servo-mechanical testing machine LabTest 5.10ST following the procedures set out in [1], under crosshead control at crosshead speed of $1.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ with puncher 2 mm in diameter using discs 8 mm in diameter and $0.5 \pm 0.005 \text{ mm}$ thickness. The load - cross head displacement curve was monitored during each SP test.

Fig. 3 and 4 show the temperature dependences of the fracture energy E^{SP} determined for 15128.5 steel after 264 200 hours of operation at 540 °C and P92 steel respectively using both plane disc specimens and disc specimens with the 0.2 mm deep notch. It can clearly be seen in Fig. 3 that the increase in the Small Punch transition temperature for the 15128.5 steel as a result of the introduction of the notch, namely from 100 K to 129 K, is similar to the result for the 14MoV6-3 shown in Fig. 2. However, the increase in value falls very much below the transition temperature obtained from the conventional Charpy test (Tab. 2).

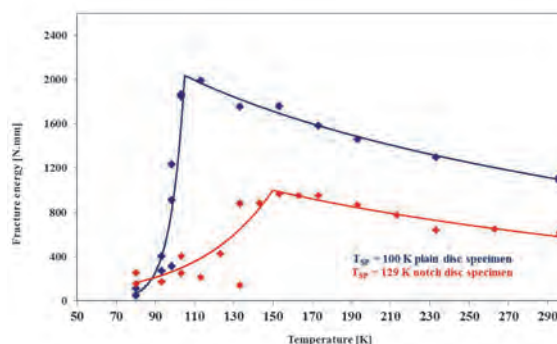


Fig. 3 Temperature dependence of Small Punch fracture energy determined for 15128.5 steel after 264 200 hours of operation at 540 °C using plane disc specimens 0.5 mm in thickness and disc specimens with 0.2 mm deep notch

Obr. 3 Teplotní závislosti lomové energie stanovené pro ocel 15128.5 po 264 200 hodinách provozu při 540 °C na hladkých discích o tloušťce 0,5 mm a na discích s vrubem o hloubce 0,2 mm

The fracture results for the P92 steel (Fig. 4) are quite different from those for 14MoV6-3 and 15128.5 steels. The T_{SP} of 146 K derived from the un-notched tests and the maximum fracture energy is reached around 170 K, the transition part of the curve being much less steep than for 14MoV6-3 and P22 but reaching higher temperatures. This higher value for the SP transition temperature compares with the value of 133 K reported by Blagoeva et. al [15] for the comparable alloy P91. In comparison with the two lower alloy steels, there is no shift in the curve observed for the notched test at low temperatures, where the curve appears to follow exactly the same rise in fracture energy with temperature until around 150 K, coincidentally around the T_{SP} for the un-notched test, where the fracture energy commences its fall with further increase in temperature. A similar lack of displacement of the notched curve was also reported

for the alloy P91 but for 1 mm thick discs with and without 0.5 mm deep notches by Turba et al [12]. As a result of this lack of displacement of the curve to higher temperatures the T_{SP} for the P92 notched test is characterised by the lower value of 124 K. In this case, the introduction of a notch played no role in increasing the SP transition temperature towards the Charpy value, in fact quite the opposite.

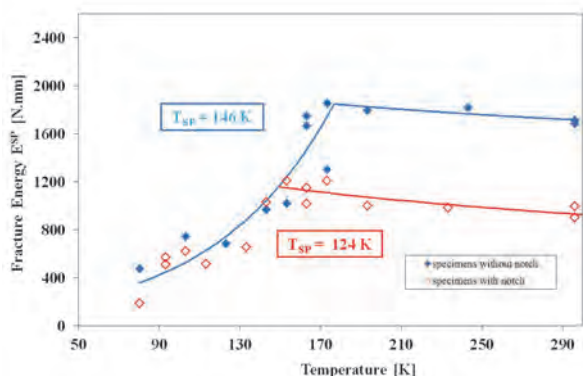


Fig. 4 Temperature dependence of Small Punch fracture energy determined for P92 steel using plane disc specimens 0.5 mm in thickness and disc specimens with 0.2 mm deep notch

Obr. 4 Teplotní závislosti lomové energie stanovené pro ocel P92 na hladkých discích o tloušťce 0,5 mm a na discích s vrubem o hloubce 0,2 mm

For all these types of notched SP test, it is important to understand the role played by the initiation of the crack and the energy for crack growth. Although the presence of the notch will undoubtedly play a role in crack initiation, the results show that the effect of the notch in the Charpy test is much more dominant, indicating that the main effect in the notched SP test lies with the crack propagation. As a result, the transition temperatures found in the notched tests are not so much affected by the notch but the fracture energies are certainly reduced for the notched specimens. This could simply be caused by the difference in ligament length, 0.5 mm for the un-notched and 0.3 mm for the notched specimens, through which the crack must propagate. This is also apparent in the results for P91 [12] where the fracture energy for a 1mm thick disc is clearly greater than for a 0.5 mm thick disc. It is intended to investigate this aspect in future work by testing plain discs of 0.3 mm thickness and notched specimens with 0.1 mm deep notches together with plain specimens of 0.4 mm thickness.

The acceptance of plant operators is of considerable importance in the application of SP fracture testing - whether they can rely on the α values obtained in predicting the $FATT$ or DBTT properties for components, in particular where degradation in long-term properties may be expected for example through irradiation, creep or other microstructural damage. As Tab. 3 shows that the ratio of $T_{SP}/FATT$ determined using plane discs is significantly dependent on the type of material, although the differences appear to be smaller for the notched discs. For this reasons it would

still appear to be justifiable to include notched SP tests in the forthcoming EN standard, although much more fundamental understanding of the actual role of the notch is required.

Tab. 3 Ratios $T_{SP}/FATT$ obtained using both plane and notched discs
Tab. 3 Poměry $T_{SP}/FATT$ získané na discích bez vrubu a s vrubem

Material	$(T_{SP})_{plane}$ (K)	$\alpha=(T_{SP})_{plane}/FATT$	$(T_{SP})_{notch}$ (K)	$\alpha=(T_{SP})_{notch}/FATT$
P92	146	0.54	124	0.46
14MoV6-3	94	0.40	113	0.43
15128.5 after 264 200 hours	100	0.32	129	0.41
15128.5 after 270 000 hours	124	0.35	149	0.42

Conclusions

On the basis of temperature dependences of Small Punch fracture energy E^{SP} determined for P92, 14MoV6-3 steel in as-received state and two 15128.5 steels after long term operation at 540 °C with different microstructures using both plane and notched disc test specimens and Impact tests for determination of $FATT$ temperature it is possible to make the following conclusions:

- The introduction of a 0.2 mm U-shaped notch into a standard 0.5 mm SP disc specimen raises to a limited extent the measured ductile-brittle transition temperature for 14MoV6-3 and two 15128.5 low alloys steels while marginally reducing the transition temperature for the P92 steel.
- This confirms the results of other workers looking at different sizes and shapes of notches and indeed different materials that it is not possible to raise the transition temperature using a notched SP disc to the levels measured in a conventional Charpy test.
- However, with increasing number of data being made available for the correlation of SP and Charpy fracture transition temperature using the relationship $\alpha = (T_{SP})_{notch}/FATT$, it is conceivable that the consistency of α values may be improved by obtaining them with notched SP tests and to this end these tests could usefully be introduced into the EN standard for SP testing presently in preparation.

Acknowledgement

Part of this paper was created within the Project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

Literature

- [1] CEN WORKSHOP AGREEMENT "Small Punch Test method for Metallic Materials" CWA 15627:2007 D/E/F, December 2007.
- [2] HURST, R., MATOCHA, K. Experiences with the European Code of Practice for Small Punch Testing for Creep, Tensile and Fracture Behaviour. In *3rd International Conference SSTT 2014 „Determination of Mechanical Properties of Materials by Small Punch and other Miniature Testing Techniques“*, Sept. 23 to 25, 2014, Castle Seggau near Graz, Austria, pp. 1–26, ISBN 978-80-260-6722-2.
- [3] HURST, R.C., MATOCHA, K. The European Code of Practice for Small Punch Testing – where do we go from here? *Hutnické listy (Metallurgical Journal)*, 63 (2010), In *1st International Conference SSTT „Determination of Mechanical Properties of Materials by Small Punch and other Miniature Testing Techniques“*, August 31 to September 2, 2010, pp. 5–11, ISSN 0018-8069, ISBN 978-80-254-7994-0.
- [4] HURST, R., MATOCHA, K. Where are we Now with the European Code of Practice for Small Punch Testing? In *2nd International Conference SSTT „Determination of Mechanical properties of Materials by Small Punch and other Miniature Testing Techniques“*, Oct. 2 to 4, 2012, Ostrava, Czech Rep., pp. 4–18, ISBN 978-80-260-0079.
- [5] DYMÁČEK, P., JEČMÍNKA, M. Applicability of Small Punch Testing Methods for Material Mechanical Properties at Room and High Temperatures. In *3rd International Conference SSTT 2014 „Determination of Mechanical Properties of Materials by Small Punch and other Miniature Testing Techniques“*, Sept. 23 to 25, 2014, Castle Seggau near Graz, Austria, pp. 65–74, ISBN 978-80-260-6722-2.
- [6] HA, J.S., FLEURY, E. *Small punch tests to estimate the mechanical properties of steels for steam power plant: II. Fracture toughness*. Int. J. Pres. Ves. & Piping 1998, 75:707–13.
- [7] FOULDS, J. R., VISWANATHAN, R. Small punch testing for determining the material toughness of low alloy components in service, *J. of Eng. Materials and Technology*, 5 (1994), 457–464.
- [8] MATOCHA, K. Small Punch Testing for Tensile and Fracture Behaviour – Experiences and way Forward. Application of Miniature Small Punch Test Specimen in Determination of Tensile Properties, Small Specimen Test Techniques, In *6th International Symposium, ASTM STP1576, ASTM International*, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2014.
- [9] JU, J. B., JANG, J., KWON, D. Evaluation of fracture toughness by small-punch testing techniques using sharp notched specimens. *Int. Journal of Pressure Vessels and Piping*, 80 (2003), 221–228.
- [10] CUESTA, I. I., RODRIGUEZ, C., BELZUNCE, F. J., ALEGR, J. M: Analysis of different techniques for obtaining pro-cracked/notched small punch test specimens. *Engineering Failure Analysis*, 18 (2011), 2282–2287.
- [11] LACALLE, R., ÁLVAREZ, J. A., CICERO, S., GUTIÉRREZ-SOLANA, F. From Archaeology to Precious Metals: Four Applications of Small Punch test. In *1st Int. Conf. SSTT (Small Sample Test Techniques)*, *Hutnické listy (Metallurgical Journal)*, 63 (2010), 59–68.
- [12] 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*, 78 (2011) Issue 16, Nov., 2826–2833.
- [13] ADAMS, J., BACHE, M. R., HURST, R. C., BORRADAILE, J. B. Ductile-brittle transition characterisation of reactor pressure vessel steels using notched small punch specimens. In *3rd International Conference SSTT 2014 „Determination of Mechanical Properties of Materials by Small Punch and other Miniature Testing Techniques“*, Sept. 23 to 25, 2014, Castle Seggau near Graz, Austria, pp. 1–26, ISBN 978-80-260-6722-2.
- [14] ADAMS, J. *Development of small specimen test techniques for toughness measurement*. (Ph.D. thesis) University of Swansea, 2015
- [15] BLAGOEVA, D, LI, Y.,Z, HURST, R.,C. Qualification of P91 welds through small punch creep testing. *J Nucl Mater*, 409 (2011) 124–30.

Téměř nová vysoká pec za 100 dnů

Westdeutsche Allgemeine

25.11.2016

Za 120 mil. € je pec B hutních závodů Krupp-Mannesmann uváděna znovu na nejvyšší stupeň techniky. Práce probíhají jak uvnitř, tak venku. Nová vyzdívka je důvodem, proč zde pracuje něco mezi 450 až 550 spolupracovníků z cizích firem a další pracovníci z HKM (Hüttenwerke Krupp-Mannesmann). Vnitřní prostor vysoké pece má 11 m průměr, pec je vysoká 26 metrů.

Importní ceny: Dovoz oceli se citelně zdražil

Stahl Aktuell

01.12.2016

Importní ceny v Německu se v říjnu silně zvýšily. Podle Spolkového statistického úřadu se index dovozních cen vyšplhal ve srovnání s předcházejícím měsícem o 0,9 %. Ve srovnání s předcházejícím rokem byl ale zaregistrován pokles importních cen o 0,6 %. Roční pokles se tak dále zeslabil: v září to totiž bylo -1,8 %, v srpnu -2,6 % a v červenci -3,8 %. Ocel byla nakupována výrazně draž: například ceny kvartoplechů ze zahraničí za rok vzrostly o 11,9 % (+1,8 % oproti předcházejícímu měsíci) a široký pás, válcovaný za tepla se zdražil o 6,3 % (+1,8 %).

Aplikace plazmové elektrolytické oxidace pro přípravu keramických vrstev na slitině Al-Si

Application of Plasma Electrolytic Oxidation for the Preparation of Ceramic Layers on Al-Si Alloy

Ing. Roman Gabor, Ph.D.¹; Ing. Karel Malaník, CSc.²; Ing. Stanislav Závodný²; Ing. Radomír Čerstvý³

¹ VÚHŽ a.s., 739 51 Dobrá, Česká republika

² MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava-Vítkovice, Regionální materiálově technologické centrum, detašované pracoviště VÚHŽ a.s., 739 51 Dobrá, Česká republika

³ Západočeská univerzita v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, Česká republika

Předkládaný článek poskytuje základní informace týkající se přípravy a vlastností tenké keramické vrstvy na vybraných elektrochemicky oxidovatelných hliníkových slitinách. Oxidické vrstvy byly připraveny metodou plazmové elektrolytické oxidace v podmínkách potenciostatického módu v silně alkalickém elektrolytu. Modifikované povrchy hliníkových slitin byly tvořeny vnější a vnitřní porézní vrstvou, která byla dosažena při navržených procesních podmínkách odpovídajících požadavkům pro vytvoření obloukového výboje na rozhraní elektrolyt-anoda.

K hodnocení chemického složení, tloušťky a kvality povrchové oxidické vrstvy z pohledu korozní odolnosti byl použit skenovací elektronový mikroskop s připojeným mikroanalytickým systémem, rentgenový difraktometr, laboratorní měřicí systém určený ke stanovení elektrochemických parametrů a korozní komora určená k provedení testu v solné mlze. Výsledky hodnocení prokázaly, že modifikace povrchu přispěje k výraznému zvýšení korozní odolnosti a ukazují na možný potenciál využití techniky plazmové elektrolytické oxidace pro povrchové úpravy hliníkových slitin s vysokým obsahem křemíku.

Klíčová slova: Al-Si slitina; plazmová elektrolytická oxidace; modifikace povrchu; keramická vrstva; chemické a fázové složení; korozní odolnost

The presented article provides basic information concerning preparation and properties of thin ceramic layer on selected intricately electrochemically oxidizable aluminium alloys. Oxide layers have been prepared by plasma electrolytic oxidation under conditions of potentiostatic mode in strong alkaline electrolyte. Modified surfaces of aluminium alloys were formed by outer and inner porous layers, which were achieved under the proposed procedural conditions that meet the requirements for the formation of the arc discharge on the electrolyte-anode interface.

Scanning electron microscope with connected microanalytical system, x-ray diffractometer, laboratory measuring system destined for determination of electrochemical characteristics and corrosion chamber designed for salt spray testing were used for the evaluation of chemical composition, thickness, and quality of the surface oxide layer especially in light of corrosion resistance. The obtained results and performed evaluation established, that the modification of surface contributes despite of the layer porosity to significant increase of corrosion resistance and demonstrates the possible utilization potential of plasma electrolytic oxidation technique in the field of surface treatment of aluminium alloys with a high content of silicon. To meet the demanding requirements for enhanced corrosion resistance of aluminium alloys with increased content of silicon it is desirable to supply the application of plasma electrolytic oxidation with subsequent sealing of the porous layer by using an appropriate procedure and sealing agents.

Key words: Al-Si alloy; plasma electrolytic oxidation; surface modification; ceramic layer; chemical and phase composition; corrosion resistance

Křemík je jedním z nejdůležitějších legujících prvků umožňujících dosáhnout zlepšení slévateľnosti a obrobitelnosti slitin hliníku. Z hlediska průmyslové výroby patří slitiny hliníku s křemíkem k nejvýznamněji zastoupeným komerčním slitinám, které našly své uplatnění ve výrobě tvarově složitých tenkostěnných

odlitků pro automobilový průmysl. I přes významné výhody těchto slitin je oblast jejich použití omezena zejména špatnými tribologickými vlastnostmi a nízkou korozní odolností. Za účelem zvýšení těchto vlastností se tyto slitiny povrchově upravují pomocí metody eloxování (anodické oxidace), která má svá aplikační

omezení u slitin hliníku, a to především z pohledu zastoupení legujících prvků křemíku ($\text{Si} \geq 5 \text{ hm. \%}$) a mědi ($\text{Cu} \geq 3 \text{ hm. \%}$) [1].

Plazmová elektrolytická oxidace (PEO) je jedním z alternativních možností, kterou lze aplikovat vedle tradičního procesu eloxování hliníku a jeho slitin. PEO zahrnuje anodickou polarizaci povrchově upravované slitiny při napětí, které je zvoleno ve vztahu k dielektrickým vlastnostem materiálu, resp. k potřebnému průrazovému napětí. K vývoji oxidické vrstvy dochází v průběhu krátkodobých plasmatických výbojů v závislosti na chemickém složení oxidovaného materiálu, složení elektrolytu, elektrických parametrech (proudová hustota, elektrické napětí), provozní teplotě, době procesu a vzdáleností mezi elektrodami [2], [3].

Keramický povlak připravený procesem PEO má charakter dvou vrstev, a to vnější silně porézní vrstvy a vnitřní vrstvy s relativně malou velikostí pórů. Zvyšující se obsah křemíku má negativní vliv na tloušťku vrstvy, její tvrdost a rostoucí pórovitost, což může mít následně negativní vliv také na korozní odolnost [4].

Metody a postupy plazmové elektrolytické oxidace

Pro účely aplikace PEO a dosažení povrchové modifikace umožňující zvýšení korozní odolnosti byly vybrány obtížně eloxovatelné slévarenské slitiny hliníku s křemíkem (AlSi5Mg , AlSi11Cu3Fe). Zkušební vzorky byly před aplikací procesu PEO odmaštěny a mořeny. Fyzikální a chemické hodnocení bylo provedeno na modifikovaných površích připravených metodou PEO v silně alkalickém elektrolytu ($\text{pH} \geq 13$) při napětí 450 V po dobu 60 min. Experimenty byly provedeny v poloprovozní jednotce vyvinuté na řešitelském pracovišti, která umožňuje realizovat PEO slitin lehkých prvků.

Stanovení tloušťky pomocí skenovacího elektronového mikroskopu

Pro stanovení detailního rozboru topografie povrchu a jeho chemického složení byl využit rastrovací elektronový mikroskop (REM) Quanta 450 FEG (FEI Company, USA) s autoemisním zdrojem, který umožňuje generovat a snímat dostupné informace z povrchů vodivých a nevodivých materiálů. Plná integrace REM s mikroanalytickým systémem TRIDENT-APEX 4 umožňuje celý systém provozovat v jednom uživatelském rozhraní. Integrovaný systém se skládá z energiové disperzního analyzátoru (EDX), vlnové disperzního analyzátoru (WDX) a zařízení pro difrakci zpětně odražených elektronů (EBSD) a umožňuje na povrchu studovaného vzorku provést lokální chemickou analýzu. Tloušťky povlaků byly hodnoceny z metalografického řezu pomocí softwaru SCANDIUM. Povrchy a tloušťky připravených vzorků byly sledovány v nízkovakuovém režimu.

Stanovení chemického složení pomocí optického emisního spektrometru s buzením doutnavým výbojem

Pro stanovení chemického složení byl použit optický emisní spektrometr s buzením doutnavým výbojem LECO GDS850A. GDOES spektrometr je konstruován v uspořádání Paschen-Runge s ohniskovou vzdáleností 750 mm (Rowlandova kružnice). Dispersní systém tvoří holografické mřížky (2 400 vrypů) s rozlišením 0,025 nm a vlnovým rozsahem 119 – 600 nm. Pro buzení emisních spekter byl použit stejnosměrný budicí zdroj (DC) s anodou $\varnothing 4 \text{ mm}$. Spektrometr LECO GDS850A využívá duální vakuový systém. Jedna rotační olejová vývěva čerpá spolu s turbomolekulární pumpou vlastní komoru spektrometru, druhá pak výbojku (GDS zdroj). Pro analytické aplikace se jako pracovní plyn používá argon čistoty min. 99,998 % (40 psi/2,76 bar $\pm 10 \%$). Stlačený vzduch nebo inertní plyn (40 psi/2,76 bar) bez příměsí vody, resp. oleje, se používá pro pneumatický systém.

Stanovení strukturního složení modifikovaného povrchu pomocí rentgenové difrakce

Za účelem charakterizování struktury modifikovaných povrchových vrstev materiálů byly připravené vzorky změřeny na rentgenovém difraktometru X'Pert PRO MPD (PANalytical, Nizozemsko) pracujícím v difrakční konfiguraci Bragg-Brentano s využitím rentgenového záření $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA) o vlnové délce $\lambda = 0,154187 \text{ nm}$. Rentgenový difraktometr byl dále vybaven divergenční clonou $\frac{1}{2}^\circ$, Sollerovými clonami $0,04 \text{ rad}$, Ni filtrem pro potlačení $\text{CuK}\beta$ složky rentgenového záření a rychlým polovodičovým detektorem X'Celerator. Měření byla provedena v rozsahu $8 - 108^\circ$ rychlostí $\approx 0,0711^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ ($\text{deg} \cdot \text{s}^{-1}$). Naměřená data byla následně vyhodnocena s použitím analyzačního programu HighScore Plus firmy PANalytical a mezinárodní databáze práškových standardů PDF4+ 2015 (ICDD, USA).

Korozní zkouška v solné mlze

Připravené povlaky byly podrobeny korozní zkoušce v neutrální solné mlze (NSS). Tato zkouška je mj. vhodná pro prokázání nespojitostí, jako jsou např. póry ve vytvořených povlacích. Vzorky byly vystaveny působení rozprašovaného roztoku NaCl s požadavky na zkušební prostředí stanovené normou ČSN EN ISO 9227 – Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou, tj. koncentrace zkušební roztoku (50 ± 5) $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 6,5 až 7,2, teplota zkušebního prostředí (35 ± 2) $^\circ\text{C}$. Rovnoměrná distribuce solné mlhy během zkoušky byla kontrolována průměrnou rychlostí hromadění sraženého zkušební roztoku z mlhy na ploše 80 cm^2 – požadované hodnoty (1 až 2) $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$. Zkušební povrchy vzorků byly exponovány ve sklonu cca 25° od vertikály. Kontrolou uvedených parametrů včetně měření rychlosti hromadění roztoku

(1,5 ml·h⁻¹), pH nahromaděného roztoku (6,8) a koncentrace NaCl v nahromaděném roztoku (52,5 g·l⁻¹) byl potvrzen soulad provedené zkoušky s požadavky uvedené normy.

Elektrochemické měření

Měření elektrochemických charakteristik bylo prováděno pomocí laboratorně zhotoveného měřicího zařízení v modelovém roztoku NaCl, v cele s tříelektrodovým zapojením (pracovní elektroda – vzorek, pomocná elektroda – Pt síťka, referentní elektroda – nasycena kalomelová elektroda, solný můstek) na vymezené ploše

1 cm² při teplotě 25 ± 2 °C. Samovolné korozní potenciály byly odečítány po ustálení po 30 min., potenciál vzorku na počátku měření potenciodynamických křivek byl volen 100 mV pod E_{kor} , rychlost polarizace činila 1 mV·s⁻¹.

Výsledky a diskuse

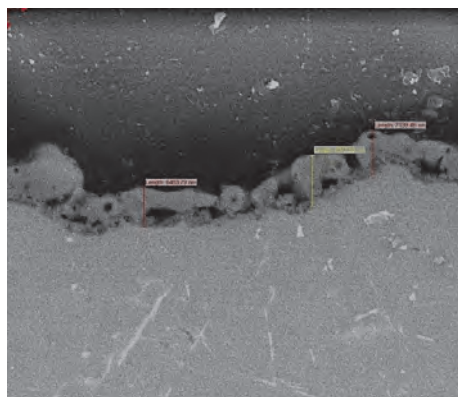
K ověření chemického složení vybraných slévarenských slitin AlSi5Mg, AlSi11Cu3Fe byl použit GDOES spektrometr, který potvrdil vysoké obsahy legujících prvků Cu, Si (tab. 1).

Tab. 1 Chemické složení hliníkových slitin (hm. %)

Tab. 1 Chemical composition of the aluminium alloys (wt. %)

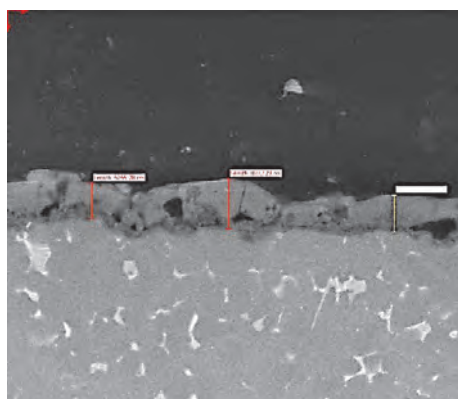
Vzorek	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	Zn
AlSi5Mg	<0,01	0,11	0,55	0,28	0,02	<0,01	5,29	0,02	0,05	<0,01
AlSi11Cu3Fe	3,30	1,1	0,30	0,31	<0,01	0,10	11,8	<0,01	0,15	1,01

Na připravených metalografických vzorcích obou slitin s modifikovaným povrchem byla zjištěna při zvolených procesních podmínkách tloušťka vnější oxidické vrstvy 6,4 µm; 7,1 µm; 7,8 µm u slitiny AlSi5Mg a 5,8 µm; 8,2 µm; 6,4 µm u slitiny AlSi11Cu3Fe (obr. 1 a 2). Keramické povrchy vnější vrstvy připravené metodou PEO jsou vysoce porézní vzhledem k použitým procesním podmínkám. Tato skutečnost je dokumentovaná na obr. 3.



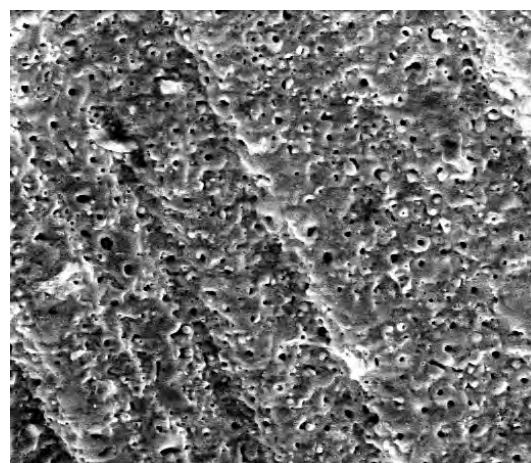
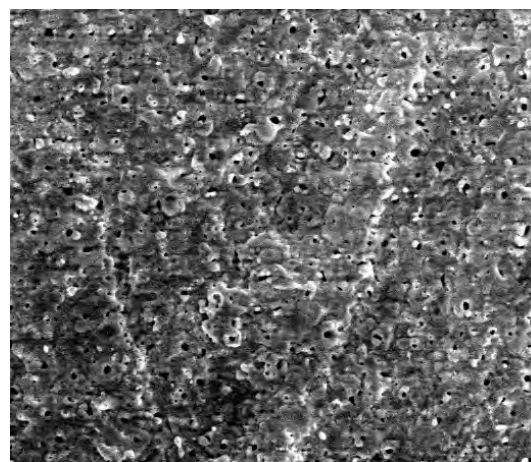
Obr. 1 Tloušťka vrstvy na slitině AlSi5Mg

Fig. 1 Thickness of layer on the AlSi5Mg alloy



Obr. 2 Tloušťka vrstvy na slitině AlSi11Cu3Fe

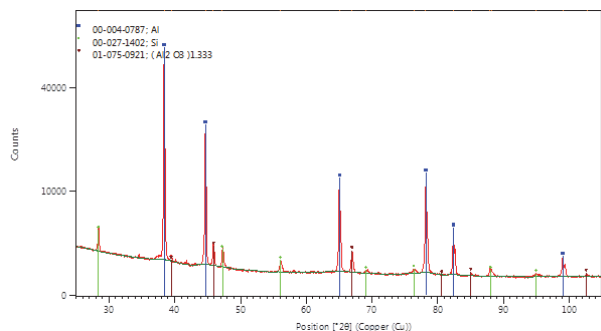
Fig. 2 Thickness of layer on the AlSi11Cu3Fe alloy



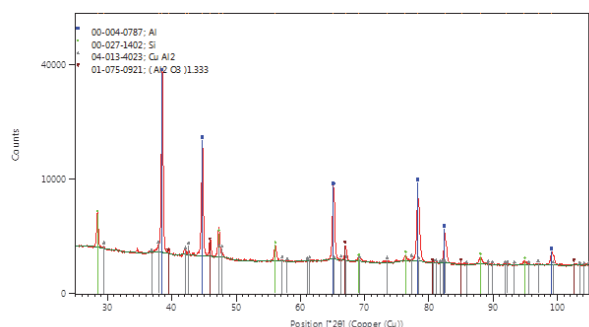
Obr. 3 Modifikované povrchy metodou PEO

Fig. 3 Modified surfaces by the PEO method

Z provedené rentgenové difrakce byla potvrzena přítomnost oxidické fáze hliníku. Pravděpodobně se jedná o γ -Al₂O₃ modifikaci. Tato skutečnost byla zjištěna u obou keramických povrchů připravených metodou PEO na vzorcích slitin AlSi5Mg a AlSi11Cu3Fe (obr. 4, 5).

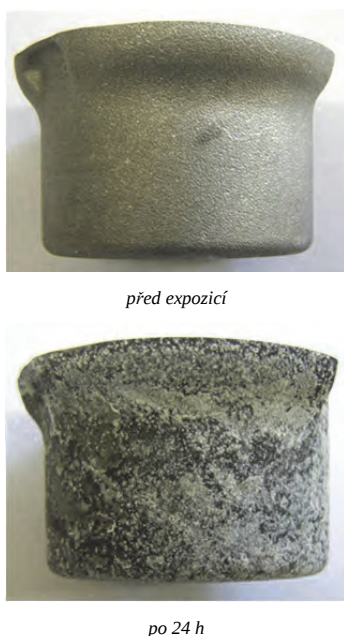


Obr. 4 Difrakce modifikovaného povrchu vzorku AlSi5Mg
Fig. 4 Diffraction of the modified surface – sample AlSi5Mg



Obr. 5 Difrakce modifikovaného povrchu vzorku AlSi11Cu3Fe
Fig. 5 Diffraction of the modified surface – sample AlSi11Cu3Fe

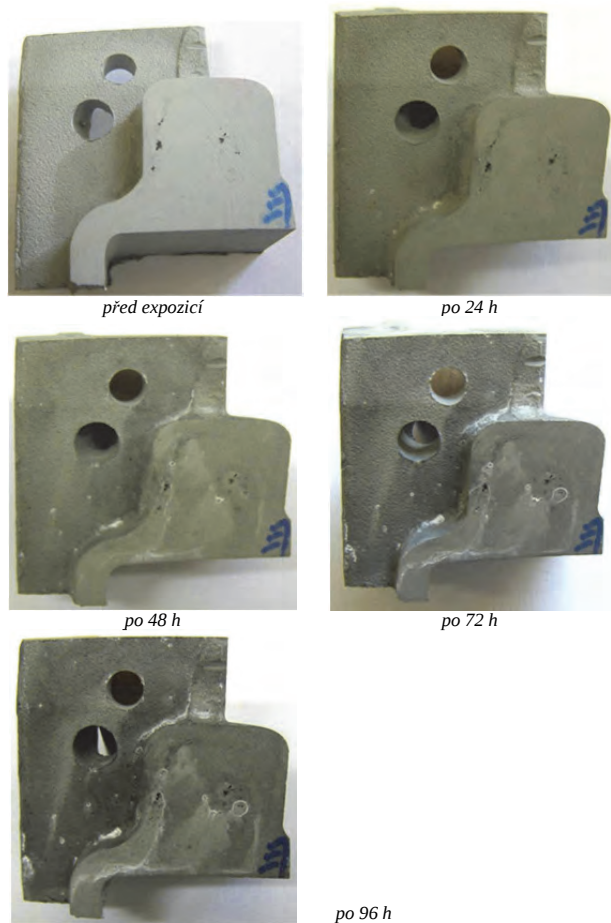
V rámci korozních zkoušek v solné mlze byla doba expozice volena s ohledem na vývoj změn stavu exponovaného povrchu zaznamenaných při průběžných kontrolách v intervalu 24 h.



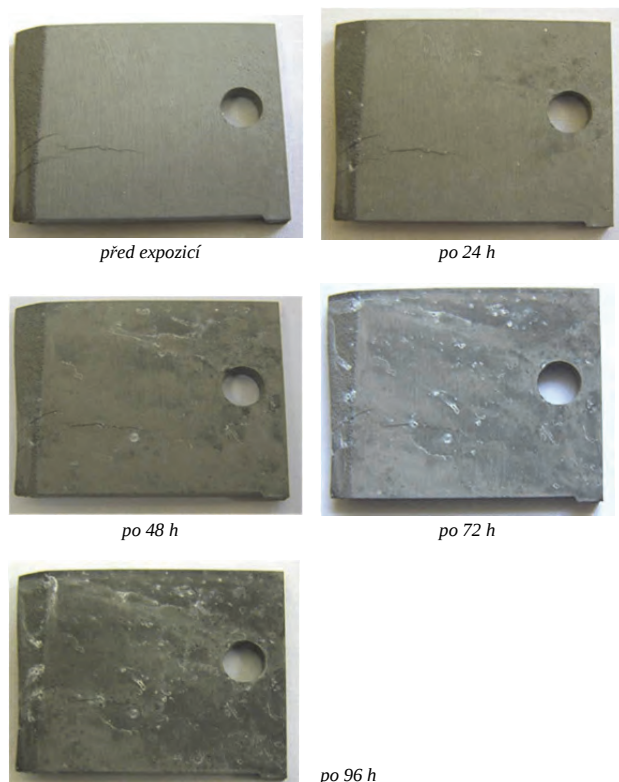
Obr. 6 Výsledky korozních zkoušek v neutrální solné mlze povrchově neupravené slitiny AlSi5Mg
Fig. 6 NSS corrosion test results of surface unmodified AlSi5Mg alloy before and after 24 h exposure



Obr. 7 Výsledky korozních zkoušek v neutrální solné mlze povrchově neupravené slitiny AlSi11Cu3Fe
Fig. 7 NSS corrosion test results of surface unmodified AlSi11Cu3Fe alloy before and after 24 h exposure



Obr. 8 Výsledky korozních zkoušek v neutrální solné mlze povrchově modifikované slitiny AlSi5Mg
Fig. 8 NSS corrosion test results of surface modified AlSi5Mg alloy before and after 24 h, 48 h, 72 h and 96 h exposure



Obr. 9 Výsledky korozních zkoušek v neutrální solné mlze povrchově modifikované slitiny AlSi11Cu3Fe

Fig. 9 NSS corrosion test results of surface modified AlSi11Cu3Fe alloy before and after 24 h, 48 h, 72 h and 96 h exposure

Po expozici po dobu 24 h byl na nechráněných površích zaznamenán vysoký výskyt bílých korozních produktů a expozice těchto vzorků byla ukončena. Porovnáním těchto povrchů s příslušnými povrchy po anodizaci je zřejmá jejich ochranná funkce v daném typu a podmínkách zkoušky. Zpočátku ojedinělé, s postupem doby expozice přibývající bílé korozní body však patrně signalizují pórovitost těchto povlaků. Jako možnost ke zlepšení korozní odolnosti se proto jeví aplikace vhodných utěšňovacích prostředků.

V rámci hodnocení elektrochemických charakteristik Al-Si slitin s různým stavem povrchu bylo z naměřených korozních potenciálů a potenciodynamických křivek zjištěno, že

- samovolné korozní potenciály slitiny AlSi5Mg, resp. AlSi11Cu3Fe pro broušený a modifikovaný stav povrchu PEO nevykazují sice výrazné rozdíly; je však zřejmá tendence posunu E_{kor} modifikovaných povrchů pozitivním směrem (Tab. 2);
- rozpouštění AlSi slitin s anodizovaným povrchem probíhá v aktivním stavu;
- poměry proudových hustot vzorků AlSi slitin s povrchovou úpravou PEO vs. broušený povrch za daných potenciálů jsou velmi nízké (dosahovaly hodnot až $1 \cdot 10^{-5}$). Zvýšení napětí při anodizaci má tak na sledovaný poměr příznivý vliv.

Tab. 2 Korozní potenciály Al-Si slitin s broušeným a modifikovaným stavem povrchu

Tab. 2 Corrosion potentials of Al-Si alloys with grinded and modified state of surface

Slitina	Stav povrchu	E_{kor} (mV) (SCE)
AlSi5Mg	broušený	-706
	PEO/450 V	-702
	PEO/500 V	-690
AlSi11Cu3Fe	broušený	-698
	PEO/450 V	-684

Z provedených elektrochemických měření vyplývá, že modifikace povrchu procesem PEO má velmi pozitivní dopad na korozní odolnost Al-Si slitin, přestože povrchové vrstvy připravené za daných podmínek nejsou zcela kompaktní. Zřejmě jsou zde přítomny neclivosti (póry, popř. částice matrice), zasahující až k povrchu substrátu. Jedná se však o méně četné poruchy vzhledem k poměru proudových hustot anodizovaného a broušeného povrchu. Výsledky získané z elektrochemických měření jsou v souladu s poznatky získanými z korozních testů.

Závěr

Provedené experimenty s cílem umožnit využití technologie PEO v průmyslové praxi pro zvýšení korozní odolnosti těžko eloxovatelných slitin s vyšším obsahem křemíku potvrdily aplikační potenciál této technologie. Z dosažených výsledků jednoznačně vyplývá, že pomocí aplikace technologie PEO je možné dosáhnout povrchů s vyšší korozní odolností ve srovnání s odlitky bez povrchové úpravy. Expoziční testy v solné mlze však prokázaly zvýšenou přítomnost pórů v keramické vrstvě, které z pohledu doby expozice negativně ovlivňují korozní odolnost celé keramické vrstvy. Proto budou v dalším výzkumu v souladu se záměry vedoucími k rozšíření aplikace technologie PEO pro přípravu korozně odolných oxidických vrstev na slitinách Al-Si ověřovány i možnosti utěsnění přítomných pórů.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] HAQUE, M. M., SHARIF A. Study on Wear Properties of Aluminium Silicon Piston Alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 118 (2001), 69–73, ISSN 0924-0136.
- [2] XUE, W., SHI, X., HUA, M., LI, Y. Preparation of Anti-corrosion Films by Microarc Oxidation on an Al-Si Alloy. *Applied Surface Science*, 253 (2007), 6118–6124, ISSN 0169-4332.
- [3] MOHEDANO, M., MATYKINA, E., ARRABAL, R., MINGO, B., PARDO, A. PEO of Pre-anodized Al-Si Alloys: Corrosion Properties and Influence of Sealings. *Applied Surface Science*, 346 (2015), 57–67, ISSN 0169-4332.
- [4] GENCER, A.E.G., TARAKCI, M. The Characterization of Oxide Based Ceramic Coating Synthesized on Al-Si Binary Alloys by Microarc Oxidation. *Surface&Coatings Technology*, 269 (2015), 100–107, ISSN 0257-8972.

Zprávy z HŽ, a.s.

Hutní výroba v ČR a SR

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2016 a 2015

	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	říjen	listopad	leden-listopad	říjen		listopad		leden-listopad	
	2016	2016	2016	2015	2016/15	2015	2016/15	2015	2016/15
	tis. t			tis. t	%	tis. t	%	tis. t	%
KOKS									
CELKEM	275,71	284,58	2 912,14	269,27	102,39	252,63	112,64	3 106,85	93,73
z toho (HŽ) ČR	132,87	146,82	1 414,37	125,68	105,72	118,44	123,96	1 590,15	88,95
(HŽ) SR	142,84	137,76	1 497,77	143,59	99,48	134,20	102,65	1 516,70	98,75
AGLOMERÁT									
CELKEM	771,24	805,87	8 955,03	814,94	94,64	703,19	114,60	8 572,59	104,46
z toho ČR	459,44	489,07	5 516,73	495,04	92,81	413,59	118,25	5 114,92	107,86
SR	311,80	316,80	3 438,30	319,90	97,47	289,60	109,39	3 457,67	99,44
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	676,14	690,71	7 519,56	678,69	99,62	581,58	118,76	7 247,29	103,76
z toho ČR	318,59	348,16	3 822,58	328,19	97,08	310,40	112,17	3 717,04	102,84
SR	357,55	342,54	3 696,98	350,50	102,01	271,18	126,31	3 530,24	104,72
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	845,57	851,19	9 321,69	846,15	99,93	742,21	114,68	9 172,56	101,63
z toho ČR	399,17	437,41	4 873,96	420,08	95,02	404,00	108,27	4 869,80	100,09
SR	446,40	413,79	4 447,73	426,07	104,77	338,21	122,35	4 302,76	103,37
KONTISLITKY									
CELKEM	812,80	822,09	8 949,40	807,46	100,66	702,79	116,98	8 730,43	102,51
z toho ČR	367,10	409,00	4 509,63	382,29	96,03	365,48	111,91	4 437,57	101,62
SR	445,70	413,09	4 439,77	425,17	104,83	337,31	122,47	4 292,86	103,42
BLOKOVNÝ									
CELKEM	20,86	49,71	527,67	52,09	40,04	48,64	102,20	539,40	97,83
z toho ČR	20,86	49,71	527,67	52,09	40,04	48,64	102,20	539,40	97,83
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	883,46	799,60	8 796,46	805,02	109,74	719,50	111,13	8 452,86	104,06
z toho ČR	444,96	418,32	4 796,01	418,94	106,21	404,52	103,41	4 579,34	104,73
SR	438,50	381,29	4 000,45	386,08	113,58	314,98	121,05	3 873,52	103,28
TRUBKY									
CELKEM	55,22	56,22	626,32	60,37	91,47	57,71	97,43	677,18	92,49
z toho ČR	38,13	38,44	423,42	42,34	90,07	40,09	95,90	474,27	89,28
SR	17,09	17,78	202,89	18,03	94,77	17,62	100,92	202,91	99,99
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM = (HŽ) ČR	16,78	16,57	214,16	16,83	99,71	19,67	84,26	189,87	112,80
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM = (HŽ) ČR	1,21	0,98	12,67	1,10	110,27	1,07	91,77	13,51	93,77

POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné.

Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - Ing. Ludvík Vala

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2016 a 2015

	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	listopad	prosinec	leden-prosinec (předběžné)	listopad		prosinec		leden-prosinec (předběžné)	
	2016	2016	2016	2015	2016/15	2015	2016/15	2015	2016/15
	tis. t			tis. t	%	tis. t	%	tis. t	%
KOKS									
CELKEM	284,58	295,39	3 207,53	252,63	112,64	230,04	128,41	3 336,89	96,12
z toho (HŽ) ČR	146,82	158,08	1 572,45	118,44	123,96	110,84	142,62	1 701,00	92,44
(HŽ) SR	137,76	137,31	1 635,08	134,20	102,65	119,20	115,20	1 635,89	99,95
AGLOMERÁT									
CELKEM	805,87	770,55	9 725,58	703,19	114,60	720,63	106,93	9 293,21	104,65
z toho ČR	489,07	493,35	6 010,08	413,59	118,25	438,03	112,63	5 552,94	108,23
SR	316,80	277,20	3 715,50	289,60	109,39	282,60	98,09	3 740,27	99,34
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	690,71	632,10	8 151,66	581,58	118,76	522,33	121,01	7 769,62	104,92
z toho ČR	348,16	342,40	4 164,98	310,40	112,17	314,09	109,01	4 031,13	103,32
SR	342,54	289,70	3 986,68	271,18	126,31	208,24	139,12	3 738,49	106,64
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	851,19	792,04	10 113,73	742,21	114,68	650,63	121,73	9 823,19	102,96
z toho ČR	437,41	431,53	5 305,50	404,00	108,27	391,78	110,15	5 261,59	100,83
SR	413,79	360,51	4 808,24	338,21	122,35	258,85	139,27	4 561,61	105,41
KONTISLITKY									
CELKEM	822,09	763,00	9 712,40	702,79	116,98	620,71	122,92	9 351,14	103,86
z toho ČR	409,00	403,18	4 912,81	365,48	111,91	362,76	111,14	4 800,33	102,34
SR	413,09	359,82	4 799,59	337,31	122,47	257,95	139,49	4 550,81	105,47
BLOKOVNY									
CELKEM	49,71	39,43	567,10	48,64	102,20	43,14	91,39	582,54	97,35
z toho ČR	49,71	39,43	567,10	48,64	102,20	43,14	91,39	582,54	97,35
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	799,60	757,67	9 554,12	719,50	111,13	537,31	141,01	8 990,17	106,27
z toho ČR	418,32	412,27	5 208,29	404,52	103,41	314,41	131,13	4 893,74	106,43
SR	381,29	345,39	4 345,84	314,98	121,05	222,91	154,95	4 096,43	106,09
TRUBKY									
CELKEM	56,22	38,44	664,76	57,71	97,43	38,02	101,10	715,20	92,95
z toho ČR	38,44	29,40	452,82	40,09	95,90	28,30	103,88	502,57	90,10
SR	17,78	9,04	211,94	17,62	100,92	9,72	93,02	212,63	99,67
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM = (HŽ) ČR	16,57	13,33	227,49	19,67	84,26	13,45	99,12	203,31	111,89
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM = (HŽ) ČR	0,98	0,88	13,55	1,07	91,77	0,54	164,30	14,04	96,45

POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné.

Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - Ing. Ludvík Vala

Z hospodářské činnosti podniků, institucí a řešitelských pracovišť

Poruchové chování předvrtaného polotovaru v Mannesmannově děrovací stolici jako problém vzniku neuronové sítě v rámci matematického modelu děrování v systému HMM TP-Complex

A Failure Behaviour of Pre-drilled Blank in the Mannesmann Piercing Mill as a Problem of Formation of Neural Network in a Framework of the Mathematical Model of Piercing Process within the System HMM TP-Complex

Ing. Tomáš Perna

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Regionální materiálově technologické centrum, 703 00 Ostrava-Vítkovice, Česká republika

Na příkladu symetrického poruchového chování předvrtaného polotovaru z oceli 42CrMo4 v procesu děrování na Mannesmannově děrovací stolici článek ukazuje, jak hluboko zasahuje tento proces do požadavků na konstrukci jeho matematického modelu. Je stručně popsáno, jak předvrtání vynucuje v systému modelování HMM TP-Complex vznik umělé neuronové sítě jako komunikačního nástroje mezi dvěma sítěmi, které se aktivně podílejí na vzniku dutiny. Je dále komentován rozpad obou těchto sítí v důsledku tzv. monodromie, resp. pohybu děrovacího trnu kolem singularity vzniklé předvrtáním, která podněcuje vznik cyklické grupy Z4 zodpovědné za symetrii rozpadu, resp. za prstencovité vymizení materiálu na vnitřním povrchu výtěrku ve 4 cyklech. Je uveden matematický model takové neuronové sítě v rámci TP-Complexu, daný v podstatě telegrafní (?) rovnicí ve 3D. Jde o zvláštní případ deformačního chování materiálu modelově interpretovaného jako směs monokrystalů a polykrystalů.

Klíčová slova: matematické modelování; Mannesmannův proces děrování; neuronová síť; monodromie; cyklická grupa; poruchové chování; monokrystal; polykrystal

On the basis of an example of failure behaviour of the pre-drilled blank from the steel 42CrMo4 during a piercing process at the Mannesmann drilling mill, the paper shows, how deeply this process interferes with the requirements for construction of its mathematical model. It is briefly described, how such a pre-drilling causes an origin of an artificial neural network as a communication instrument between two networks in the modelling system HMM TP-Complex, which actively takes part in an origin of the hollow. The author commented comments also a decay of both these networks due to the so called monodromy, or a movement of the piercing plug around the singularity formed by the pre-drilling. This monodromy stimulates an origin of the cyclic group Z4, which is responsible for symmetry of the decay here, or for a ring-like vanishing of the material on the internal surface of the hollow pipe in 4 cycles. Mathematical model of such a neural network within the TP-Complex is in principle given by the telegrapher (?) equation in 3D. It is a matter of special deformation behaviour of material, which is interpreted as a mixture of single and polycrystals with the use of the model.

Key words: mathematical modelling; Mannesmann piercing process; neural network; monodromy; cyclic group; failure behaviour; single crystals; polycrystals

Literatura [2] definuje tvařitelnost jako schopnosti tělesa plasticky se deformovat za určitých podmínek tváření až do porušení soudržnosti. U kosého válcování, charakteristického pro děrování kruhovitěho polotovaru v Mannesmannově děrovací stolici při výrobě trubek, je ovšem porušení soudržnosti v centrální části provačku základní podmínkou nástupu účinné plastické defor-

mace, která probíhá mezi mimoběžnými konickými válci na děrovacím trnu a mění v těchto podmínkách plný válec (vstupní polotovar) ve válec dutý (výděrek). To ovšem mění naše vžitě návyky při posuzování např. deformačního odporu, kdy u klasického podélného válcování platí zhruba, že čím jsou vyšší teploty tvářeného materiálu, tím nižší je deformační odpor. Oproti

tomu u kosého nebo příčného válcování může nárůst plasticity oddalovat vznik dutiny (Mannesmannův jev), a tím paradoxně deformační odpor ve výsledku snižovat. Někdy ve válcovnách vidíme, jak valcír čeká před vstupem materiálu do děrovacího stroje, až klesne teplota tohoto materiálu, aby nástup Mannesmannova jevu byl snadnější. To je velmi citlivý okamžik: Prof. Počta ve své, dnes již kultovní publikaci [3] uvádí, že při vysokých teplotách se může soudržnost kovu porušit i na hranicích krystalů, kdy tahová napětí, která porušení soudržnosti způsobují, jsou menší než napětí potřebná k odtržení vrstev atomů uvnitř krystalů. Popis rovnováhy mezi sítí tvořenou hranicemi zrn (N_{str}) a sítí atomů uspořádaných do vrstev (N_{at}), zajišťující optimální podmínky vzniku Mannesmannova jevu, spadá již do kompetence matematického modelu procesu děrování a přenáší nás od pragmatického valčířského jazyka do poměrně vysoce abstraktního (a spíše matematického) jazyka diferenciálních rovnic, pomocí nichž jsme schopni tuto rovnováhu postihnout. Ty jsou součástí systému hierarchického matematického modelování především deformačních procesů (HMM TP-Complex), který má obecně o něco zmenšit dnešní znalostní mezeru, spočívající v odlišnosti matematických modelů teoretické fyziky a skromnějšího matematického aparátu v některých technických oborech, hutnictví nevyjímaje, kde otázky struktur hrají vskutku centrální roli.

V této souvislosti se článek zabývá příčinami vzniku prstencovitých výpadků materiálu podél vnitřního povrchu předvrtaného kruhového polotovaru z oceli 42CrMo4, jako důsledku vytvoření tzv. neuronové sítě (NN), která je třetím subjektem doplňujícím úlohu sítí N_{str} a N_{at} . Prstencovité vymizení hmoty není jevem, který by se nahodile objevil jen v jedné válcovně trubek, jmenovitě v provozu válcoven trubek TŽ a.s., ale též opakovaně ve válcovně ESW-Röhrenwerke, kde se autor článku dlouhodobě angažoval v propojení matematického modelu procesu děrování s následným modelem válcování na planetové válcovací stolici PSW.

Stručný popis situace

HMM TP-Complex je hierarchický systém. Proto je v něm rigorózně zachován postup od sítí ke skupám.

V úvodu zmíněné sítě N_{str} a N_{at} si zřejmě dokážeme představit bez dalšího vymezování Neuronovou sítí budeme stručně charakterizovat, a to kupř. dle [4] takto: „Neuronové sítě mohou být volně definovány jako modely umělé inteligence inspirované analogií s mozkem a realizovatelné v počítačových programech. Jednoduše řečeno, NN se učí přijímáním toku dat korespondujících se vstupem a toku dat korespondujících s výstupem. Sítí buduje algoritmus navržený tak, aby objevil vzorec (vzor) spojující vstup s výstupem a poté, co je vhodný algoritmus nalezen, je sítí připravena pokusit se zpracovat nová vstupní data ve snaze předpovědět výstup. Lze zde tedy tušit cykličnost, o níž ještě bude dále řeč

v souvislosti s nepostačující poučitelností NN zpracováváním irelevantních vstupních dat.

V matematice se i grupa zabývá strukturami, neboť ve vší stručnosti jde o algebraickou strukturu s jediným vnitřním zákonem kompozice (násobení, sčítání), který dvěma prvkům z grupy přiřazuje prvek třetí. V hierarchickém uspořádání ovšem nejprve musí být vybudovány sítě, aby se rámcově vymezily jejich excitovatelné (aktivovatelné) prvky, a to ve smyslu procesu, na němž se mohou podílet. Teprve poté lze z těchto prvků provést výběr do grupy, která už s nimi počítá ve smyslu dosažení jejich symetrického uspořádání vyhovujícího grupovým axiomům. Není tedy z podstaty vůbec možné, aby N_{str} a N_{at} byly prvky grupy, jímž by jediný vnitřní zákon kompozice přiřadil prvek třetí, nějakou novou třetí sítí, např. NN, což je a priori zřejmé již tím, že první dvě sítě jsou skutečné, třetí virtuální. Z pohledu matematického modelování je proto nutno najít a popsat takový způsob excitované komunikace mezi sítěmi N_{str} a N_{at} , jejíž funkce je řešením PDR, která nesmí mít a nemá žádnou grupu symetrie.

Matematický model

Mannesmannův proces je proces děrování kruhového polotovaru mezi dvěma mimoběžnými konickými válci pomocí děrovacího trnu jistého tvaru. Z definice je zřejmé, že se řeší vztah konicity a plochy, kterou děrovací trn opíše vzhledem k válcům během celého procesu. Takže jde o evoluční problém, který v sobě jistým způsobem kombinuje konicitu a evoluční plochu charakteristického tvaru. Projevem této kombinace je deformační prostor děrování, jenž je realizován tokem deformovaného kovu. Je-li tedy realizace deformačního prostoru nejasná, pak nelze přesně rozhodnout, jaký druh toku procesu děrování přiřadit: zda tok elastoplastický, viskoelastický či tuhoplastický. Akcentuje-li se jednoduše syntéza (mimo deformační prostor) konicity s evoluční plochou charakteristického tvaru pojmem „charakteristická kuželová plocha“ (Q^+ – horní, resp. Q^- – spodní), pak lze problematiku popsat (označme ji v souladu např. s [5] jako Ω) hyperbolickou vlnovou rovnicí ve tvaru

$$\partial^2 u / \partial t^2 - a_{jk} \partial^2 u / \partial x_j \partial x_k + \alpha \partial u / \partial t + \beta_j \partial u / \partial x_j + \gamma u = g(x, t) \quad (1)$$

v oblasti Ω ,

kde t je čas, v němž lze sčítat přes všechny indexy $j, k = 1, 2, \dots, n$.

Je zřejmé, že taková syntéza nemá s trnem, potažmo jeho tvarem, nic společného. Jak tedy nahradit charakteristické kuželové plochy Q^+ a Q^- vlnové rovnice (1) tak, abychom se dostali do deformačního prostoru jasně realizovatelného tokem kovu. HMM TP-Complexu, vyžaduje, aby byla vlnová rovnice (1) eliminována. Nelze totiž kombinovat tok kovu s vlnovodem, jímž by se deformační prostor pro rovnici (1) stal, kdyby se neodstranily charakteristické kuželové plochy. Proto děrovací kužel k není žádnou podobou Q^+ a kužel K ,

jenž je trnu přiřazen jednoznačností jeho tvaru, není žádnou podobou Q . Je-li vztah K/k korektní, pak se hovoří o rozšíření $K/k \rightarrow K^*/k$ realizující optimální tok kovu splněním určitých podmínek. Jednou z těchto podmínek je rovnovážná poloha oblasti Ω vůči pracovním válcům fixovaná válcem opěrným. U předvrtané vsázky má kužel k vrchol v nekonečnu a trn je do ní vtlačován. Tím je (kompenzačně) oblast Ω vtlačována do K , takže pro $\Omega \subset K^*$ přejde pro $K/k_\infty \rightarrow K^*/k_\infty$ rovnice (1) do tvaru

$$\partial^2 u / \partial t^2 - a_{jk} \partial^2 u / \partial x_j \partial x_k + 2\alpha \partial u / \partial t + 2\beta_j \partial u / \partial x_j + \gamma u = g(K^*/k_\infty) \text{ nad } \Omega, \quad (2)$$

což je telegrafní rovnice ve 3D. Její řešení

$$u = u(z, \sigma) \quad (3)$$

je pro každé vlastní číslo σ matice a_{jk} a parametr z toku kovu charakteristikou nové komunikační sítě NN mezi N_{str} a N_{at} v HMM TP-Complexu. Tato komunikace zde zajišťuje tzv. monodromii, což je zde pohyb děrovacího trnu kolem singularity vzniklé předvrtáním vsázky. Jak je zřejmé, tradiční provozní valčířský jazyk již nestačí řešit: řešení rovnice (3) reprezentuje zákon kompozice, jenž dvěma prvkům – sítím N_{str} a N_{at} z grupy symetrie rovnice (2) přiřazuje prvek třetí – síť NN. Aby něco takového bylo možné, musí být tato grupa G^* monodromie děrovacího trnu automorfnní. Obr. 1 ukazuje, jak cyklická grupa Z4, generovaná automorfismem grupy G^* , zanechává stopy uvnitř děrovaného provalku, čímž se podílí na tvorbě nebo degradaci jeho kvality. Je to projev absence v komunikaci sítí N_{str} a N_{at} , kde by pro nápravu stavu mohla významnou úlohu sehrát virtuální síť NN. Na vnitřním povrchu jsou vidět 4 charakteristické prstence vymizeného materiálu.



Obr. 1 Devastující účinek cyklické grupy Z4 na výděrek z předvrtané vsázky z oceli 42CrMo4

Fig. 1 Destroyed effect of the cyclic group Z4 at the pierced semi-product of the pre-drilled charge of the steel 42CrMo4

Výsledky numerického experimentu

Pro základní orientaci v terminologii NN je zde podáno toto vysvětlení: Koeficienty (α, β, γ) rovnice (2) jsou tzv. váhy – průchodnosti NN určené algoritmem při-

pustných mřížkových vztahů mezi vstupem a výstupem NN pro dosazované σ . Mezi těmito mřížkami v důsledku singularity není žádné další výběrové kritérium. Proto sítě N_{str} a N_{at} degenerují. Několik zajímavých příkladů čísel přiřazených dle tvrdé volby σ všem třem výše zmíněným koeficientům uvádí následující tab. 1. Zde volba σ respektuje NN jako učitele, který zadává náhodné tvary trnu, racionální charakteristiky, vyhovující požadavkům na sigmoidální funkci (např. [6]). V poznámce tab. 1 je jako 1 označeno pravděpodobné vytvoření elementární tetragonální mřížky z čísel α, β, γ , + neurčeno jako 0 její nevytvoření.

Tab. 1 Příklady parametrů neuronové sítě matematického modelu děrování předvrtané vsázky

Tab 1 Examples of parameters of neuron net by mathematical model for piercing pre-drilled charge

σ	α	β	γ	Pozn.	σ	α	β	γ	Pozn.
1/2	1	2	1	0	3/4	5	2	3	1
1/3	5	7	1	0	3/5	1	7	3	0
1/5	19	23	2	1	4/5	11	7	2	1
1/7	41	47	3	1	3/7	19	31	6	1
2/3	1	-1	1	0	4/7	5	17	6	1
2/5	11	17	3	1	5/7	11	1	5	0
2/7	31	41	5	1	6/7	29	23	3	1
1/11	109	119	5	0	1/6	29	34	5	0

Nabízí se interpretace, že pro prvočíselné hodnoty vah α, β, γ chápe matematický model děrování materiál jako směs monokrystalů a jsou-li hodnoty α, β prvočísla a γ je libovolné jiné přirozené číslo s výjimkou 1, pak jako směs polykrystalů (zde jen pro $\sigma = 3/7, 4/7$). Převážně ovšem má γ tendenci nabývat jakoby výlučně jen hodnot 2, 3, 5, což jsou parametry alternující grupy A5 (grupa symetrie dvanácti/dvacetistěnu). Pokud by se ovšem A5 ukázala v dalších výpočtech jako stabilní, NN by již učitele nepotřebovala.

Otázkou tedy je, jak velká je množina R_σ hodnot pro σ . Matematický model ukázal, že po vyčerpání všech racionálních čísel z R_σ nastupuje akce cyklické grupy Z4. U oceli 42CrMo4 je tato akce značně výrazná, což implikuje závislost velikosti R_σ na volbě materiálu.

Závěr

Matematické modelování HMM TP-Complex ukázalo, že proces děrování předvrtaného polotovaru v Manne-smannově děrovací stolici je řízen matematickým modelem, jehož grupa symetrie je grupou tzv. monodromie děrovacího trnu. Monodromie je pohyb těles kolem singularity, zde vzniklé předvrtáním. Tato grupa je založena na existenci neuronové sítě jako komunikačního nástroje mezi sítí hranic zrn a aktivovanou atomární sítí děrovaného materiálu, který je modelově chápán buď jako směs monokrystalů, nebo polykrystalů. Po vyčerpání celočíselných vah, resp. množiny racionálních charakteristik děrovacího trnu, určujících propustnost NN pro každý případ, nastupuje účinek cyk-

lické grupy Z4, která cyklicky devastuje vnitřní povrch děrovaného materiálu., takže obě přirozené sítě zdegenerují. NN, jako cosi zcela umělého, je procesu vlastně vnucena právě předvrtáním vsázky. Proces, jenž je modelově na volbě materiálu jinak nezávislý, se tak stává právě na tuto volbu extrémně citlivý. Zde je to ocel 42CrMo4, u níž je nástup akce grupy Z4 velmi výrazný.

Acknowledgement

Part of this paper was created within the Project No. LO1203
"Regional Materials Science and Technology Centre -

Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

Literatura

- [1] PERNA, T. HMM TP-Complex, Copyright.
- [2] KAWULOK, P. et al. Mapa tvařitelnosti nadeutektoidní C-Mn-V oceli za tepla. *Hutnické listy*, 66 (2013) 4, 18-21. ISSN 0018-8069.
- [3] POČTA, B. *Ocelové trubky*, 1. díl. Praha: SNTL, 1963.
- [4] http://www2.warwick.ac.uk/fac/soc/economics/staff/dsgroi/papers/2003_ger_nnsurvey.pdf
- [5] BARTÁK, J. *Parciální diferenciální rovnice II*. Praha: SNTL, 1988
- [6] <http://www2.cs.cas.cz/~sima/ijcnn.pdf>

Čínská investiční skupina kupuje železničního specialistu

www.handelsblatt.com

02.11.2016

Doposud prakticky neznámá čínská investiční skupina Full Hill Enterprise Limited se sídlem v Hong Kongu koupila tradičního železničního a dopravního specialistu Bochumer Verein od dosavadního majitele Georgsmarienhütte Holding (GMH Holding). Podnik je celosvětově vedoucí výrobce železničních kol a os. Špičkovým produktem firmy jsou sady kol pro vysokorychlostní vlaky. Tyto dodává různým světovým výrobcům, jako jsou Siemens, Bombardier nebo Alstom. Pro Bochumer Verein s asi 800 zaměstnanci je to šance, jak získat podíly v dodávkách na čínský trh. O kupní ceně nebyly sděleny žádné informace.

Ceny uhlí a oceli v Číně silně stoupají

Börsen-Zeitung

08.11.2016

Cena koksovatelného uhlí v Číně silně stoupla. Notace pro kontrakt na dodávku uhlí v lednu na burze v Dalianu stoupla v pondělí o 10 % na rekordní hodnotu 1516 juanů resp. v přepočtu na 224 dolarů za tunu. Tím byl realizován nejvyšší dovolený denní vzestup. Cena koksu se zvýšila o 7 % na 2001,5 juanu za tunu. Tak drahý byl koks naposledy v březnu 2013. Obchodníci poukazují na stoupající poptávku po oceli při klesající nabídce uhlí. Protože vláda v Pekingu postupuje proti přebytkům kapacitám, byly uzavřeny četné uhelné doly. Silně stoupá ale i cena oceli. V současné době je na úrovni 426 dolarů za tunu, což je nejvyšší úroveň za poslední dva roky.

Tata Steel překvapivě najela do čisté ztráty

Stahl Aktuell

14.11.2016

Tata Steel Ltd., jeden z největších světových ocelářských koncernů vykázal ve druhém čtvrtletí běžícího obchodního roku překvapivě čistou ztrátu. Podnik, část indického průmyslového konglomerátu Tata Group, nahlásil netto ztrátu ve výši 493,8 mil. indických rupií (7,35 mil. USD) pro druhé čtvrtletí, které skončilo 30. září 2016. Ve stejném časovém období předcházejícího roku se dosáhlo ještě pěkného zisku ve výši 56,09 mld. rupií. Obrat zůstal vzhledem k minulému období téměř nezměněn (273,92 mld. rupií).

Severfield zdvojnásobil svůj zisk před zdaněním

Stahl Aktuell

24.11.2016

Na burze kotovaný britský výrobce stavební oceli Severfield plc potěšil své akcionáře skvělými výsledky: podnik zdvojnásobně zvýšil svůj zisk před zdaněním v první polovině obchodního roku a zvýšil dividendu o 40 %. I výsledky za celý rok by měly dopadnout výborně a budou ležet vysoko nad očekáváním. Zisk před zdaněním v prvních šesti měsících obchodního roku (do 30/9 2016) se vyšplhal na 7,4 mil. GBP (v přepočtu 9,2 mil. USD), zatímco v předcházejícím obchodním roce byl jen 3,1 mil. GBP. Obrat se zvýšil na 118,2 mil. GBP. Zakázkové knihy jsou nejplnější za posledních 6 let.

Historie hutnictví

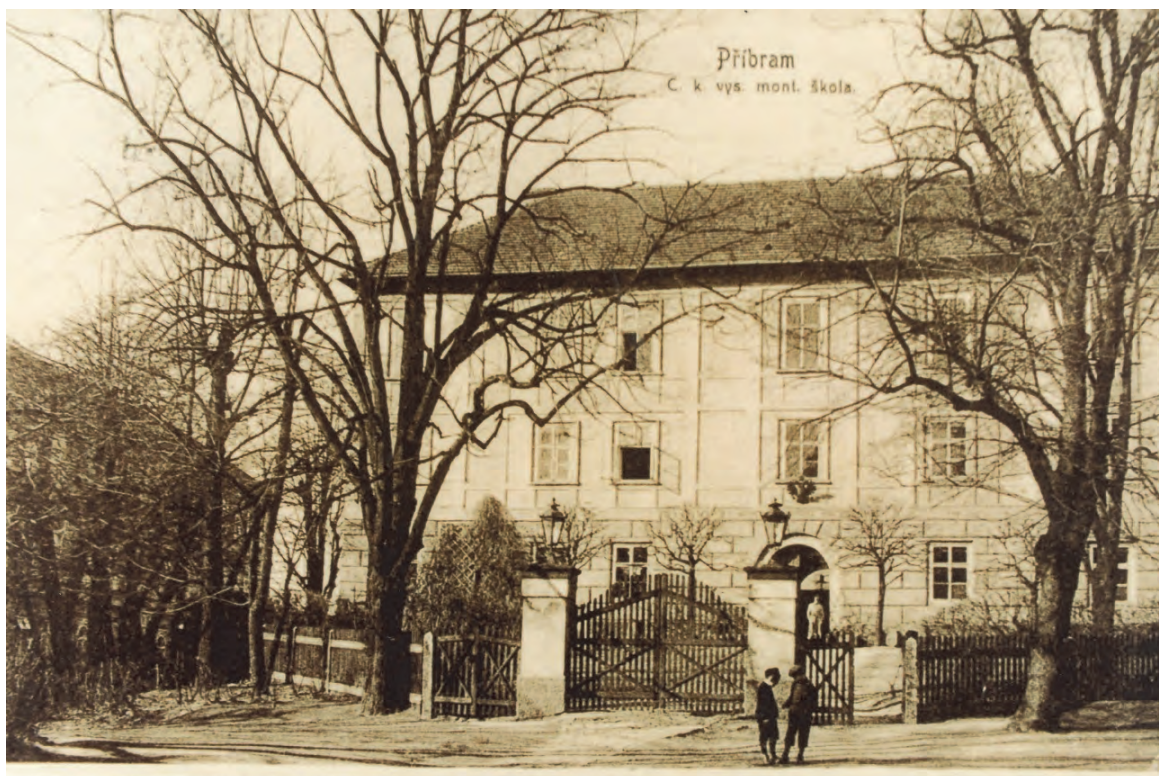
300 let montánního školství, kořeny VŠB – TU Ostrava

V tomto roce si připomínáme 300 let trvání oficiálně uznaného montánního vzdělávání v Českých zemích i v Evropě.

Hornictví a související úpravnictví a metalurgie patří mezi nejstarší technické disciplíny, o kterých existují písemné zprávy a popisy tehdejších používaných technologií již z dob před naším letopočtem. Těžba rud a získávání nejen drahých kovů významně ovlivňovaly rozvoj, životní úroveň a stabilitu územních celků.

Zkušenosti z tohoto důležitého technického oboru se předávaly většinou ústně při samotné výrobě. Odborné literatury bylo v té době velmi málo, nejstaršími zdroji byly dochované rukopisy z dob Římského impéria a horní řády a zákony. Je možné, že prvním popudem pro založení montánní – báňské školy byla stížnost příbramského horního Jakuba Bittnera již v roce 1699, že brzo nebude nikdo, kdo bude umět vyměřit důl nebo určit kvalitu ložiska rudy, zásoby rud. Snad byl popudem i pokles výtěžku českých stříbrných dolů v době zvyšující se potřeby finančních prostředků panovníka. Nebo dal podnět nekontrolovaný vývoz drahých kovů. O tomto celkově neutěšeném stavu podal zprávu odpovídajícím úřadům v roce 1713 báňský

inspektor a rada České komory Jan František Lauer. Teprve reskript Karla VI. ze dne 13. 10. 1716 přikázal J. F. Lauerovi – správci nejvyššího mincmistra a horního, založit školu, z našeho pohledu nejstarší báňskou školu v Evropě a ve světě. Pro založení takové školy byl vybrán Jáchymov, ve své době staré a osvědčené těžební město v bohaté rudné a uhelné oblasti. V tomto městě již dříve působili první osobnosti báňského vzdělávání. Byl to evangelický kněz Johannes Mathesius (1504 – 1565) a lékař Georgius Agricola (1494 – 1555). Prostřednictvím svých profesí duchovního a lékaře byli v každodenním kontaktu s povoláním a potřebami horníků a hutníků. To pravděpodobně u nich vedlo ke zvýšenému zájmu o dobývání a používané technologie a díky univerzitnímu vzdělání se mohli i po odborné stránce věnovat důsledněji těžbě rud a výrobě kovů. Oba patří mezi první v jáchymovském revíru, kteří báňské bádání a vědění popsali v mnoha vědeckých pojednáních, z nichž dodnes je citován Mathesiův spis Sarepta oder Bergpostill (první vydání 1564) nebo Agricolův soubor knih De re metallica libri XII – 12 knih o hornictví a hutnictví (první vydání 1556 latinsky, 1557 německy, 1933 poprvé česky, 2006 slovensky).



Škola pro výuku montánních věd v Příbrami

Výuka na této první báňské škole v Čechách i Evropě byla tříletá, z toho 1 a $\frac{3}{4}$ roku se studovalo ve škole, ostatní čas byl věnován praxi a cestování. Stát dotoval studenta částkou 600 zlatých. Pokud student úspěšně studium nedokončil, musel vrátit náklady, které stát na jeho studium vynaložil.

O významu této první montánní školy svědčí z její bohaté historie i to, že byla císařským dekretem z 10. 3. 1763 přenesena na vysokoškolskou půdu a v letech 1763 – 1772 byla při Filosofické fakultě pražské Karlovy univerzity založena stolice montánních věd – Academia metallurgica omnium prima. Prvním profesorem všech báňských věd se na ní (a v Evropě) stal Jan Tadeáš Peithner. Ale ještě před tím, v r. 1762, byla císařským dekretem Marie Terezie založena Báňská akademie v Banské Štiavnici, která měla úlohu centrální vzdělávací instituce v montánních vědách pro habsburskou monarchii. Nejstarší montánní škola vysokoškolského typu ve světovém měřítku byla zřízena v Peru – jedné z koloniálních držav Španělska.

Pražská výuka byla však odtržena od tehdejších center těžby a zpracování rud. A tak, po odchodu profesora Peithnera přednášet do Banské Štiavnice, se přenesla výuka na Slovensko. V téže době vznikala střediska báňské výuky i v jiných městech – saském Freibergu, ruském Petrohradě, později v rakouském Leobenu. V Českých zemích byla obnovena výuka montánních věd v roce 1849, již ne v Jáchymově, ale v Příbrami. V roce 1865 byla povýšena na Báňskou akademii. V roce 1895 získala statut Vysoké školy a v roce 1904 byla přejmenována na Vysokou školu báňskou. Bylo jí přiznáno právo promoční k udělování akademického titulu doktora montánních věd. Studium jednoho oboru trvalo 4 roky, studium obou oborů (hutnictví, hornictví) 5 let.

Od roku 1919 se začalo vyučovat v českém jazyce. Výuka probíhala pravidelně až do roku 1939, kdy byla Vysoká škola báňská, stejně jako ostatní vysoké školy v tehdejším protektorátu Čechy a Morava, uzavřena. Po válce v roce 1945 obnovila svoji činnost krátce v Příbrami, ale již v září tohoto roku byla přeložena do Ostravy, kde působí stále a bohatě se rozvíjí. K původním dvěma stolicím, které tvořily základ

budoucích fakult hornické a hutnické (v roce 1950), dnes HGF a FMFI, byla přičleněna v roce 1951 Vysoká škola strojní z Brušperku jako Fakulta strojní.

Bohatý rozvoj naší Alma Mater pokračoval v souladu s rozvojem potřeb domácího průmyslu. Vznikaly postupně další fakulty i celouniverzitní vzdělávací a výzkumná pracoviště, která prezentují a dávají prestiž naší univerzitě na tuzemském i na mezinárodním odborném fóru. Postupně se vypracovala naše Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava v polytechnickou univerzitu se širokými možnostmi vzdělávání napříč různými technickými obory.



Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
na již historickém snímku

Ke kořenům, které jsou zapuštěny v počátcích výuky báňského vzdělávání oficiálně přiznaného před 300 lety, se hrdě hlásíme. Radíme se tak zároveň k nejstarším vysokoškolským institucím nejen v Českých zemích, ale i Evropě, v některých oborech bez nadsázky i ve světě.

doc. Ing. Adéla Macháčková, Ph.D.

doc. Ing. Zuzana Klečková, CSc.

VŠB – TU Ostrava, FMFI

Ilustrační foto: Archiv VŠB-TU Ostrava

Hospodářské sdružení ocel: protekcionismus je špatnou cestou

Stahl Aktuell

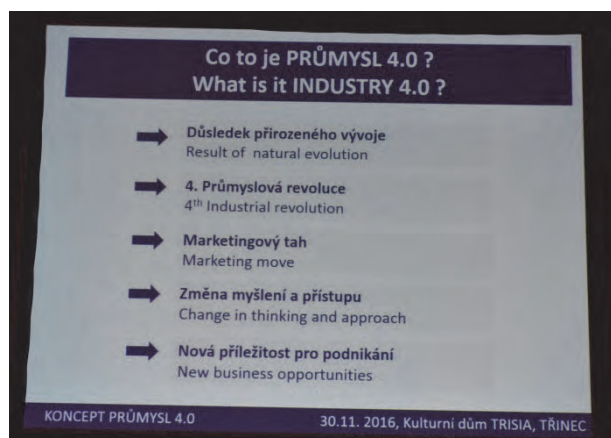
05.12.2016

Hospodářské sdružení Ocel (WV Stahl) se vyjádřilo skepticky k protekcionistickým tendencím po prezidentských volbách v USA. „Ještě není bezpečně odhadnutelné, jaký hospodářský a obchodně politický kurz bude nový prezident sledovat. Protekcionismus by byl v každém případě špatnou cestou. Ocelářský průmysl je obzvlášť zainteresován na transparentních a silných pravidlech mezinárodního obchodu. Jinak hrozí další posuny celosvětových obchodních proudů – především na úkor otevřeného trhu EU,“ varoval prezident WV Stahl Hans Jürgen Kerkhoff.

Ze spolkového života a odborných akcí

Konference KONCEPT PRŮMYSL 4.0

Představení možných průmyslových aplikací konceptu Průmysl 4.0 manažérům firem Moravskoslezského kraje bylo cílem konference, která se konala 30.11.2016 v kulturním domě Trisia v Třinci. Konferenci pořádala Česká hutnická společnost, TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s., Agentura pro regionální rozvoj, CZECHINVEST a společnost OCELOT s.r.o. pod záštitou ministra průmyslu a obchodu ČR Jana Mládky a zmocněnce české vlády pro Moravskoslezský, Ústecký a Karlovarský kraj a senátora Jiřího Ciencialy za podpory Moravskoslezského kraje. Konferenci dále podpořili Krajská hospodářská komora Moravskoslezského kraje, Technologická agentura České republiky, Český svaz vědeckotechnických společností, Asociace výzkumných organizací, Asociace výzkumných organizací, o.p.s. a Sdružení pro rozvoj Moravskoslezského kraje. Průmysl 4.0 je označením pro současný trend digitalizace a s tím související automatizace výroby a změn na trhu práce, které s sebou přinese. Bývá též označován jako čtvrtá průmyslová revoluce. Vize byla poprvé prezentována na průmyslovém veletrhu Hannover Fair 2011.



Podle této myšlenky vzniknou „chytré továrny“, které budou moci využívat kyberneticko-fyzikální systémy. Ty převezmou opakující se a jednoduché činnosti, které do té doby vykonávali lidé. Zavádět se bude pomocí metod strojového vnímání, autokonfigurace a autodiagnostiky a s počítačovým spojením strojů a dílů. Stroje a produkty budou vybaveny čipy, pomocí nichž je bude možné kontrolovat a obsluhovat přes internet a intranet.

Dále se budou využívat serverová úložiště, 3D tisk, datová centra, automatické hlášení problémů či „chytré sklady“, které budou samy informovat o docházejících zásobách.

Pomocí metod a nástrojů Průmyslu 4.0 by mělo dojít k úsporám času, financí a ke zvýšení flexibility firem. Průmysl 4.0 s sebou přináší naději na zvýšení kvality lidského života prostřednictvím zvyšování produktivity práce a absence monotónních a fyzicky náročných profesí. Automatizace, integrace systémů a vyšší efektivita díky propracovanější logistice jsou rovněž nadějí pro snižování negativních lidských vlivů související s průmyslem a pro implementaci udržitelného rozvoje.



Konference se zúčastnilo celkem 145 účastníků

Konferenci zahájil místopředseda České hutnické společnosti Jaroslav Pindor a po něm již následovaly prezentace odborníků z institucí a firem, které se informačními a řídicími systémy úzce zabývají, respektive jsou tyto v jejich firmě na vysoké úrovni. Konferenci moderoval Ivo Žižka, člen představenstva Třineckých železáren a ředitel pro personalistiku a administrativu. Na konferenci přednesli své příspěvky zástupci Třineckých železáren, představitelé Technologické agentury České republiky, CZECHINVESTu a společností ABB s.r.o., ELCOM, a.s., KUKA Roboter CEE GmbH, organizační složka, Primetals Technologies Czech Republic s.r.o., SAP ČR, spol. s r.o., ŠKODA AUTO a.s., IBM Česká republika, spol. s r.o.



Konferenci zahájil místopředseda České hutnické společnosti Jaroslav Pindor

Hovořilo se mimo jiné o vývoji aplikací a systémů IT (informačních systémů), inteligentním monitorování výrobních technologií, optimalizované správě výrobních systémů i jednotlivých zařízení, transformaci výrobních a obchodních procesů s využitím IT, transformaci vývoje nových produktů, ale i možnostech aplikace IT technologií ve službách pro domácnosti.

Velmi realistické co do pojetí a zavádění Průmyslu 4.0 do všeobecné praxe bylo například vystoupení profesora Petra Vavřína z VUT Brno.



Profesor Petr Vavřín z VUT Brno

Velice zajímavé bylo vystoupení předsedy představenstva a generálního ředitele Třineckých železáren Jana Czudeka. Ve svém vystoupení představil třineckou huť jako podnik, ve kterém se již dlouhodobě aktivně vyvíjí a uplatňují informační technologie a automatizace k řízení a ovládání složitých výrobních procesů. Většina výrobních procesů v Třineckých železárnách je plně automatizována, včetně vysokopečního procesu a výroby oceli. Po nedávné modernizaci je automatickým systémem řízena kontidráťová válcovna, z větší části je automatizován výrobní tok i v ostatních válcovnách. Znamená to, že veškeré činnosti agregátů a na tratích jsou obsluhovány z velínů pomocí počítačů a řídicích systémů. Díky tomu mohou pověřeni pracovníci sledovat konkrétní procesy z kteréhokoliv místa ve firmě. Výrobní informační systém v Třineckých železárnách se vyvíjí prakticky již dvacet let a stále se zdokonaluje. Snahou je propojit informační toky jak vertikálně,

od čidel ve výrobním provozu, až po komplexní podnikové informační systémy. Je zpracováno využití IT rovněž v horizontální úrovni informací v řetězci dodavatelé – výroba – zákazník, jako je například sledování toku materiálu v celém výrobním toku, což je zvláště důležité pro zákazníky zejména v segmentu průmyslu dopravních prostředků.

Závěrem svého vystoupení zdůraznil, že procesům automatizace, robotizace, digitalizace a inteligentního řízení je v Třineckých železárnách věnována značná a neustálá pozornost. Je rozpracováno několik projektů, které by například měly odstranit fyzicky náročnou a monotónní práci a v konečném důsledku zefektivnit výrobu a zvýšit bezpečnost práce. Po dodavatelských investičních celcích se požaduje, aby tyto byly v maximální míře automatizovány a vybaveny inteligentními řídicími prvky, které budou plně integrovatelné do systému hutě.



Předseda představenstva a generální ředitel Třineckých železáren Jan Czudek

Další příspěvky, které zazněly na konferenci, byly směřovány k uplatnění prvků konceptu PRŮMYSL 4.0 v praxi. Týkaly se například tzv. chytrých továren budoucnosti, systémů inteligentních řízení propojených s automatizačními výrobními aplikacemi a robotickými pracovišti.

Konference komplexním pohledem poukázala na možnosti využití prvků PRŮMYSL 4.0 prakticky v každé oblasti lidské činnosti, a to zejména v průmyslové praxi. Účastníci konference se shodli v tom, že tyto trendy nelze přehlížet a už nyní se „okolo nás uplatňují“ a jednoznačně budou přispívat ke zvýšení konkurenceschopnosti každé firmy.

Konference se zúčastnilo celkem 145 zástupců ze 49 subjektů, a to jak z České republiky, tak i ze zahraničí.

Česká hutnická společnost věnuje konceptu PRŮMYSL 4.0 značnou pozornost. Na svých webových stránkách – www.hutnickaspol.cz je možno nalézt sekci týkající se této problematiky. V této sekci jsou umístěny přednášky, které na konferenci zazněly.

*Jaroslav Pindor,
místopředseda České hutnické společnosti, z.s.*



WWW.TRZ.CZ • WWW.MORAVIA-STEEL.CZ



Kvalita prověřená časem

VÝZKUM A VÝVOJ MÁ U NÁS DLOUHOU TRADICI

Výzkumně – vývojová činnost je jedním ze strategických pilířů budoucí konkurenceschopnosti společností skupiny TŽ-MS.

Vedle vlastních výzkumně – vývojových kapacit a dceřiných společností VÚHŽ a MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM spolupracujeme při řešení výzkumných a technologických projektů s vysokými školami a vědeckými institucemi.

Naše výzkumně – vývojové projekty jsou zaměřeny na:

- trvalé zlepšování materiálových vlastností finálních výrobků a polotovarů
- rozšiřování výrobního portfolia
- snižování nákladů na výrobu
- snižování negativních dopadů výroby na životní a pracovní prostředí



TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY

Historický seriál

Historie výroby kovů a její obraz v bibli

2. část: Rozvoj výroby kovů v době bronzové a železné

Počátek výroby kovů podnítl i rozvoj dalších oborů a techniky vůbec. Přehled důležitých událostí a dat v historii techniky je zaznamenán v následující tabulce. V datování jednotlivých objevů je často značná nejednota. Například dlouhou dobu se uvádělo, že hrnčířský kruh byl objeven na Kypru 2100 př. K. Podle později objevených důkazů se však zjistilo, že ho používali mnohem dříve již obyvatelé Mezopotámie. Podobně se posouvá doba objevu i u jiných vynálezů.

Důležité události ve vývoji techniky, především výroby a zpracování kovů

Událost	Místo	Čas
Prvé kovové výrobky (z přírodní mědi)	v blízkosti nalezišť ryzí mědi	8000 př. Kr.
Tkalcovský stav	Anatolie	7000 př. Kr.
Začátek redukce, lití a tepání	dnešní Arménie	6000 př. Kr.
Hrnčířský kruh	Mezopotámie	4000 – 6000 př. Kr.
Prvé bronzové nástroje	Střední Východ	4000 př. Kr.
Eismann – prvá měděná sekera	Alpy	min. 4000 př. Kr.
Prvé zpracované železo (meteoritické)	Střední Východ, Egypt	4000 př. Kr.
Prvý vůz (náprava pevně spojená s koly)	Indie	2985 př. Kr.
Dvounápravové vozy	Sumer	2920 př. Kr.
Prvé zrcadlo (leštěný měděný plech)	Egypt	2920 př. Kr.
Železný předmět	pyramida Kefron	2800 př. Kr.
Prvá dýka – královský hrob v Ur	Mezopotámie	2750 př. Kr.
Pozlacené šperky s užitím lístkového zlata	Egypt	2600 př. Kr.
Výroba drátů z neželezných kovů	Čína	2200 př. Kr.
	Assýrie a Babylónie	1700 př. Kr.
První meč	minojská kultura	1650 př. Kr.
Nezávislé tavení Cu a Sn a jejich slévání	Střední Východ	1600 př. Kr.
Začátek výroby železa	Babylonie	1660 př. Kr.
Rozvoj výroby železa	Indie, příchod ,Arijců	1500 př. Kr.
	Chetitská říše	1500 př. Kr.
Použití žulových razidel pro výrobu šperků	Mykény	1500 př. Kr.
Dýka z Tutanchamónovy hrobky	Egypt	1350 př. Kr.
Prvé zámky na truhly	Egypt	1200 př. Kr.
Pružinové nůžky	Střední. Východ	1000 př. Kr.
Gaukosův vynález letování	Řecko	692 př. Kr.
Kování koňů (podkovy)	Keltové nebo Galové	500 př. Kr.
Šroub (u vinařského lisu)	Řecko	350 př. Kr.
Mlýn s vodním pohonem	Řecko	300 př. Kr.
Prvý řetězový most	Čína	67 po Kr.
Prvá zmínka o olověných trubkách	Řím	97 po Kr.
Biskup Paulinus nechává odlévat zvony pro kostel	Řecko	409 po Kr.
Železné nýťované zvony, chrám sv. Cecílie	Kolín nad Rýnem	575 po Kr.

Pokusme si přiřadit k chronologickým údajům v tab. 1 starozákonní události. Prvou osobou, u které biblisté udávají dobu, kdy žila, je Abrahám. Dříve ho řadili do doby 1700 př. K., dnes ho však datují do novějšího období, snad 1400 př. K., v každém případě však žil v době bronzové. K obřizce a snad i k zamýšlené oběti Izáka zřejmě použil kamenný nůž, jehož používání jednak nebylo z nepříliš vzdálených dob ještě zapomenuto, jednak se běžně používal