

**Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava**  
**Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství**



# **POČÍTAČOVÁ SIMULACE A MODELOVÁNÍ V MATERIÁLOVÉM INŽENÝRSTVÍ**

**Jaromír Drápala**  
**Vlastimil Vodárek**  
**Petra Váňová**  
**Michal Madaj**

**Ostrava 2015**

Realizováno v rámci projektu Fondu rozvoje vysokých škol  
registrační číslo: **FRVŠ 2014 / 204**

Recenze:

Název: Počítačová simulace a modelování v materiálovém inženýrství  
Autoři: Jaromír Drápala, Vlastimil Vodárek, Petra Váňová, Michal Madaj  
Vydání: první, 2015  
Počet stran: 126  
Náklad:

Studijní materiály pro studijní obor „*Progresivní technické materiály*“ fakulty Metalurgie a materiálového inženýrství VŠB - TU Ostrava

Jazyková korektura: byla provedena autorským kolektivem.

© Jaromír Drápala

© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN

# OBSAH

|                                                                                                     |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. MODELOVÁNÍ A SIMULACE FÁZOVÝCH ROVNOVAH</b>                                                   | <b>7</b>  |
| 1.1 Metoda Calphad                                                                                  | 7         |
| 1.2 Software ThermoCalc                                                                             | 8         |
| 1.3 Termodynamika fázových rovnováh                                                                 | 10        |
| 1.4 Submřížkový model                                                                               | 12        |
| 1.5 Chemické uspořádání                                                                             | 13        |
| 1.6 Magnetický příspěvek                                                                            | 14        |
| 1.7 Minimalizace Gibbsovy energie                                                                   | 14        |
| 1.8 Test konzistence termodynamických dat a funkcí – „assessment“                                   | 15        |
| 1.9 Termodynamické databáze                                                                         | 16        |
| 1.10 Fázové diagramy                                                                                | 19        |
| <b>2. SPECIÁLNÍ MODULY V SOFTWARE THERMOCALC</b>                                                    | <b>30</b> |
| 2.1 Solidifikace                                                                                    | 30        |
| 2.2 Pourbaixovy diagramy                                                                            | 32        |
| <b>3. SIMULACE ZA POUŽITÍ NUMERICKÝCH MODELŮ</b>                                                    | <b>39</b> |
| 3.1 Numerické simulace - software SYSWELD                                                           | 39        |
| <b>4. SIMULACE KINETIKY PROCESŮ POMOCÍ SOFTWARE DICTRA</b>                                          | <b>44</b> |
| 4.1 Difuzí řízené transformace ve slitinách – software DICTRA                                       | 44        |
| 4.2 Použití rozhraní DICTRA                                                                         | 45        |
| 4.3 Typický pracovní postup                                                                         | 46        |
| 4.4 Základní pojmy                                                                                  | 46        |
| 4.5 Různé případy a způsoby řešení difuzních procesů                                                | 48        |
| 4.5.1 <i>Difuze v jednofázovém systému</i>                                                          | 48        |
| 4.5.2 <i>Pohyb hranice multi-fázového systému</i>                                                   | 48        |
| 4.5.3 <i>Procesy hrubnutí částic</i>                                                                | 49        |
| 4.5.4 <i>Difuze v disperzních soustavách</i>                                                        | 50        |
| 4.5.5 <i>Kooperativní růst</i>                                                                      | 51        |
| 4.6 Aplikace softwaru DICTRA                                                                        | 51        |
| 4.6.1 <i>Difuzní článek</i>                                                                         | 51        |
| 4.6.2 <i>Mikrosegregační chování při tuhnutí a homogenizaci vysoce legované vícesložkové oceli.</i> | 52        |
| 4.6.3 <i>Komplexní růst karbidů, rozpouštění a zhrubnutí v modifikované 12% chromové oceli</i>      | 53        |
| <b>5. MODEL TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ 2. ÚROVNĚ</b>                                                      | <b>56</b> |
| 5.1 Teoretický základ výpočtu parametru austenitizace $P_a$ a parametru popouštění $P_p$            | 58        |
| 5.2 Výpočet transformačních teplot                                                                  | 60        |
| 5.3 Výpočet kritické rychlosti ochlazování                                                          | 61        |
| 5.4 Stanovení výsledné struktury                                                                    | 63        |
| 5.5 Určení výsledných mechanických vlastností                                                       | 64        |
| 5.6 Výpočet popouštění                                                                              | 64        |
| 5.7 Program pro výpočet TZ ocelí                                                                    | 65        |

|                                                                                        |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>6. ROZDĚLOVACÍ KOEFICIENT A KRYSTALIZAČNÍ PROCESY</b>                               | <b>71</b>  |
| 6.1 Výpočet rovnovážných rozdělovacích koeficientů z reálných binárních diagramů       | 71         |
| 6.2 Postup při výpočtu v QBASIC                                                        | 73         |
| 6.3 Postup při výpočtu v prostředí Matlab®                                             | 75         |
| <b>7. TERNÁRNÍ SYSTÉMY</b>                                                             | <b>78</b>  |
| 7.1 Obecné vlastnosti a definice ternárních systémů                                    | 78         |
| 7.2 Gibbsův koncentrační trojúhelník                                                   | 81         |
| 7.3 Klasifikace ternárních systémů                                                     | 82         |
| 7.4 Matematické metody modelování ternárních systémů                                   | 82         |
| 7.5 Matlab® software pro modelování ternárních systémů                                 | 84         |
| 7.6 Rovnovážné rozdělovací koeficienty v ternárních systémech                          | 88         |
| 7.7 Praktické příklady modelování ternárních systémů                                   | 88         |
| <b>8. SIMULACE SMĚROVÉ KRYSTALIZACE A ZONÁLNÍHO TAVENÍ</b>                             | <b>91</b>  |
| 8.1 Rovnovážný rozdělovací koeficient                                                  | 91         |
| 8.2 Směrová krystalizace                                                               | 92         |
| 8.3 Zonální tavení                                                                     | 94         |
| 8.4 Teoretický výpočet koncentračních profilů směrové krystalizace s odvodem materiálu | 95         |
| 8.5 Teoretický výpočet koncentračních profilů zonálního tavení s odvodem materiálu     | 96         |
| <b>9. VYUŽITÍ DATABÁZÍ V MATERIÁLOVÉM INŽENÝRSTVÍ</b>                                  | <b>99</b>  |
| 9.1 Informační databázový systém kovových materiálů „Kovy“                             | 99         |
| 9.2 Databázový systém materiálů „The Materials Selector“                               | 102        |
| 9.3 Databáze „CASTI“                                                                   | 105        |
| 9.4 Databáze „JMatPro“                                                                 | 108        |
| 9.5 Program „Digimat“                                                                  | 114        |
| <b>10. ŘÍZENÍ TECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ V METALURGII POMOCÍ PC</b>                       | <b>116</b> |
| 10.1 Proces vysokoteplotního žíhání ve vakuu                                           | 116        |
| 10.2 Proces elektronového zonálního tavení pro rafinaci kovů a přípravu monokrystalů   | 118        |
| 10.3 Proces směrové krystalizace – Bridgmanova metoda                                  | 126        |

## **Předmluva**

### **Cíle předmětu:**

Cílem předmětu je seznámit studenty s moderními metodami simulace a modelování struktury a vlastností kovových materiálů. Demonstrovat využití základních termodynamických zákonů při predikci termodynamické rovnováhy a multisložkové difuzní teorie při simulaci evoluce mikrostruktury difuzně řízenými procesy. Seznámit studenty s nástroji umožňujícími predikci vlastností kovů a slitin v závislosti na parametrech jejich technologického zpracování.

### **Získané znalosti:**

Student získá poznatky o různých přístupech k modelování a k predikci struktury a vlastností kovových materiálů, které nacházejí stále širší využití v materiálovém inženýrství.

Student získá znalosti potřebné pro volbu optimálního počítačového software při řešení konkrétního problému.

Student získá poznatky o databázových systémech v oblasti materiálového inženýrství.

### **Získané dovednosti:**

Student bude umět využívat nejrozšířenější software pro predikci struktury a vlastností kovových materiálů (programy THERMOCALC, DICTRA, DIGIMAT, MAT.DB, SYSWELD, atd.),

Student bude schopen predikovat strukturu a vlastnosti kovů a slitin v závislosti na parametrech jejich technologického zpracování.

### **Osnova předmětu:**

1. Role matematického modelování a simulace v moderním materiálovém inženýrství.
2. Využití výpočetní techniky při řízení technologických procesů v metalurgii, predikci vlastností a struktury kovových materiálů. Databázové systémy v oblasti materiálového inženýrství.
3. Příklady aplikací software ve výuce materiálového inženýrství a výzkumu kovových materiálů (databáze MAT.DB, software Solder Alloys, Software for Materials Science, software Materials Selector, Digimat MSC Software).
4. Metoda CALPHAD – výpočet termodynamické rovnováhy pomocí software THERMOCALC (fázové diagramy – binární, ternární, izotermické řezy).
5. Termodynamické vlastnosti složek a fází, chemických reakcí, rovnovážná a nerovnovážná solidifikace slitin, metastabilní rovnováhy, pararovnovážný stav.
6. Hnací síla při nukleaci, oxidační procesy, Pourbaixovy diagramy, uspořádání slitin na velkou vzdálenost.
7. Simulace kinetiky procesů pomocí software DICTRA – difuzí řízené transformace ve slitinách, teorie multisložkové difuze.
- 8 - 9. Aplikace software DICTRA v oblasti tepelného zpracování slitin: homogenizace slitin, cementace, nitridace, fázové transformace v reálných systémech. Evoluce mikrostruktury – nukleace, růst a hrubnutí fází, precipitační sekvence.
10. Interdifuze ve vícesložkových materiálech.
11. Simulace procesu svařování – software SYSWELD (predikce mikrostrukturních změn, tvrdosti, vnitřních napětí a deformací během svařování).
12. Modelování a simulace krystalizačních procesů a rafinace kovů a polovodičů.
- 13 - 14. Software pro predikci vlastností kovů a jejich slitin na základě parametrů tepelného zpracování.

## **Studijní literatura:**

### **Povinná:**

- [1] DRÁPALA, J., VODÁREK, V. *Počítačová simulace a modelování v materiálovém inženýrství*. Studijní opora, VŠB – TU Ostrava, 2013.
- [2] LUKAS, H.L., SUNDMAN B. *Computational Thermodynamics. The Calphad Method*. Cambridge 2007, 265 p.
- [3] JANSSENS, K.G.F., RAABE, D., KOZESCHNIK, E., MIODOWNIK, M.A., NESTLER, B. *Computational Materials Engineering*. Academic Press, 2010, p. 360.
- [4] Software z oblasti materiálového inženýrství. Licence na VŠB – TU Ostrava.

### **Doporučená:**

- [1] *Computational Materials Modelling*, American Society of Mechanical Engineers, 1994, 313 p.
- [2] CALLISTER, W.D. *Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 2007, 721 p.
- [3] HILLERT, M. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*. Cambridge 1998, 368 p.
- [4] ŠULC, B. *Teorie automatického řízení s počítačovou podporou*. Skripta ČVUT Praha, 1999.
- [5] NOVOTNÝ, J. *Vybrané statě z fyziky*. Skripta ČVUT Praha, 1996.
- [6] JANČÍKOVÁ, Z. *Teorie systémů*. E-learning, VŠB – TU Ostrava, 2012.
- [7] *Computational Materials Modelling*. American Society of Mechanical Engineers, 1994, 313 p.
- [8] CALLISTER, W.D. *Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2007, 721 p.
- [9] HILLERT, M. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*. Cambridge 1998, 368 p.

# 1. MODELOVÁNÍ A SIMULACE FÁZOVÝCH ROVNOVAH



**Čas ke studiu:** 6 hodin



**Cíl:** Po prostudování této kapitoly budete umět:

- definovat základní principy techniky Calphad,
- popsat základní moduly software ThermoCalc,
- vysvětlit cíle „assessmentu“ termodynamických dat a funkcí,
- definovat základní požadavky kladené na termodynamické databáze,
- popsat základní příspěvky ke Gibbsově energii fází,
- definovat submřížkový model,
- vysvětlit princip globální minimalizace Gibbsovy energie,
- definovat diagramy vlastností,
- popsat principy výpočtu fázových diagramů.



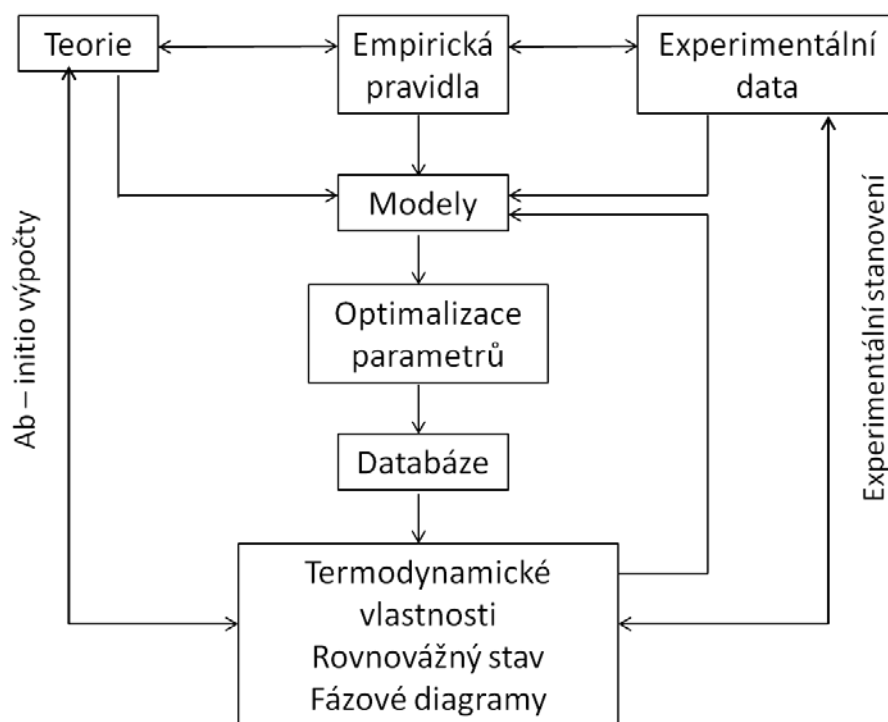
## VÝKLAD

### 1.1 Metoda Calphad

*Výpočetní termodynamika*, která využívá software a konzistentní termodynamické databáze k získání realistických informací o rovnovážném stavu složek nebo fází v heterogenním interakčním systému a o kinetice fázových transformací nebo chemických reakcí během zpracování materiálů, představuje v současné době důležitý nástroj pro řešení problémů spojených s návrhem materiálů a procesy jejich zpracování [1,2]. Důležitým znakem termodynamických a kinetických databází je na rozdíl od experimentálního studia možnost snadného sledování, jak jsou rovnovážné, příp. para-rovnovážné stavy a dynamické procesy ovlivněny různými externími a interními faktory.

Komerčně dostupné software (ThermoCalc, MTDData, FactSage, PANDAT, MatCalc, JmatPro) využívají pro získání dat o fázové rovnováze v multisložkových systémech semiempirickou metodu **Calphad** (Calculation of Phase Diagrams) [2]. Fázový diagram graficky znázorňuje termodynamické vlastnosti systému, které jsou součtem vlastností jednotlivých fází. To umožňuje vypočítat fázový diagram na základě uvažování termodynamických vlastností všech fází v systému. Metoda Calphad využívá experimentálních informací o fázových rovnováhách v různých systémech a termodynamických informací získaných při fyzikálních a termochemických studiích. Termodynamické vlastnosti **každé fáze** jsou popsány pomocí matematických modelů s nastavitelnými parametry. Tyto parametry jsou nastaveny tak, aby model reprodukoval věrohodná experimentální data. To umožňuje zpětně vypočítat termodynamické vlastnosti všech fází a fázové diagramy. Filozofií metody Calphad je získat konzistentní popis fázových diagramů a termodynamických vlastností, aby bylo možné věrohodně predikovat stabilní fáze a jejich termodynamické vlastnosti v oblastech, kde nejsou k dispozici experimentální poznatky a rovněž metastabilní stavy v průběhu fázových transformací.

Obecné blokové schéma postupu při výpočtu parametrů fázové rovnováhy a termodynamických vlastností multisložkových soustav za použití metody Calphad je uvedeno na obr. 1.1.



**Obr. 1.1** Blokové schéma metody Calphad

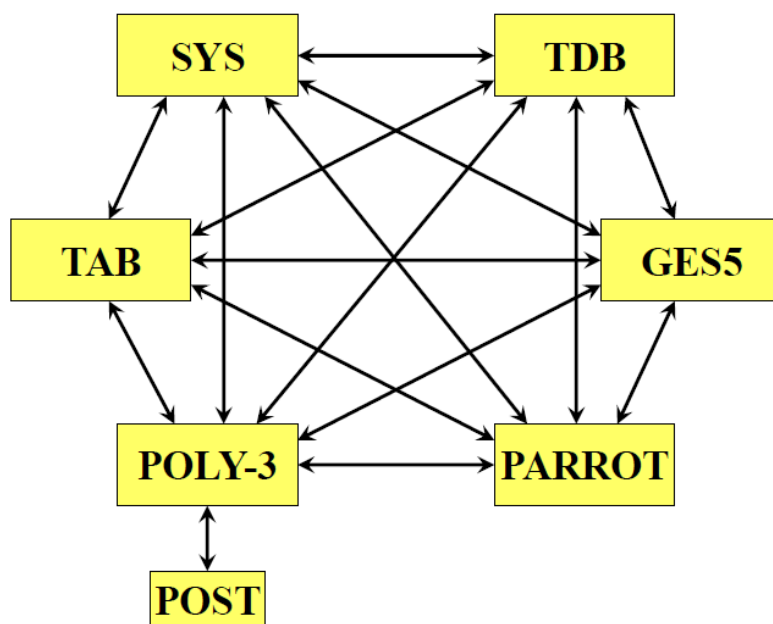
## 1.2 Software ThermoCalc

ThermoCalc [3] je flexibilní software pro všechny typy výpočtů termodynamických vlastností, rovnovážných a částečně rovnovážných stavů, chemické hnací síly procesů a pro výpočty stabilních a metastabilních fázových diagramů a diagramů vlastností multikomponentních systémů pro mnoho typů materiálů (kovové slitiny, struska, keramika, atd.). Součástí software jsou rovněž speciální moduly, např. pro simulaci nerovnovážného tuhnutí slitin podle Sheil – Gulliverova modelu, Pourbaixových diagramů, rozdělovacích koeficientů, atd. V současné době software umožňuje výpočet libovolného řezu fázovým diagramem s až pěti nezávisle proměnnými v uvažovaném systému a výpočet chemické hnací síly, která představuje fundamentální informaci pro výpočet kinetiky difúzně řízených fázových transformací. V případě diagramů vlastností měníme v zadaném intervalu hodnot jednu zvolenou termodynamickou stavovou proměnnou (např. teplotu) a vypočtené změny závislé proměnné – vlastnosti (např. rovnovážný zlomek fází, rovnovážné složení fází, termodynamické vlastnosti) graficky znázorňujeme jako funkci zvolené nezávisle proměnné.

Software ThermoCalc je založen na minimalizaci Gibbsovy energie. Software může pracovat s řadou termodynamických databází. Velmi kvalitní jsou především databáze vyvinuté organizací SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), která je zaměřena na evropskou spolupráci při vývoji termodynamických databází. Velmi důležitým výsledkem výpočtů je skutečnost, že součástí řešení fázové rovnováhy ve vícesložkových soustavách je i hodnota chemického potenciálu všech složek, resp. jejich aktivit. Při uvažování platnosti principu lokální rovnováhy je možné tyto parametry použít k modelování kinetických parametrů difúzně řízených fázových transformací – aplikace software DICTRA. Souběžně prováděné výpočty a experimenty umožňují mnohem rychlejší progres ve vývoji materiálů a technologických procesů než čistě experimentální přístup „zkouška – omyl“. Pomocí výpočtů je nyní možné predikovat výsledky experimentů, což vytváří předpoklady pro omezení celkového počtu prováděných experimentů, které jsou finančně a mnohdy i časově velmi náročné. V některých případech může být zjištěno, že výsledky výpočtů jsou dostatečně věrohodné pro přímé použití. Software ThermoCalc nachází stále širší využití jako užitečný nástroj při vývoji materiálů a procesních technologií nejen ve výzkumných laboratořích, ale i ve výrobních a vzdělávacích organizacích. Tento nástroj přináší nový náhled na řešení reálné problémy díky propojení fundamentálních modelů a kriticky zhodnocených termodynamických a kinetických dat.

Software ThermoCalc umožňuje dva režimy práce: **Graphical Mode** a **Console Mode**. V případě grafického režimu uživatel prostřednictvím odpovědí na jednoduché otázky generované pro danou aplikaci definuje studovaný systém, software automaticky provádí výpočty a výsledky výpočtů znázorňuje graficky. V režimu Console Mode uživatel při řešení zadaného problému vytváří pomocí definovaných příkazů \*.log soubory. Tyto soubory mohou být průběžně modifikovány a uloženy jako makra pro opakované výpočty (\*.tcm).

Software TCC (ThermoCalc Classic) se skládá ze sedmi základních modulů, které jsou všechny nezbytné pro provádění termodynamických výpočtů nebo simulací v režimu Console Mode. Tyto moduly jsou vzájemně interně propojeny, obr. 1.2.



**Obr. 1.2** Schéma software ThermoCalc – základní moduly

Jednotlivé moduly lze stručně charakterizovat následovně:

TDB – modul pro vyhledávání databází,

GES – modul pro práci s termodynamickými modely a zpracování dat pro různé fáze,

TAB – modul pro vytváření tabulek termodynamických dat fází a reakcí,

POLY – modul pro výpočty heterogenních rovnováh v multikomponentních systémech a výpočty fázových diagramů („mapping“),

POST - modul pro grafické znázornění fázových diagramů a diagramů vlastností,

PARROT – modul pro optimalizaci parametrů při kritickém hodnocení termodynamických dat („assessment“ = „sesouhlasení“),

ED\_EXP – pro editování experimentálních bodů a rovnovážné výpočty.

Obecný postup termodynamických výpočtů v režimu Console Mode lze formulovat následovně:

1. vstup do modulu databází (TDB),
2. analýza termodynamického popisu fází (GES5),
3. přechod do modulu POLY 3, který představuje výpočetní nástroj,
4. definice rovnovážného stavu v modulu POLY 3,
5. výpočet rovnovážného stavu,
6. definice parametrů výstupu (např. zadání dvou os pro fázový diagram),
7. výpočet a uložení získaných výsledků,
8. přechod do modulu POST, který umožňuje grafické zpracování získaných výsledků.

Pro uživatele, kteří se chtějí zabývat aplikačně orientovaným programováním s využitím buď svých vlastních programů nebo software vyvinutých pro jiné typy výpočtů materiálových vlastností (např. Matlab), jsou k dispozici uživatelská programovací rozhraní, která umožňují aplikovat termodynamické výpočty a simulace v různých oblastech.

### 1.3 Termodynamika fázových rovnováh

V souladu se zákony termodynamiky je rovnovážný stav v uzavřeném systému determinován celkovým složením soustavy a dvojicí stavových proměnných z následujících možností: teplota, tlak a objem. Pokud se změní jedna nebo více z těchto proměnných, bude vznik nového rovnovážného stavu doprovázen redistribucí složek v soustavě spojené se změnami chemického složení fází, jejich podílu, případně i počtu koexistujících fází [2].

Nedělitelné komponenty termodynamické soustavy jsou označovány jako složky. Nejčastěji se tedy jedná o chemické prvky nebo chemické sloučeniny. Složky budeme v textu označovat indexem  $i$ , kde  $i = 1, 2, \dots, s$ . Složení uzavřené soustavy můžeme vyjádřit molárním zlomkem celkového složení.

Složení fáze  $j$  soustavy lze vyjádřit **molárním zlomkem fázového složení**:

$$x_i^j = \frac{n_i^j}{\sum_{i=1}^s n_i^j}, \quad (1.1)$$

kde  $n_i^j$  je látkové množství složky  $i$  ve fázi  $j$ .

Pro elektroneutralní termodynamicky uzavřenou soustavu (tj. bez výměny hmoty a náboje s vnějším okolím) platí následující tři omezující podmínky:

**Zákon o zachování hmoty**, který má pro jednotlivé složky tvar:

$$x_i^c = \sum_{j=1}^f p_j x_i^j, \quad (1.2)$$

kde  $p_j$  představuje fázový podíl fáze  $j$ .

Pokud složky mají náboj, tak současně platí:

$$\sum_i^s \sum_j^f x_i^j q_i^j = 0, \quad (1.3)$$

kde  $q_{ij}$  je náboj složky  $i$  ve fázi  $j$ .

Pro uzavřenou soustavu obsahující stechiometrickou fázi platí dodatečné podmínky podmíněné **stechiometrií fáze**. Pokud považujeme fázi  $j$  za stechiometrickou sloučeninu bez vakancí, platí pro tuto fázi matematické podmínky ve tvaru rovností, které jsou určeny stechiometrickými koeficienty složek. Pro fázi s obecnou stechiometrií  $(1, \dots, i, \dots, s)_{a_1} \dots (1, \dots, i, \dots, s)_{a_k} \dots (1, \dots, i, \dots, s)_{a_c}$  lze odvodit následující rovnice:

$$\begin{aligned} a_1 \sum_{i=1}^s n_{i2} - a_2 \sum_{i=1}^s n_{i1} &= 0 \\ &\dots \\ a_1 \sum_{i=1}^s n_{ik}^j - a_k \sum_{i=1}^s n_{i1}^j &= 0 \\ &\dots \\ a_1 \sum_{i=1}^s n_{ic}^j - a_c \sum_{i=1}^s n_{i1}^j &= 0, \end{aligned} \quad (1.4)$$

kde  $n_{ik}^j$  je látkové množství složky  $i$  ve stechiometrické fázi  $j$  vztahující se ke stechiometrickému koeficientu  $a_k$ . Pro sestavení  $(k - 1)$  rovnic bylo jako referenční látkové množství zvoleno  $n_{i1}^j$  s prvním stechiometrickým koeficientem  $a_1$ . V řadě případů však bylo pozorováno výrazné porušení stechiometrie fází, které vzniká vysokou koncentrací vakancí  $Va$ . Za těchto okolností je třeba s koncentrací vakancí počítat a zahrnout ji do popisu fáze (například pro FCC karbonitrid bohatý vanadem:  $(V, Fe, Cr)(C, N, Va)$ , pro HCP karbid bohatý molybdenem:  $(Mo, Fe, V)_2(C, Va)$ , atd.). Za těchto okolností se výše uvedené rovnosti mění na nerovnosti.

Rovnovážná termodynamika definuje důležité termodynamické vlastnosti a stavové funkce, včetně vztahů mezi nimi. V případě uzavřené soustavy při konstantním tlaku a teplotě je termodynamickou funkcí determinující stabilitu soustavy **Gibbsova volná energie**. U jednosložkové (unární) soustavy je

veličinou, která řídí fázové přeměny čisté látky molární Gibbsova energie možných stavů za dané teploty  $T$  a tlaku  $p$ :  $G_m(p, T)$ . Molární Gibbsova energie je funkcí molární entalpie ( $H_m$ ) a molární entropie ( $S_m$ ) v souladu s definičním vztahem:

$$G_m = H_m - T S_m. \quad (1.5)$$

Molární entalpii nelze určit absolutně, za standardních podmínek (SER:  $T = 298 \text{ K}$  a  $p = 101325 \text{ Pa}$ ) se jí v případě prvků ve stabilním fázovém stavu přiřazuje hodnota nula. Molární entalpie sloučenin je rovna slučovací entalpii prvků, které ji tvoří. Hodnotu molární entropie je možné vypočítat za předpokladu  $S_m(T = 0 \text{ K}) = 0$  s použitím tepelných kapacit fázových modifikací čisté látky za izobaričských podmínek a změn entropie při fázových přeměnách. Hodnoty molární entalpie a entropie čistých látek pro standardní podmínky (SER) lze nalézt v termodynamických tabulkách. S využitím výše uvedeného definičního vztahu pro standardní podmínky můžeme vypočít Gibbsovu volnou energii. Pro jinou teplotu než standardní je třeba hodnotu Gibbsovy energie čisté složky vypočítat podle vztahu:

$$G_m(T) = a + b T + c T \ln T + d T^2 + e T^3 + f T^{-1} + g T^{-9} + h T^7, \quad (1.6)$$

kde  $a, b, c, \dots, h$  jsou konstanty charakteristické pro danou čistou látku v uvažovaném fázovém stavu, které jsou platné pro sledovaný teplotní interval. Závislost molární Gibbsovy volné energie čisté látky na teplotě lze rovněž rozšířit o tlakový příspěvek. Nicméně tento příspěvek se v případě tuhých látek v oboru nízkých a středních tlaků zanedbává.

Parciální derivace molární Gibbsovy energie souvisí s následujícími termodynamickými funkcemi:

$$S_m = - \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p, \quad (1.7)$$

$$H_m = G_m - T \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p, \quad (1.8)$$

$$c_p = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial T^2} \right)_p. \quad (1.9)$$

Při popisu Gibbsovy energie fáze  $G_m^j$  současná termodynamika předpokládá aditivitu dílčích příspěvků, které se podílí na molární Gibbsově energii fáze:

$$G_m^j = G_{ref}^j + G_{id}^j + G_E^j + G_{mg}^j + G_p^j + \dots, \quad (1.10)$$

kde  $G_{ref}^j$  je referenční hladina molární Gibbsovy energie fáze (součet Gibbsových energií složek se strukturou fáze  $j$  před smíšením),  $G_{id}^j$  je příspěvek ideálního míšení,  $G_E^j$  je dodatková (neboli excesní) Gibbsova energie vyjadřující termodynamickou ne-idealitu (má původ v termodynamické interakci složek fáze),  $G_{mg}^j$  je příspěvek magnetických vlastností fáze a  $G_p^j$  je dodatkový tlakový člen. Rozhodující význam pro řešení fázové rovnováhy mají hodnoty molární dodatkové Gibbsovy energie  $G_E^j$ .

Termodynamické modely binárních tuhých roztoků mají následující tvar:

Binární ideální ( $\Delta H_{mix} = 0$ ) tuhý roztok A-B:

$$\begin{aligned} G_m &= G_{ref} + \Delta G_{id}, \\ G_{ref} &= x_A G_A + x_B G_B, \\ \Delta G_{id} &= RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Binární regulární tuhý roztok A-B:

$$\begin{aligned} G_m &= G_{ref} + \Delta G_{id} + \Delta G_E, \\ G_{ref} &= x_A G_A + x_B G_B, \\ \Delta G_{id} &= RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \\ G_E &= x_A x_B L_{A,B}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

kde  $L_{A,B} = a + b T$ . Jedná se o teplotně závislý interakční koeficient, který popisuje vzájemnou interakci složek A a B (Redlich – Kisterův rozvoj).

Binární reálný tuhý roztok A-B:

$$\begin{aligned} G_m &= G_{ref} + \Delta G_{id} + \Delta G_E, \\ G_{ref} &= x_A G_A + x_B G_B, \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\Delta G_{id} = RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B),$$

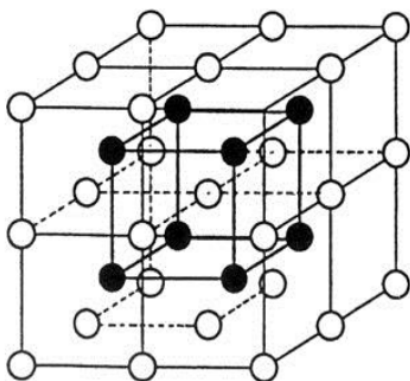
$$G_E = x_A x_B \sum_{k=0}^k L_{A,B}^k (x_A + x_B)^k.$$

Magnetický příspěvek je významný pokud uvažovaná fáze vykazuje magnetické vlastnosti. K přesnému popisu Gibbsovy energie fáze bychom měli uvážit i další členy, například energii mezifázového rozhraní, energii plastické deformace, energii poruch krystalové mříže, rozdíly ve velikosti atomů, jevy uspořádání na krátkou vzdálenost, atd. Tyto příspěvky jsou však řádově nižší energetické významnosti.

Existují rovněž modely výpočtu Gibbsovy energie fází založené na stále výraznějším příspěvku kvantové chemie (ab-initio výpočty). Právě od propojení kvantové chemie s termodynamikou fázových rovnováh se obecně očekává zvýšení účinnosti současných metod.

### 1.4 Submřížkový model

Z hlediska modelování Gibbsovy energie fází pomocí statistické termodynamiky je velmi důležitý popis jejich krystalové struktury. Všechny atomy v krystalograficky ekvivalentních polohách mají stejné rozmístění sousedních atomů (koordinační číslo). Proto soubor ekvivalentních poloh může být definován jako „submřížka“, obr. 1.3. Jestliže jeden z atomů submřížky může být substituován jiným atomem, celý soubor ekvivalentních poloh může být náhodně substituován. Chemické uspořádání sloučenin není v rozporu s tímto pravidlem, jelikož v uspořádané struktuře dochází k poklesu krystalové symetrie, což vede k rozdělení souboru ekvivalentních poloh do rozdílných souborů. Obsazení submřížek fáze znázorňujeme z pohledu složení zápisem analogickým chemickému vzorci stechiometrické sloučeniny, např.  $(\text{Fe,Cr})_3(\text{N,C,Va})$ , kde Va představuje vakance. Stechiometrické koeficienty udávají, v jakém poměru je počet obsaditelných míst v jednotlivých submřížkách. Vakance představují reálné složky s nulovým chemickým potenciálem, které se neberou v úvahu při výpočtech molárních zlomků.



Obr. 1.3 Obecné schéma submřížkového modelu

Mnoho fází, obsahujících kovové a nekovové atomy (N, C), je modelováno pomocí dvou submřížek, kde jedna je obsazena pouze kovovými atomy a druhá nekovovými atomy. Typickým příkladem jsou karbidy, příp. karbonitridy typu MX v multisložkových ocelích, pro které se používá následující model:

$$(\text{Fe,Cr,Ti,...})_1(\text{Va,C,N})_1 \text{ nebo } (\text{A})_a(\text{Va,B})_b. \quad (1.14)$$

V některých fázích existuje několik submřížek pro substituční atomy. Takovou fázi se dvěma submřížkami pro kovové atomy představuje karbid typu  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ :

$$(\text{Cr,Fe,...})_{20}(\text{Cr,Fe,Mo,W,...})_3(\text{C})_6 \quad (1.15)$$

Tento model je založen na experimentálním poznatku, že některé atomy neobsazují všechny submřížky – v daném případě Mo a W. Přestože ve třetí submřížce je uhlík, v principu se jedná o model se dvěma submřížkami, poněvadž k míšení atomů dochází pouze na dvou submřížkách.

Obsah složek včetně vakancí v podmřížce lze vyjádřit molárním zlomkem, který nazýváme **molární submřížkový podíl**:

$$y_i^k = \frac{n_i^k}{\sum_{i=1}^s n_i^k}, \quad (1.16)$$

kde  $n_i^k$  je počet molů složky  $i$  v submřížce  $k$ .

Pro submřížkové molární podíly platí rovnice:

$$\sum_{i=1}^s y_i^k = 1. \quad (1.17)$$

Zavedení molárních mřížkových podílů slouží k vyjádření jednotlivých příspěvků pro molární Gibbsovu energii fáze ve vztahu (1.10) v submřížkovém modelu. První člen rovnice (1.10) se nazývá referenční hladina Gibbsovy energie fáze a její hodnota je rovna hypotetické molární Gibbsově energii fáze před promíšením složek v submřížkách:

$$G_{ref} = \sum_i P_i(Y) G_i^0, \quad (1.18)$$

kde  $G_i^0$  je molární Gibbsova energie látky  $I$  (mřížková stabilita), která má krystalografickou strukturu prostorově identickou s popisovanou fází, avšak obsazení submřížek je takové, že v každé submřížce je jen jediná složka z výběru těch složek, které tuto submřížku obsazují. Výraz  $P_i(Y)$  je součin submřížkových podílů složek specifikovaných indexem  $i$ . Představuje tedy váhu mřížkové stability a spolu s ní tím udává normalizovaný příspěvek látky  $i$  k referenční hladině Gibbsovy energie fáze.

Mřížková stabilita je závislá na tlaku a zejména na teplotě. K popisu této závislosti se používá termodynamických polynomů shodného tvaru jako v případě popisu Gibbsovy energie čistých složek – viz rovnice (1.6). Druhý člen ve vztahu (1.10) vyjadřuje příspěvek ideálního míšení ke Gibbsově energii fáze. V případě vícemřížkového modelu se předpokládá ideální míšení v submřížkách dle vztahu:

$$G_{id} = RT \sum_{k=1}^c \left[ a_k \sum_{i=1}^s (y_i^k \ln y_i^k) \right], \quad (1.19)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  teplota fáze v Kelvinech a  $a_k$  je stechiometrický koeficient submřížky  $k$ .

Třetí člen výrazu (1.10) reprezentuje dodatkovou Gibbsovu energii, která má původ ve vzájemné termodynamické interakci složek fáze. Tento příspěvek lze rozdělit dle počtu interagujících složek na příspěvky binární ( $Z=1$ ), ternární ( $Z=2$ ) a vyšší ( $Z>2$ ). Pro příspěvek dodatkové interakční energie platí:

$$G_E = \sum_{z \geq 1} \sum_{iZ} P_{iZ}(Y) L_{iZ}, \quad (1.20)$$

kde  $iZ$  je identifikátor interakce. Výraz  $P_{iZ}$  je součinem mřížkových molárních podílů specifikovaných identifikátorem  $iZ$  (např. pokud  $iZ \equiv \text{Fe,Cr:Va}$ , pak  $P_{iZ}(Y) = y_{\text{Fe}}^1 \cdot y_{\text{Cr}}^1 \cdot y_{\text{Va}}^2$ ).  $L_{iZ}$  je tzv. termodynamický parametr interakce  $iZ$ . K vystižení závislosti interakčního parametru prvního řádu na složení se obvykle užívá Redlich-Kisterův rozvoj:

$$L_{iZ} = \sum_{v=0}^k L_{iZ}^v (y_m^k - y_n^k)^v, \quad (1.21)$$

kde  $L_{iZ}^v$  je koeficient Redlichova-Kisterova rozvoje a  $y_m^k$  a  $y_n^k$  jsou submřížkové podíly složky  $m$  a  $n$  v submřížce.

## 1.5 Chemické uspořádání

Při modelování Gibbsovy energie sloučenin je důležité uvažovat přechod mezi neuspořádaným a uspořádaným stavem, tj. vznik **superstruktury**. Uspořádání na dlouhou vzdálenost znamená, že soubor ekvivalentních poloh obsazených v neuspořádaném stavu náhodně různými atomy, se rozdělí na dva nebo více odlišných souborů poloh, které jsou preferenčně obsazovány jedním typem atomů. To je doprovázeno ztrátou některých prvků symetrie v prostorové grupě, které v případě neuspořádané fáze zabezpečují krystalografickou ekvivalenci poloh. Tato ztráta prvků symetrie se může uskutečnit následujícími způsoby:

- beze změny elementární buňky, kdy dochází k vymizení rovin zrcadlení nebo skluzových rovin,
- snížení symetrie může být doprovázeno přechodem ke krystalové soustavě s nižší symetrií: kubická → tetragonální, hexagonální → ortorombická, atd.,

- primitivní elementární buňka uspořádané fáze je složena z několika primitivních buněk neuspořádané fáze.

Konfigurační entropie se u fáze s přechodem uspořádaný – neuspořádaný stav může výrazně lišit od ideální entropie použité v submřížkovém modelu. Z praktického pohledu tyto rozdíly mohou být modelovány pomocí dodatečné Gibbsovy energie beze ztráty shody s experimentálními daty.

Pro fáze s přechodem uspořádaný – neuspořádaný stav se používá rozdělení výrazu pro Gibbsovu energii na dvě části:

- obecnou část, která závisí pouze na složení fáze vyjádřené molárním zlomkem  $x$ ,
- doplňkovou část, která zahrnuje příspěvek související s uspořádáním na dlouhou vzdálenost závisící na podílu  $y$ .

$$G_m = G_m^{dis}(x) + G_m^{ord}(y). \quad (1.22)$$

První člen je nezávislý na uspořádaném stavu fáze. Druhý člen souvisí s uspořádáním fáze na dlouhou vzdálenost, a proto musí být nulový v případě neuspořádané fáze. Nejjednodušší způsob, jak zjistit, že příspěvek  $\Delta G_m^{ord}$  je nulový v neuspořádaném stavu, je vyjádřit tento příspěvek jako:

$$\Delta G_m^{ord}(y) = G_m^{ord}(y) - G_m^{ord}(y \text{ nahrazeno hodnotou } x). \quad (1.23)$$

V rovnici (1.23) je parametr popisující uspořádání ( $G_m^{ord}$ ) nejdříve vypočten s původními polohovými zlomky  $y$ , které popisují uspořádání. Polohové zlomky jsou poté ztotožněny s molárními zlomky  $x$ , což znamená, že každá složka má stejný polohový zlomek v každé submřížce a opět je spočtena hodnota výrazu. Rozdíl mezi vypočtenými hodnotami je příspěvek ke Gibbsově energii vyvolaný uspořádáním. Pokud fáze byla původně v neuspořádaném stavu, obě vypočtené hodnoty budou stejně velké.

Fáze uspořádané na dlouhou vzdálenost postupně ztrácí uspořádanost s rostoucí teplotou. Nad určitou teplotou uspořádání na dlouhou vzdálenost může úplně vymizet, ale určitý příspěvek uspořádání na krátkou vzdálenost zůstane i v neuspořádaném stavu. Jestliže pro uspořádanou fázi ve sledovaném intervalu teplot neexistuje přechod uspořádaný – neuspořádaný stav, pak existuje určitá nahodilost v distribuci Gibbsovy energie mezi  $\Delta G_m^{ord}(x)$  a  $\Delta G_m^{dis}(x)$ . To může být vyřešeno pomocí ab-initio výpočtů.

Důležitou výhodou tohoto rozdělení je, že je mnohem jednodušší kombinovat „assessments“ jak pro uspořádaný, tak i neuspořádaný popis fáze.

## 1.6 Magnetický příspěvek

U některých prvků a sloučenin dochází k fázové transformaci druhého řádu, která může být způsobena magnetickým uspořádáním bez změny v chemickém složení. V případě, že fáze vykazuje magnetické vlastnosti, je třeba do rovnice (1.10) zahrnout příspěvek magnetických vlastností. Zejména v případě feromagnetických fází tento příspěvek výrazně ovlivňuje úroveň Gibbsovy energie. Magnetický příspěvek je možné vyjádřit následovně:

$$G_{mg} = RT f(\tau) \ln(\beta + 1), \quad (1.24)$$

kde  $\tau = T / T_c$ .  $T_c$  je kritická absolutní teplota změny magnetických vlastností (tj. Curieova teplota pro feromagnetické fáze).  $f(\tau)$  je funkce struktury,  $\beta$  je průměrný atomární magnetický moment. V tuhých roztocích se parametry  $T_c$  a  $\beta$  mění se složením.

## 1.7 Minimalizace Gibbsovy energie

Za podmínek konstantní teploty a tlaku je stav vícesložkové soustavy posuzován podle hodnoty Gibbsovy volné energie. Rovnovážnému stavu odpovídá minimum Gibbsovy energie. Jak již víte z předmětu „Fázové přeměny“, na závislosti Gibbsovy energie se může vyskytovat několik minim. Minimum s nejnižší hodnotou Gibbsovy energie představuje tzv. „globální minimum“ odpovídající **stabilní rovnováze**, zatímco ostatní lokální minima charakterizují **metastabilní rovnováhu**.

Výše uvedené podmínky nespecifikují, jaké fáze a kolik fází je v rovnovážném stavu přítomno. Analytické výrazy pro Gibbsovu energii lze vyjádřit pouze pro jednotlivé fáze, a proto rovnovážné výpočty musí být provedeny pro soubory vybraných fází. ThermoCalc využívá výpočet hnací síly

(driving force) pro vyhledávání fází, které pro sledované podmínky vykazují minimum s nižší hodnotou Gibbsovy energie.

Totální hodnota Gibbsovy energie se vypočte jako součet energií jednotlivých koexistujících fází vynásobených podíly těchto fází:

$$G = \sum_{\alpha} m^{\alpha} G_m^{\alpha}. \quad (1.25)$$

Podmínka rovnováhy může být vyjádřena pomocí vztahu:

$$\min(G) = \min \left[ \sum_{\alpha} m^{\alpha} G_m^{\alpha} (T, p, x_i^{\infty} \text{ nebo } y_k^{i,\infty}) \right]. \quad (1.26)$$

Proměnné  $m^{\alpha}$ ,  $x_i^{\infty}$  nebo  $y_k^{i,\infty}$  jsou obvykle neznámé hodnoty, které musí být vypočteny z podmínek energetického minima.

Podmiňujícími podmínkami jsou vztahy zákonů o zachování hmoty, náboje a stechiometrie. Z matematického hlediska se jedná o podmíněnou minimalizaci účelové funkce.

### 1.8 Test konzistence termodynamických dat a funkcí – „assessment“

Na přesnost a správnost termodynamických funkcí čistých složek a fází jsou kladeny vysoké požadavky, které často překračují i možnosti některých experimentálních metod použitých pro jejich získání. V této souvislosti je důležitý test konzistence termodynamických dat a funkcí. Volba vhodného matematického tvaru pro popis závislosti Gibbsovy energie fáze na jejím složení, teplotě a tlaku, který by přesně popisoval zjištěnou experimentální závislost, představuje zásadní problém při řešení problematiky fázové rovnováhy. Aplikovaný model musí být schopen popisu fází se specifickým chováním: tuhé fáze s různou krystalovou mříží, regulární roztok s náhodným uspořádáním složek v krystalové mříži, intersticiální dvoumřížkové tuhé roztoky, stechiometrické fáze o dvou či více krystalových submřížkách, fázové přechody mezi uspořádanou a neuspořádanou formou, fáze se shodnou krystalovou mřížkou, fáze s vakancemi v krystalové mřížce, spinodální rozpad a odmísení v tuhém a kapalném stavu, atd.

Cílem kritického „assessmentu“ je vygenerovat soubor věrohodných dat nebo fázové diagramy, které jsou konzistentní a reprezentují všechna dostupná experimentální data pro daný systém. To zahrnuje kritickou analýzu experimentálních dat následovanou počítačovým optimalizačním procesem umožňujícím redukci experimentálních dat do malého počtu parametrů modelu za použití rigidních pravidel výpočtové termodynamiky.

„Assessment“ zahrnuje sběr a kategorizaci naměřených dat z různých zdrojů, kontrolu dat z hlediska kompatibility a věrohodnosti, zhodnocení, zda existuje dostatek dat umožňující eliminaci špatných dat (za použití termodynamických argumentů). Cílem je zkontrolovat kompatibilitu termodynamických informací a fázových diagramů. Při vyhledávání experimentálních dat je třeba využívat existující databáze literárních odkazů, provádět literární rešerše informací o fázových diagramech (teploty likvidu a solidu, rozpustnosti apod.), termodynamických datech (směsné entalpie, tepelné kapacity, atd.). Cílem kritického posouzení je redukovat data do konzistentního souboru termodynamických popisů jednotlivých fází pomocí malého počtu koeficientů, které by reprezentovaly všechny experimentální informace, pomocí kterých by bylo možné vypočítat fázové diagramy. Při „assessmentu“ experimentálních dat se uplatňují procesy interpolace a extrapolace. Parametrizované popisy fází mohou být použity při simulaci fázových transformací. Vygenerované parametry mohou být kombinovány s jinými soubory dat pro predikci termodynamických dat a fázových rovnováh komplikovanějších systémů – vytváření bloků termodynamických databází. Cílem je vytvořit soubor koeficientů, které poskytují nejlepší shodu s experimentálními daty, pomocí fittování souboru experimentálních dat termodynamickými funkcemi. V případě programu ThermoCalc se „assessment“ provádí s využitím modulu PARROT.

Kritický „assessment“ termodynamických dat představuje proces, který transformuje surová experimentální data za použití rigidních termodynamických zákonitostí do souboru dat, který může být použit pro modelování komplexních materiálových charakteristik.

V následujícím seznamu jsou uvedeny různé typy experimentálních výsledků a dalších informací, které jsou vhodné pro kritický „assessment“ za použití modulu PARROT:

- experimentální techniky umožňující stanovení krystalové struktury, mřížových parametrů, uspořádání atomů, rozložení defektů v krystalové mříži (rtg. a neutronová difrakce, Mössbauerova spektroskopie, atd.),
- kalorimetrická data pro fázové transformace,
- tepelné kapacity, entalpie, entropie a Gibbsovy volné energie tvorby fází,
- změny entalpie, entropie a Gibbsovy volné energie při chemických reakcích,
- chemické potenciály a aktivitní koeficienty,
- fázová data pro binární, ternární a vícesložkové subsystémy (v prostoru  $p$ - $T$ - $X$ ), včetně DTA měření, teplotní a koncentrační závislosti entalpie a dalších vlastností, typy reakcí a fází (světelná a elektronová mikroskopie) polohy konod (tie-lines) pro dvě fáze a třífázovou rovnováhu v ternárních systémech,
- atomární vlastnosti (Debyeovy a Curieovy teploty, magnetismus),
- změny objemu a hustoty, segregační chování během solidifikace slitin,
- rozdělovací koeficienty mezi dvěma rovnovážnými fázemi,
- součiny rozpustnosti, limity rozpustnosti,  $E_h$  – pH vztahy v roztocích vodných elektrolytů,
- profily složení spojené s difuzně řízenými procesy, stanovené různými experimentálními metodami,
- hnací síly pro metastabilní fáze,
- informace z teoretických termodynamických výpočtů (ab-initio),
- konzistentní empirické, příp. semi-empirické vztahy,
- statistické nejistoty různých experimentálních dat.

Základní kroky při kritickém hodnocení („assessmentu“) dat lze formulovat následovně:

1. sběr dostupných experimentálních dat pro studovaný systém,
2. definice termodynamických modelů,
3. vytvoření experimentálního datového souboru,
4. vyhodnocení parametrů termodynamického modelu (modul PARROT),
5. porovnání experimentálních a vypočtených výsledků (modul POLY 3),
6. přidání kriticky zhodnocených dat do existující databáze.

## 1.9 Termodynamické databáze

Kritický „assessment“ parametrů termodynamických modelů k popisu reálných systémů se osvědčil při studiu materiálových vlastností, struktur a procesů. To úzce souvisí s velkým úsilím, které bylo věnováno stanovení termodynamických parametrů ve všech binárních, mnoha ternárních a některých vícesložkových systémech za použití různých modelů. Na základě těchto modelů a parametrů můžeme predikovat rovnovážné stavy pro multisložkové systémy, predikovat charakteristiky solidifikace nebo fyzikální vlastnosti. Termodynamické databáze s 15 až 25 prvky mohou adekvátně predikovat stabilní stavy v komerčních slitinách, např. v ocelích, niklových superslitinách, slitinách hliníku, titanu, mědi nebo hořčíku. Kromě toho kritické zhodnocení dat v rámci dlouholeté mezinárodní spolupráce umožnilo vytvořit vnitřně konzistentní termodynamické databáze pro mnoho typů aplikací, např. SGTE databázi čistých složek (SSUB) a SGTE databázi tuhých roztoků (SSOL), které v současnosti zahrnují 83 prvků. Výhody kritického zhodnocení termodynamických databází ve srovnání s odděleným fitováním různých veličin (parametrů) lze shrnout následovně:

- unikátní způsob, jak redukovat velké množství experimentálních dat do několika parametrů modelu,
- konzistentní zhodnocení experimentálních termodynamických dat a fázových diagramů,
- spolehlivá interpolace a extrapolace termodynamických dat,
- užitečný nástroj pro plánování nových experimentů,
- základ pro modelování a simulace fázových transformací.

Termodynamika poskytuje nejen informace o rovnovážném stavu, který se systém snaží dosáhnout, ale také o chemických potenciálech a hnacích silách pro metastabilní stavy. To je podstatné pro kinetické modelování a simulace komplexních materiálových procesů.

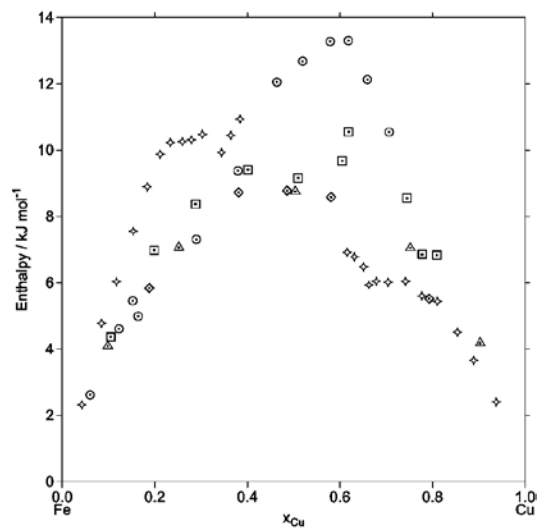
Vytvoření konzistentní termodynamické databáze je podmíněno tím, že popisy Gibbsovy energie zahrnuté v databázi jsou založené na stejných předpokladech, podmínkách a modelech. Věrohodná termodynamická databáze musí být v souladu s:

1. **modely** použitými pro vyjádření funkcí Gibbsovy energie fází v systému,
2. **modely a jmény** použitými pro popis fází začleněných v systému,
3. **termodynamickými daty** použitými pro stejné prvky a sloučeniny v různých systémech, od unárních dat pro stabilní a metastabilní krystalové struktury pro všechny prvky zahrnuté v databázi. Jestliže stejný prvek nebo sloučenina existuje v různých binárních a ternárních systémech, je nezbytné provést pečlivou kontrolu kompatibility všech souborů dat. Aktuální hodnota Gibbsovy energie se může lišit i mezi různými verzemi stejné databáze v důsledku postupného „doladování“ těchto základních dat v čase. To platí zejména pro hypotetické „koncové členy“ (odhady, ab-initio výpočty).

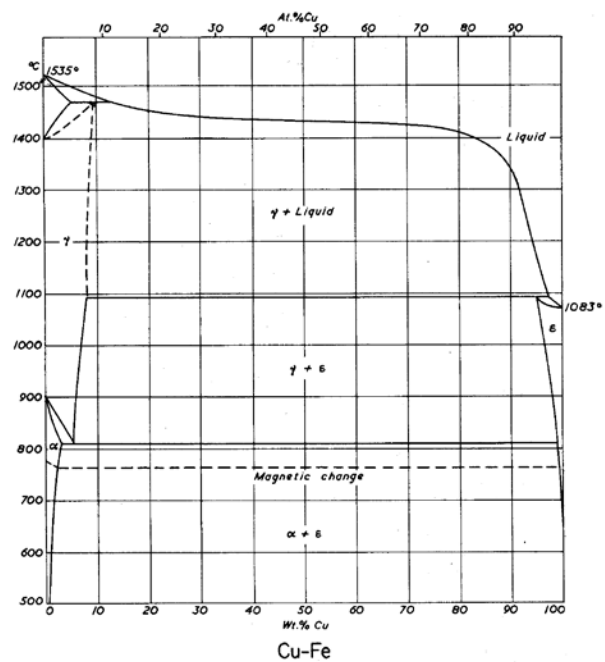
V současnosti nejlepší výsledky Calphad výpočtů, predikce a extrapolace fázových diagramů pro soustavy s fázemi tvořenými nízkomolekulárními složkami poskytuje vícemřížkový model fáze rozšířený o magnetický příspěvek. Tuto úspěšnost lze spojit s následujícími vlastnostmi:

- **obecnost a redukovatelnost:** Vícemřížkový model fází je použitelný pro aplikace na velmi široké spektrum fází se silně neideálním chováním a tvořených velkým počtem složek.
- **možnost predikce:** Tato metoda umožňuje získat fázový diagram soustavy z termodynamického popisu podsoustav v kvalitě, která závisí na tom, o kolik složek jsou jednotlivé podsoustavy jednodušší než predikovaná soustava. Predikci lze potvrdit či upřesnit cíleným experimentem, který je podstatně jednodušší než experimentální studium soustavy v širokém rozmezí celkového chemického složení soustavy, teploty či tlaku. Princip predikce je umožněn aditivitou vzájemné interakce složek na úrovni soustav a podsoustav. Úspěšnost predikce se zvyšuje, pokud je některá složka v soustavě majoritní a lze tedy zanedbat vzájemné interakce mezi minoritními složkami.
- **konvergence příspěvků termodynamických interakcí:** Pro výpočet celkové Gibbsovy energie fáze je obvykle možné příspěvek termodynamických interakcí vyšších řádů zanedbat. Pokud tomu tak není, je možné zahrnout ho do matematického popisu Gibbsovy energie fáze a tím provést i upřesnění hranic fázových polí ve fázovém diagramu.

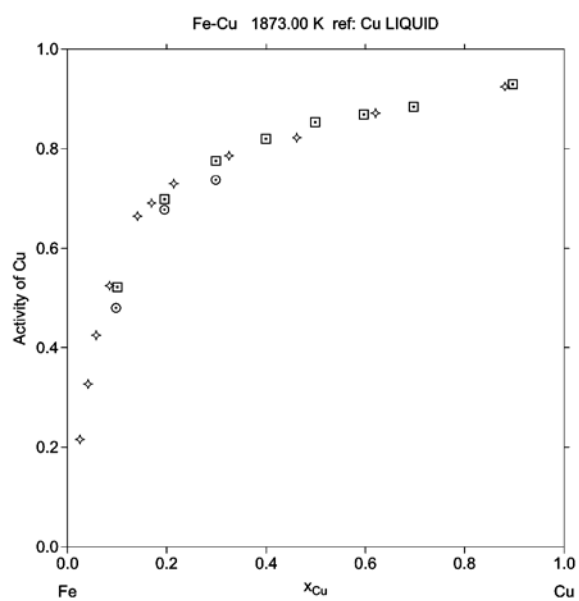
Na obr. 1.4a – f je metoda kritického „assessmentu“ dokumentována na příkladu binárního systému Fe – Cu. Na obr. 1.4a jsou uvedeny výsledky entalpie směšování v tekutém stavu. Je zřejmý velký rozptyl hodnot naměřených různými autory. Jak již bylo uvedeno výše, cílem kritického posouzení dat je rozhodnout, která data nejlépe reprezentují realitu, zda jsou data konzistentní s experimentálně stanoveným fázovým diagramem (obr. 1.4b) a dalšími experimentálními daty, např. s naměřenými hodnotami aktivity v tavenině (obr. 1.4c a 1.4d). K fittování termodynamických funkcí a souboru experimentálních dat metodou nejmenších čtverců se v případě software ThermoCalc využívá modul PARROT. Termodynamický popis každé fáze s využitím malého počtu koeficientů, který adekvátně reprezentuje experimentální data (obr. 1.4e), umožňuje interpolace a extrapolace. Na základě těchto informací může být vypočten fázový diagram (obr. 1.4f).



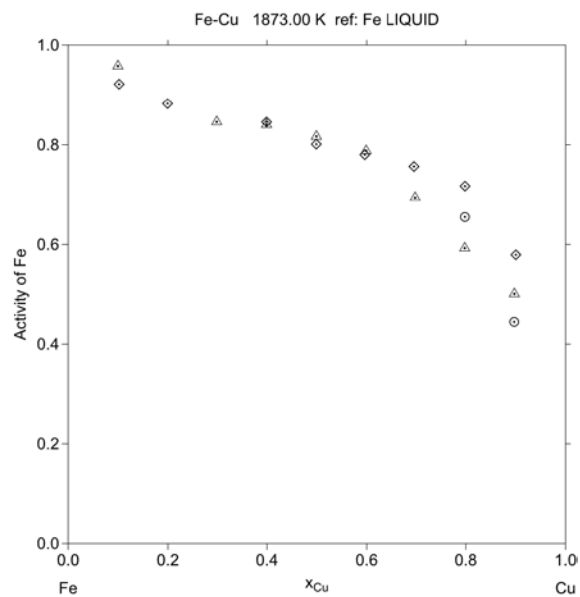
a)



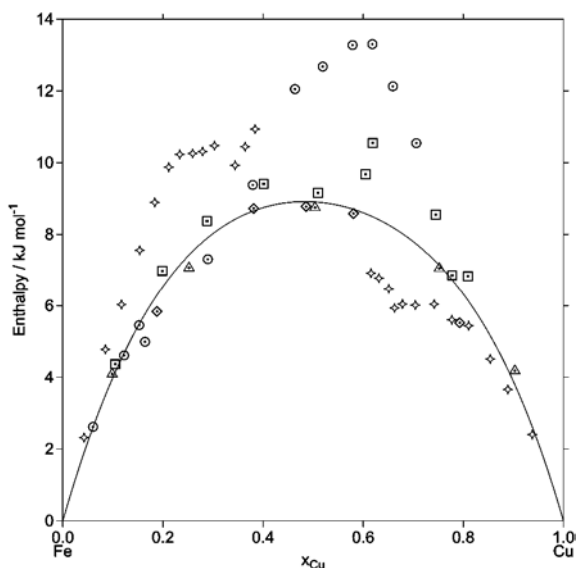
b)



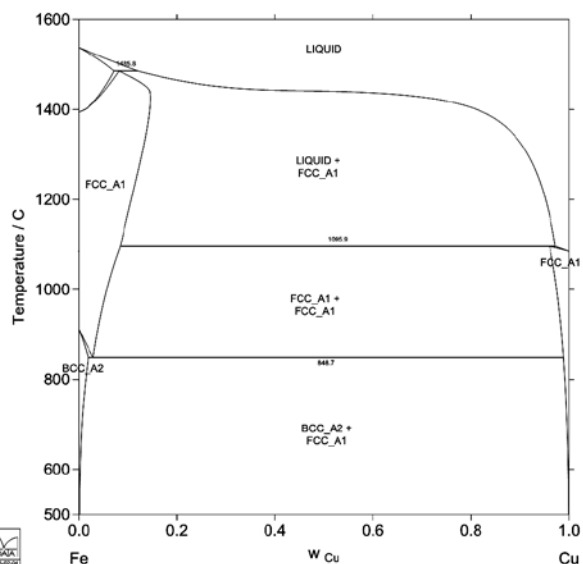
c)



d)



e)



f)

**Obr. 1.4** Příklad kritického „assessmentu“ binární slitiny Cu – Fe, a) experimentální data pro entalpii míšení v tekutém stavu, b) binární diagram soustavy Cu – Fe sestavený na základě experimentálních dat, c) a d) experimentálně stanovené hodnoty aktivity mědi a železa při 1873 K (tekutý stav), e) výsledky fitování experimentálních dat pro entalpii míšení v tavenině, f) vypočtený binární diagram soustavy Cu – Fe.

### 1.10 Fázové diagramy

Fázové diagramy představují grafické znázornění stavu systému v termodynamické rovnováze v závislosti na vybraných stavových proměnných. Jedná se o důležitý nástroj pro řešení problematiky fázové rovnováhy v různých systémech.

Použitím ThermoCalcu lze zkonstruovat nejen fázové diagramy odpovídající termodynamicky rovnovážnému stavu, ale i diagramy charakterizující metastabilní stav, kdy je z nějakých důvodů vznik rovnovážné fáze potlačen. V kovových slitinách je to obvykle spojeno s nízkou difuzivitou složek při teplotách pod cca 500 °C nebo s velkou energetickou bariérou při nukleaci termodynamicky stabilní fáze. Technicky mimořádně důležitý případ metastabilní rovnováhy představuje binární systém Fe – Fe<sub>3</sub>C. V metastabilních diagramech se tedy vyskytují hranice fázových polí, které neodpovídají rovnovážnému stavu soustavy. Při výpočtech metastabilních diagramů jsou aplikována stejná pravidla jako při výpočtu stabilních diagramů. Celková Gibbsova energie u metastabilního diagramu je samozřejmě vyšší než by byla u stabilního diagramu. Jedná se o minimum Gibbsovy energie pro fáze, které byly uvažovány při výpočtu (musí být vyloučeny některé stabilní fáze). Rovněž zde platí pravidlo o rovnosti chemického potenciálu ve všech koexistujících fázích.

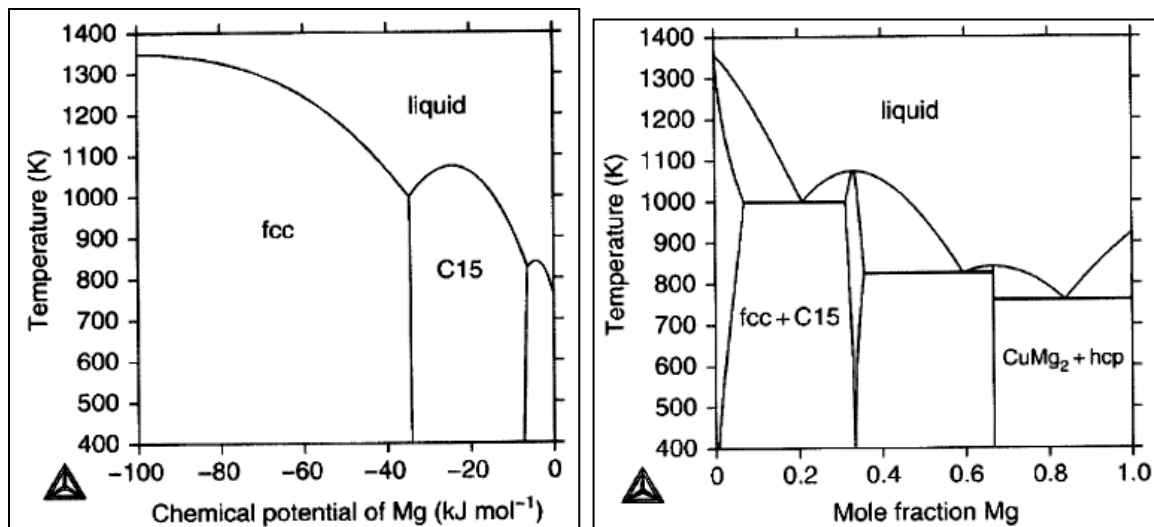
Fázový diagram soustavy obsahující  $s$  složek je tvořen  $(s + 1)$  souřadnými osami (teplota, tlak a  $(s - 1)$  souřadných os pro složení). To znamená, že pokud chceme fázový diagram znázornit v rovinných souřadnicích, můžeme použít pouze dvě z celkového počtu  $(s + 1)$  proměnných. V případě jednosložkové soustavy můžeme znázornit kompletní fázový diagram, v případě vícesložkových soustav pracujeme pouze s řezy fázovým diagramem, které definujeme zavedením dodatečných podmínek. V závislosti na zvoleném typu podmínky hovoříme o:

- izobarickém řezu fázovým diagramem ( $p = \text{konst.}$ ),
- izotermickém (horizontálním) řezu fázovým diagramem ( $T = \text{konst.}$ ),
- vertikálním řezu fázovým diagramem (izopleta), který odpovídá případu, kdy ve vícesložkové soustavě uvažujeme konstantní obsah složky či přesně definovanou relaci mezi koncentracemi složek.

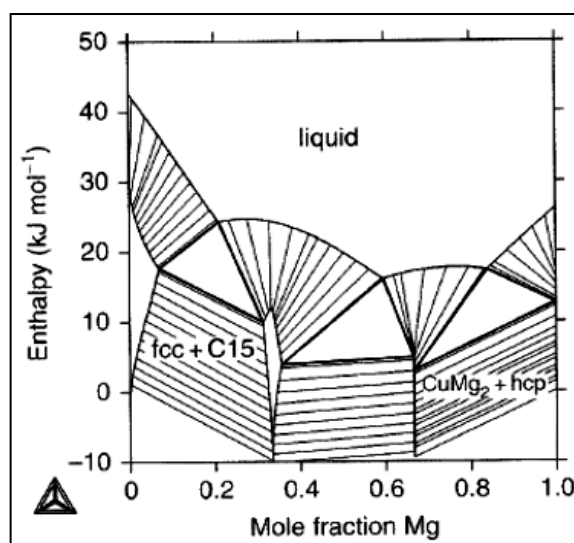
Do fázových diagramů se často zakreslují termodynamická data, např. izopotenciální a izoaktivitní linie vybraných složek.

Základní typy fázových diagramů z pohledu proměnných na osách lze definovat následovně:

- A. dvě intenzivní termodynamické veličiny (nezávisí na velikosti systému, ve všech částech soustavy v rovnovážném stavu mají stejnou hodnotu), obr. 1.5a,
- B. dvě extenzivní (molární) termodynamické veličiny (v různých částech soustavy v rovnovážném stavu mohou mít různé hodnoty), obr. 1.5b,
- C. jedna intenzivní a jedna extenzivní termodynamická veličina, obr. 1.5c.



b)



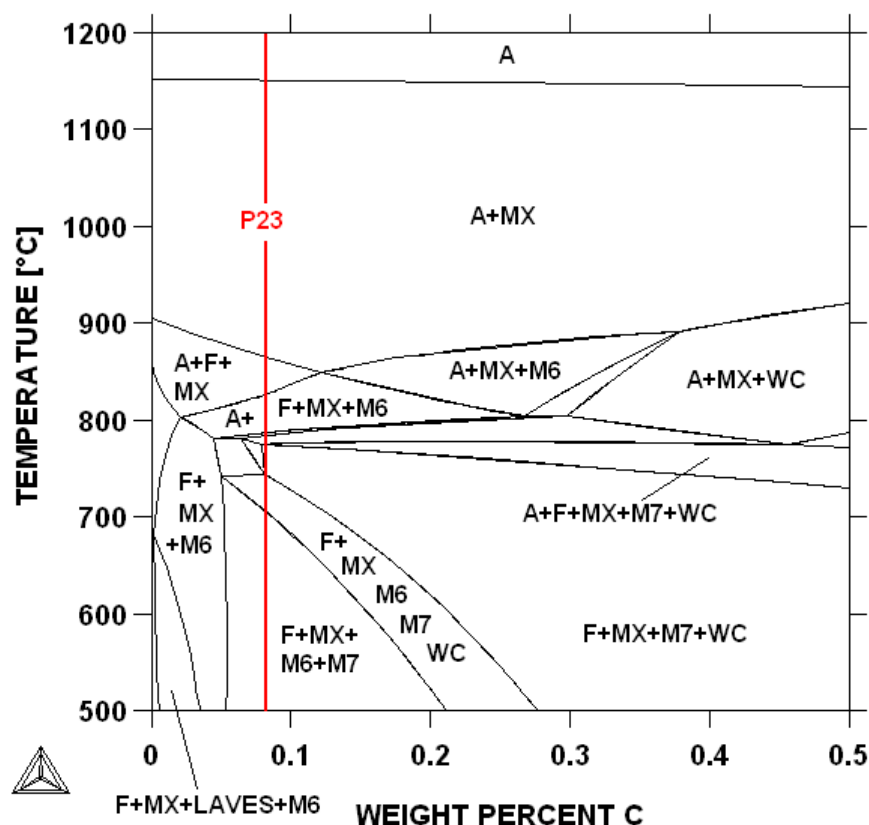
c)

**Obr. 1.5** Tři typy fázových diagramů pro systém Cu – Mg, viz text výše

Software ThermoCalc využívá při výpočtech fázových diagramů strategie „mapping“. Jako proměnné na osách jsou zvoleny dva nebo tři parametry. Pro každou proměnnou je zadána minimální hodnota, maximální hodnota a maximální krok. Všechny ostatní podmínky jsou v celém diagramu fixní. Při výpočtu fázových diagramů (s výjimkou izopleť) je sledována monovariantní rovnováha (počet stupňů volnosti:  $\nu = 1$ ) a postupné krokování jedné proměnné (ostatní jsou konstantní) probíhá až do dosažení invariantní rovnováhy ( $\nu = 0$ ) nebo dosažení zadaného limitu osy. Tato procedura je opakována pro všechny monovariantní rovnováhy. Během výpočtů jsou všechny dílčí výsledky ukládány, což umožňuje zkonstruovat po ukončení výpočtů libovolný typ diagramu.

Přestože nejčastěji uváděnými typy diagramů jsou binární a ternární fázové diagramy, z hlediska reálných slitin nás v současné době více zajímají definované řezy diagramy multisložkovými systémy.

Na obr. 1.6 je dokumentován vliv změny obsahu uhlíku v oceli P23 (2,25 % Cr, 1,7 % W, 0,22 % V, 0,1 % Ti) na změny rovnovážného fázového složení v teplotním intervalu 500 – 1200 °C.



Obr. 1.6 Vliv obsahu uhlíku na rovnovážné fázové složení oceli P23, M7 = M7C3, M6 = M6X, A = austenit, F = ferit.



## Řešené příklady

### Příklad 1.1: Výpočet fázové rovnováhy

Vypočtete rovnovážné fáze v binárním systému Fe – Cr pro  $X(\text{Cr}) = 0,4$ , při teplotě 750 K a atmosférickém tlaku. Výsledky výpočtů Gibbsovy energie za použití software ThermoCalc jsou uvedeny v tab. 1.1.

**Tabulka 1.1** Výsledky výpočtu fázové rovnováhy v systému Fe – Cr pro zadané podmínky

Conditions:

X(Fe)=0.6, P=1E5, N=1, T=750

DEGREES OF FREEDOM 0

## Driving Force

Temperature 750.00 K ( 476.85 C), Pressure 1.000000E+05

Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 5.43066E+01

Total Gibbs energy -2.64510E+04, Enthalpy 1.59842E+04, Volume 7.26035E-06

| Component | Moles      | W-Fraction | Activity   | Potential   | Ref.stat |
|-----------|------------|------------|------------|-------------|----------|
| CR        | 4.0000E-01 | 3.8298E-01 | 9.0909E-01 | -5.9436E+02 | BCC_A2#1 |
| FE        | 6.0000E-01 | 6.1702E-01 | 8.8629E-01 | -7.5272E+02 | BCC_A2#1 |

LIQUID Status ENTERED Driving force -9.8302E-01

Number of moles 0.0000E+00, Mass 0.0000E+00 Mass fractions:

FE 6.54694E-01 CR 3.45306E-01

BCC\_A2#1 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 6.6527E-01, Mass 3.6751E+01 Mass fractions:

FE 8.52281E-01 CR 1.47719E-01

BCC\_A2#2 Status ENTERED Driving force 0.0000E+00

Number of moles 3.3473E-01, Mass 1.7555E+01 Mass fractions:

CR 8.75490E-01 FE 1.24510E-01

FCC\_A1 Status ENTERED Driving force -1.8388E-01

Number of moles 0.0000E+00, Mass 0.0000E+00 Mass fractions:

FE 8.10516E-01 CR 1.89484E-01

SIGMA Status ENTERED Driving force -2.4915E-02

Number of moles 0.0000E+00, Mass 0.0000E+00 Mass fractions:

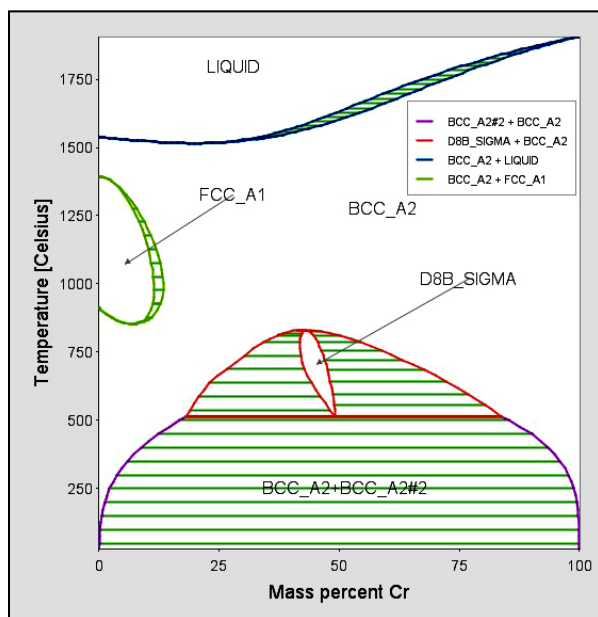
CR 5.05332E-01 FE 4.94668E-01

Rovnovážné fáze pro zadané podmínky výpočtu představují dvě BCC fáze (BCC\_A2 a BCC\_A2#2), které vznikly spinodálním rozpadem fáze BCC\_A2 (fáze  $\alpha$ ) – viz binární diagram na obr. 1.7a. Ostatní uvažované fáze vykazují odchylky od nulové hodnoty Gibbsovy energie, tedy nejsou stabilní. Vzdálenost od rovnovážného stavu je charakterizována součinem  $RT$  a termodynamické hnací síly (Gibbsovy energie):

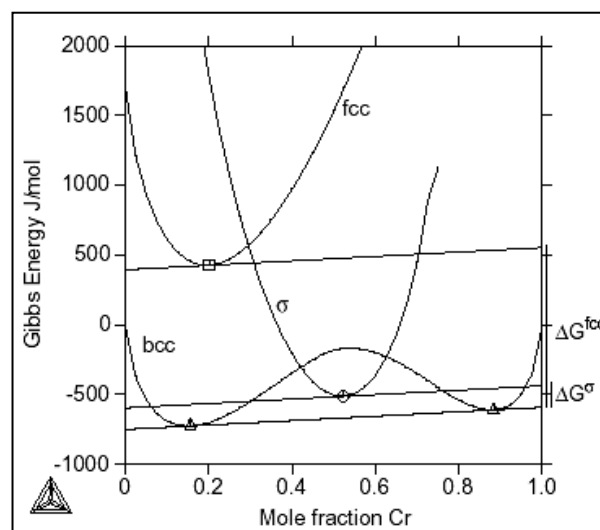
fáze FCC (austenit):  $-0,184 \cdot 8,314 \cdot 750 = -1147 \text{ J mol}^{-1}$ ,

sigma fáze:  $-0,025 \cdot 8,314 \cdot 750 = -155 \text{ J mol}^{-1}$ .

Grafické znázornění polohy Gibbsových křivek pro jednotlivé fáze v systému Fe – Cr při teplotě 750 K a vzdálenosti nerovnovážných fází od rovnovážného stavu jsou dokumentovány na obr. 1.7b.



a)



b)

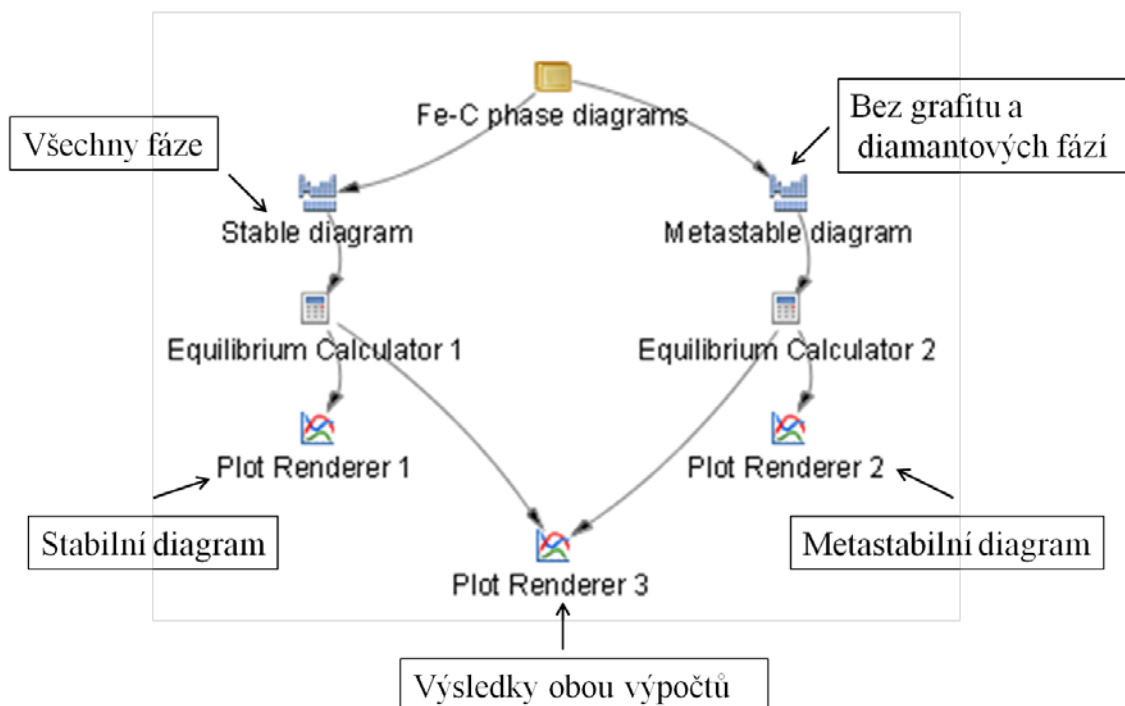
**Obr. 1.7** a) Binární fázový diagram soustavy Fe – Cr, b) vzájemná poloha křivek Gibbsovy energie fází v systému Fe – Cr při 750 K s vyznačením vzdálenosti nestabilních fází od rovnovážného stavu

### **Příklad 1.2: Výpočet fázového diagramu systému železo – uhlík**

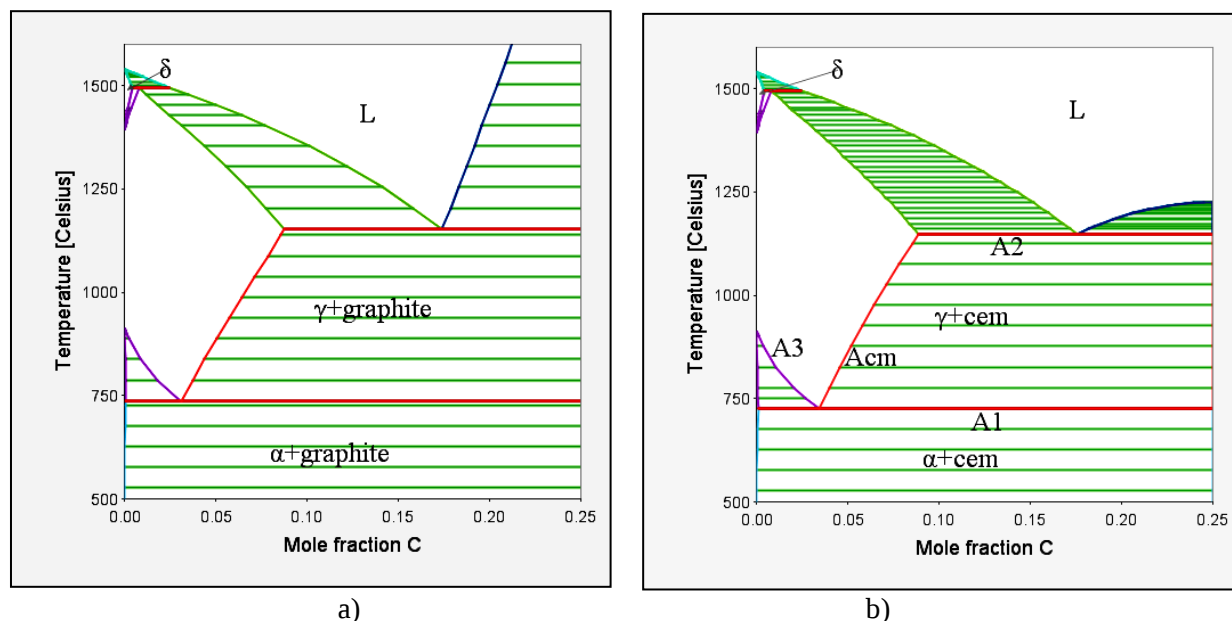
Vypočtete fázové diagramy v systému Fe – C pro případ:

- stabilní soustavy (Fe – C),
- metastabilní soustavy (Fe – Fe<sub>3</sub>C). Použijte databázi SSOL, osy grafů: osa X – hm. % uhlíku, osa Y – teplota, interval teplot 500 – 1600 °C.

Postup výpočtu těchto diagramů v Graphical Mode je znázorněn na obr. 1.8. Při výpočtu diagramu stabilní soustavy jsou uvažovány všechny krystalografické modifikace uhlíku a fáze tvořené železem a uhlíkem zahrnuté v databázi SSOL. V případě metastabilního diagramu je třeba z výpočtu vyloučit všechny modifikace uhlíku (jsou termodynamicky stabilnější než karbidy železa). Technicky důležité části vypočtených fázových diagramů jsou uvedeny na obr. 1.9a, b. Termodynamicky nejstabilnější modifikací uhlíku je grafit, a proto je přítomen ve stabilním diagramu. V metastabilním diagramu se uhlík nachází ve formě karbidické fáze Fe<sub>3</sub>C (cementitu).



**Obr. 1.8** Schéma výpočtu stabilního a metastabilního fázového diagramu v soustavě Fe – C



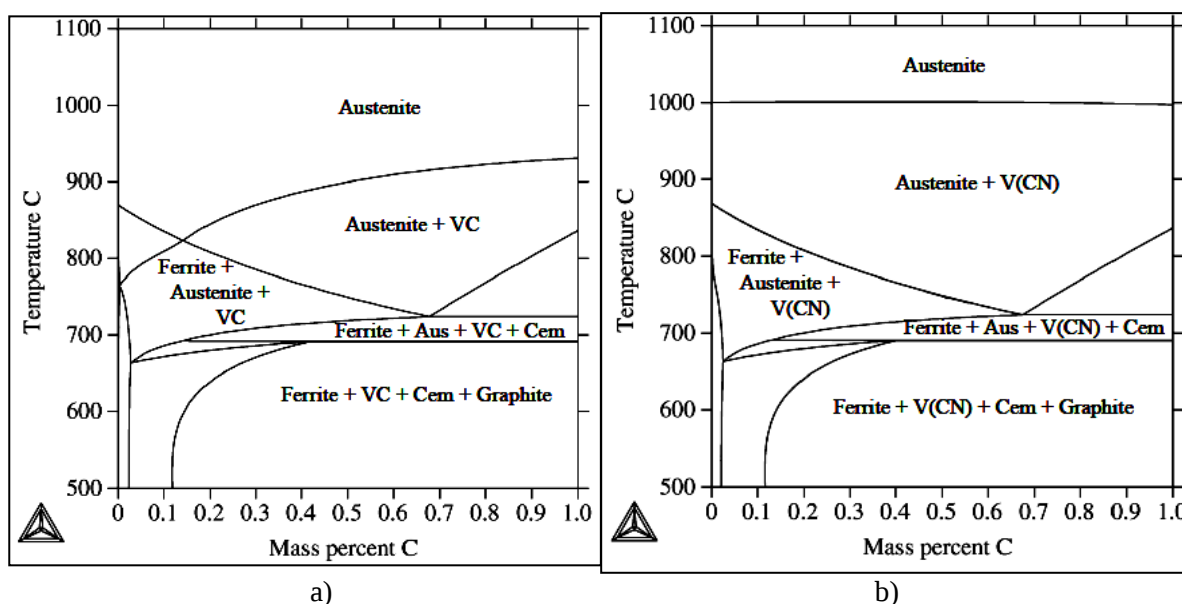
**Obr. 1.9** Technicky důležitá část rovnovážného a metastabilního fázového diagramu soustavy Fe – C, a) rovnovážný fázový diagram, b) metastabilní fázový diagram (Fe – Fe<sub>3</sub>C)

### **Příklad 1.3: Predikce vlivu změn chemického složení oceli na fázovou rovnováhu**

Za použití software ThermoCalc predikujte vliv dusíku na fázovou rovnováhu v nízkouhlíkové oceli Fe – 1,5 hm.% Mn – 0,3 hm.% Si – 0,1 hm.% V. Porovnejte řezy fázovými diagramy v souřadném systému teplota – obsah uhlíku pro následující obsahy dusíku v oceli:

- 0 hm.% dusíku,
- 0,003 hm.% dusíku.

Dusík má stejně jako uhlík vysokou afinitu k vanadu. Ve vanadem mikrolegovaných ocelích precipituje fáze MX, kde X může být uhlík nebo dusík. Oba tyto intersticiální prvky jsou zaměnitelné – fáze VC a VN vytvářejí kontinuální tuhý roztok V(C,N). Řezy fázovými diagramy jsou uvedeny na obr. 1.10a a 1.10b.



**Obr. 1.10** Řezy fázovými diagramy v souřadném systému  $T$  – hm.% C pro soustavu: a) Fe – 1,5 hm.% Mn – 0,3 hm.% Si – 0,1 hm.% V, b) Fe – 1,5 hm.% Mn – 0,3 hm.% Si – 0,1 hm.% V – 0,003 hm.% N

Z porovnání obou diagramů je zřejmé, že rozpouštění dusíku ve fázi VX, kde  $X = C, N$ , významně rozšiřuje oblast existence této fáze k vyšším teplotám. V mikrolegovaných ocelích s obsahem cca 0,1 hm.% C, které neobsahují dusík, lze očekávat, že ohřevy na teploty nad 850 – 900 °C mohou vést k růstu austenitického zrna. Přísada 0,003 hm.% N má za následek rozšíření dvoufázové oblasti austenit + V(C,N), tzn. pozitivní vliv částic V(C,N) na růst austenitických zrn lze očekávat až do teploty 1000 °C. V oblasti teplot pod 700 °C změny v obsahu dusíku ve studované oceli nemají výraznější vliv na vzhled diagramů.

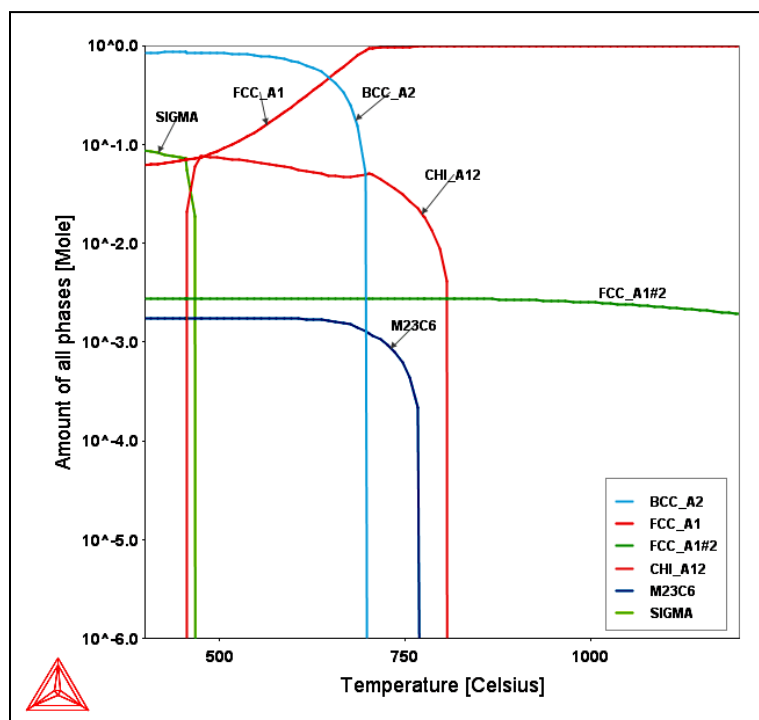
#### **Příklad 1.4: Predikce rovnovážného stavu supermartenzitické oceli a validace výsledků**

Software ThermoCalc je možné využít k predikci fázového složení multisložkových slitin. Tepelné zpracování supermartenzitické oceli typu 13Cr6Ni2,5MoTi na jakost obvykle spočívá v kombinaci kalení a interkritického žhání. Teplota  $A_{c1}$  je u této oceli výrazně snížena v důsledku přítomnosti velkého množství niklu.

Chemické složení studované oceli je uvedeno v tab. 1.2. Vzhledem k vysokému obsahu legujících prvků lze očekávat, že během tepelného zpracování může v daném typu oceli precipitovat řada intersticiálních i intermetalických fází. Modelování termodynamicky rovnovážného stavu studované oceli v teplotním intervalu 400 až 1200 °C bylo provedeno pomocí software ThermoCalc s využitím databáze TCFE 7. Typy a molární zlomky rovnovážných fází v dané oceli v závislosti na teplotě jsou uvedeny na obr. 1.11.

**Tabulka 1.2** Chemické složení studované tavby supermartenzitické oceli 13Cr6Ni2,5Mo, hm.%

| C    | Mn   | Si   | P     | S     | Cu   | Ni   | Cr    | Mo   | V    | Ti   |
|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|
| 0,02 | 0,57 | 0,31 | 0,027 | 0,002 | 0,12 | 6,15 | 13,20 | 2,28 | 0,03 | 0,10 |



**Obr. 1.11** Závislost podílu jednotlivých rovnovážných fází v oceli 13Cr6Ni2,5MoTi na teplotě, data-báze TCFE 7, FCC\_A1: austenit, BCC\_A2: ferit, FCC\_A1#2: MX fáze.

Výsledky termodynamického modelování byly použity k predikci strukturního stavu studované oceli po následujícím režimu tepelného zpracování:

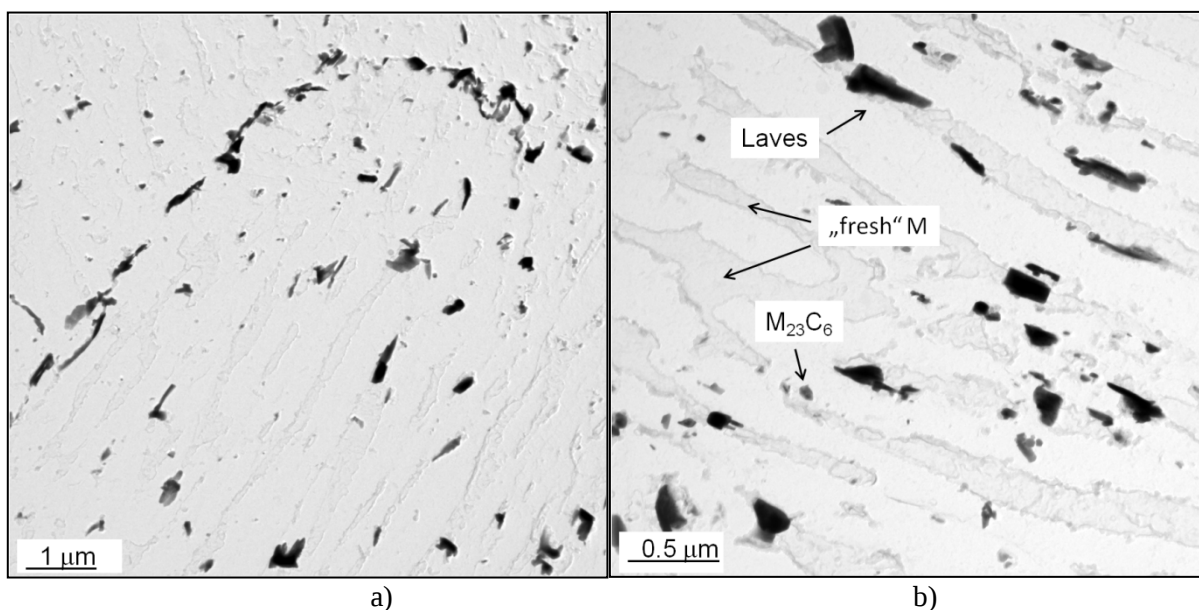
970 °C/ 1 hod./ vzduch + 690 °C/ 6 hod./ vzduch.

Z obr. 1.11 je zřejmé, že žihání martenzitu na teplotě 690 °C by mělo být doprovázeno tvorbou reverzního austenitu a precipitačními procesy. Kromě malého množství karbidických fází typu MX a  $M_{23}C_6$  je při teplotě 690 °C predikována jako stabilní i intermetalická  $\chi$  fáze.

Pro potvrzení využitelnosti výsledků termodynamického modelování k predikci strukturního stavu legovaných ocelí po tepelném zpracování na jakost byla provedena strukturně fázová analýza vzorku studované oceli po výše uvedeném režimu tepelného zpracování. Interkritické žihání martenzitu na teplotě 690 °C bylo doprovázeno vznikem významného objemového podílu austenitu. Nicméně během následného ochlazování vzorku na pokojovou teplotu většina austenitických oblastí transformovala na „čerstvý“ martenzit. Podíl stabilního reverzního austenitu po žihání na teplotě 690 °C byl menší než 5 %. Tento jev samozřejmě termodynamické modelování nemůže predikovat. Kromě toho žihání na teplotě 690 °C bylo doprovázeno intenzivními precipitačními procesy. Distribuce částic precipitátu byla studována za použití extrakčních uhlíkových replik, obr. 1.12a a 1.12b. Fázová analýza minoritních fází byla provedena za použití elektronové difrakce. Precipitáty ve studované oceli byly identifikovány jako MX,  $M_{23}C_6$  a Lavesova fáze ( $Fe_2Mo$ ). Elektronové difraktogramy fází  $M_{23}C_6$  a Lavesovy fáze jsou uvedeny na obr. 1.13a a 1.13b. Chemické složení přítomných minoritních fází bylo stanoveno za použití rtg. spektrální mikroanalýzy, tab. 1.3.

**Tabulka 1.3** Chemické složení minoritních fází, hm. % (uhlík nebyl stanoven)

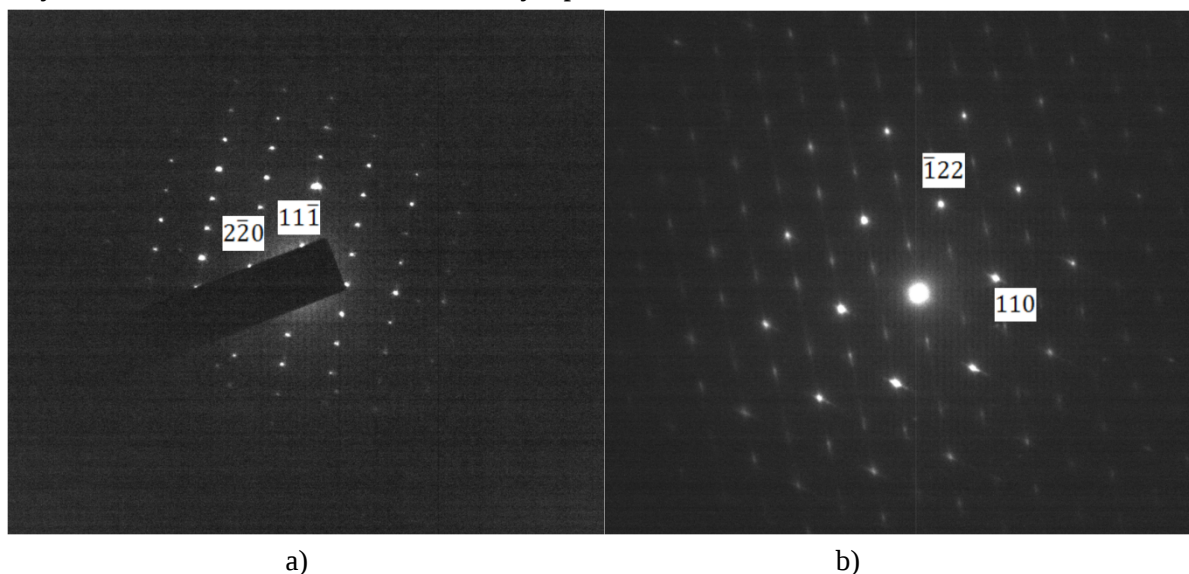
| Fáze        | Si            | Ti             | Cr             | Fe             | Ni            | Mo             |
|-------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|----------------|
| $M_{23}C_6$ | $0,4 \pm 0,2$ | -              | $56,5 \pm 0,9$ | $20,7 \pm 1,5$ | $1,4 \pm 0,3$ | $21,1 \pm 1,2$ |
| Laves       | $2,3 \pm 0,1$ | -              | $9,9 \pm 0,5$  | $32,2 \pm 0,9$ | $0,8 \pm 0,1$ | $54,6 \pm 1,1$ |
| MX          | -             | $55,9 \pm 6,4$ | $4,7 \pm 1,2$  | $0,9 \pm 0,6$  | -             | $38,4 \pm 6,9$ |



**Obr. 1.12** Precipitace ve vzorku po tepelném zpracování na jakost, a) sít'ové částic podél hranic zrn původního austenitu, b) precipitáty podél rozhraní „čerstvého“ martenzitu a „přežíhaného“ martenzitu

Objemové podíly částic MX a  $M_{23}C_6$  byly malé vzhledem k nízkému obsahu jak uhlíku, tak i dusíku. Většina částic precipitátu byla tvořena Lavesovou fází, která tvořila nejhrubší částice.

Intenzivní precipitace Lavesovy fáze je v rozporu s výsledky získanými pomocí ThermoCalc s využitím databáze TCFE7, kde tato fáze byla považována za metastabilní.



**Obr. 1.13** Bodové elektronové difraktogramy, a) fáze  $M_{23}C_6$ , osa zóny  $[112]$ , b) Lavesova fáze typu  $Fe_2Mo$ , osa zóny  $[\bar{2}23]$

Jako možné vysvětlení nesouladu mezi termodynamickými výpočty a experimentálními výsledky připadají v úvahu dvě možnosti:

- během krátkodobého žhání (6 hod.) na teplotě 690 °C nedošlo k ustavení rovnovážného strukturního stavu z kinetických důvodů,
- termodynamická data pro Lavesovu fázi v použité databázi nejsou dostatečně přesná.



## Úlohy k řešení

### Příklad 1.5

Při teplotě 1423 K je alotropická modifikace železa  $\gamma$  (FCC) stabilnější než alotropická modifikace  $\alpha$  (BCC) o hodnotu  $\Delta G = 71 \text{ J mol}^{-1}$ . Nicméně modifikace  $\alpha$  může být při této teplotě stabilizována v případě legování legováním železa 5 at.% křemíku. Vypočítejte jaké množství křemíku je požadováno, pokud slitina rovněž obsahuje 0,5 at.% niklu, který má rozdělovací koeficient mezi fázemi  $\gamma$  a  $\alpha$  1,3.

Řešení:

$$\sum x_j^\gamma - x_j^\alpha = (G_{Fe}^\gamma - G_{Fe}^\alpha) / RT = -\frac{71}{8,314} \cdot 1423 = -0,006.$$

V případě binárního systému Fe – Si:

$$-0,006 = x_{Si}^\gamma - x_{Si}^\alpha = x_{Si}^\alpha (K_{Si}^{\gamma/\alpha} - 1); \quad K_{Si}^{\gamma/\alpha} = 1 - 0,12 = 0,88.$$

V případě ternárního systému Fe – Si – Ni :

$$-0,006 = x_{Si}^\alpha (K_{Si}^{\gamma/\alpha} - 1) + x_{Ni}^\alpha (K_{Ni}^{\gamma/\alpha} - 1) = x_{Si}^\alpha (0,88 - 1) + 0,005 (1,3 - 1) = -0,12 x_{Si}^\alpha + 0,015;$$

$$x_{Si}^\alpha = \frac{0,0075}{0,12} = 0,0625.$$



## Shrnutí pojmů kapitoly

**Výpočetní termodynamika** – využívá software a konzistentní termodynamické databáze k získání realistických informací o rovnovážném stavu složek nebo fází v heterogenním systému, příp. o kinetice fázových transformací nebo chemických reakcí.

**Calphad** – semiempirická metoda výpočtu fázových rovnováh s využitím konzistentních termodynamických databází. Na základě ověřených experimentálních dat pro unární, binární a ternární soustavy je možné věrohodně predikovat stabilní fáze a jejich termodynamické vlastnosti v multisložkových systémech a rovněž metastabilní stavy v průběhu fázových transformací.

**ThermoCalc** – je software pro všechny typy výpočtů termodynamických vlastností, rovnovážných a částečně rovnovážných stavů, chemické hnací síly procesů a pro výpočty stabilních a metastabilních fázových diagramů a diagramů vlastností multikomponentních systémů.

**Graphical Mode** – režim práce ThermoCalcu. Uživatel prostřednictvím odpovědí na jednoduché otázky generované pro danou aplikaci definuje studovaný systém a výsledky automaticky provedených výpočtů jsou znázorněny graficky.

**Console Mode** – režim práce ThermoCalcu. Uživatel při řešení zadaného problému vytváří pomocí definovaných příkazů \*.log soubory. Tyto soubory mohou být průběžně modifikovány a uloženy jako makra pro opakované výpočty (\*.tcm).

**Gibbsova volná energie** – termodynamická funkce, která v uzavřené soustavě při konstantním tlaku a teplotě determinuje stabilitu soustavy. Rovnovážnému stavu odpovídá minimální hodnota této termodynamické funkce.

**Submřížkový model** – v elementárních buňkách multisložkových fází mohou být různé polohy obsazovány různými typy složek. Soubor krystalograficky ekvivalentních poloh se ve výpočtové termodynamice označuje jako „submřížka“.

**„Assessment“ termodynamických dat** - kritická analýza experimentálních dat následovaná počítačovým optimalizačním procesem umožňuje redukci experimentálních dat do malého počtu parametrů modelu za použití rigidních pravidel výpočtové termodynamiky.

**Termodynamická databáze** – zahrnuje kriticky ověřená experimentální data pro unární, binární a ternární soustavy, modely pro vyjádření funkcí Gibbsovy energie pro každou fázi.

**Fázové diagramy** - představují grafické znázornění stavu systému v termodynamické rovnováze v závislosti na vybraných stavových proměnných.

**Diagramy vlastností** - grafické znázornění změn závislé proměnné (vlastnosti) na zvolené nezávislé proměnné (stavové funkci), např. graf entalpie – teplota.



### Otázky k probranému učivu

1. Co se rozumí globální minimalizací Gibbsovy energie?
2. Jak se provádí „assessment“ termodynamických dat?
3. Popište obecný postup při výpočtu fázového diagramu za použití Console Mode.
4. Co je to SGTE?
5. Jak je definován rovnovážný stav v uzavřené soustavě?
6. Co je to monovariantní rovnováha?
7. Výsledky jakých experimentálních metod jsou žádoucí při popisu termochemických vlastností soustavy?
8. Kdy se používá příspěvek chemického uspořádání při výpočtu Gibbsovy energie?
9. Jaká data obsahují termodynamické databáze?
10. Jaké mohou být příčiny odchylek od rovnovážného stavu soustavy?

## 2. SPECIÁLNÍ MODULY V SOFTWARE THERMOCALC



**Čas ke studiu:** 3 hodiny



**Cíl:** Po prostudování této kapitoly budete umět:

- popsat speciální moduly v software ThermoCalc,
- vysvětlit princip výpočtu nerovnovážného tuhnutí za použití Sheil – Gulliverova modelu,
- vysvětlit úpravu klasického Sheil – Gulliverova modelu, která umožňuje zahrnout do výpočtů difuzi intersticiálních prvků v tuhé fázi (para-rovnovážný stav),
- definovat možnosti využití Pourbaix modulu k predikci korozního chování kovů a jejich slitin ve vodném prostředí,
- popsat využití Pourbaix modulu pro studium koroze kovů a jejich slitin za zvýšených teplot.



### VÝKLAD

Kromě základních modulů, TCC software dále obsahuje několik speciálních modulů pro specifické výpočty a simulace:

- BIN - pro výpočty binárních fázových diagramů,
- TERN – pro výpočty ternárních fázových diagramů,
- POT – pro výpočty potenciálových diagramů,
- POURBAIX – pro výpočty Pourbaixových diagramů a diagramů vlastností,
- SCHEIL – pro simulace solidifikace s využitím Sheil – Gulliverova modelu,
- REACTOR – pro simulace reakcí ve stacionárním stavu.

Tyto speciální moduly jsou navrženy tak, aby uživatelé nemuseli přímo využívat základní moduly (s výjimkou modulu REACTOR). Systém (software/databáze) na základě odpovědí na jednoduché otázky automaticky provádí výpočty a simulace, získané výsledky zobrazuje ve formě grafických výstupů.

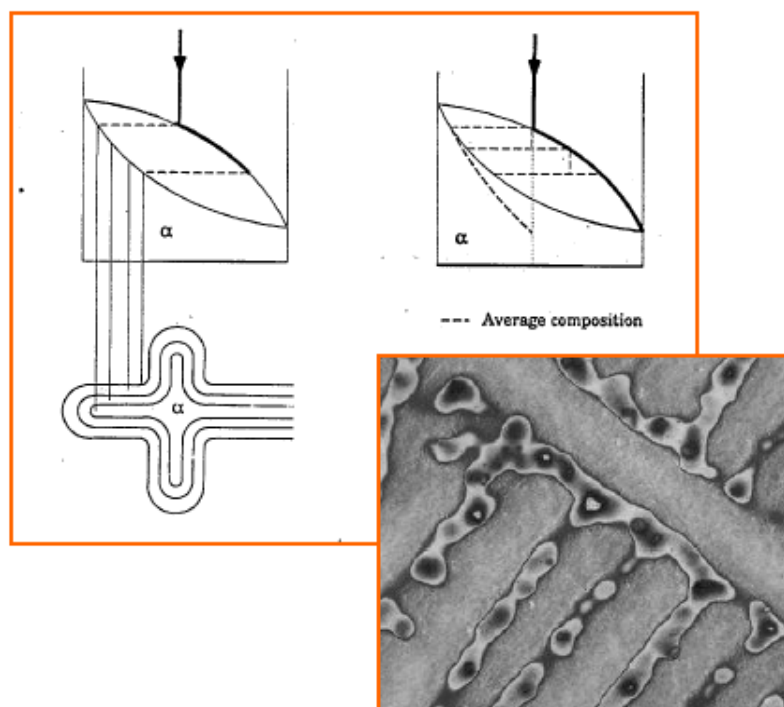
S aplikacemi některých z těchto modulů se seznámíte na cvičeních. V rámci této učební opory bude pozornost věnována pouze dvěma modulům, které jsou věnovány velmi důležitým procesům v oblasti výroby materiálů (solidifikace) a interakce materiálů s vnějším prostředím (koroze).

### 2.1 Solidifikace

Tuhnutí multisložkových ocelí nebo slitin často zahrnuje různé typy nerovnovážných nebo částečně rovnovážných interakcí, lineárních nebo nelineárních dynamických procesů a náhodných fluktuací v systému. Zahrnout všechny důležité jevy (transport hmoty a energie, přenos momentů) do modelů solidifikace by bylo extrémně komplikované, a proto jsou vždy nutné různé aproximace a zjednodušení.

Na obr. 2.1 je ilustrován Sheil – Gulliverův model solidifikace, který předpokládá, že difuze probíhá snadno v tekuté fázi, ale v pevné fázi difuzní procesy neprobíhají. Během každého kroku tuhnutí se předpokládá dosažení lokální rovnováhy na rozhraní tekutá/tuhá fáze, kde složení tekuté a tuhé fáze je

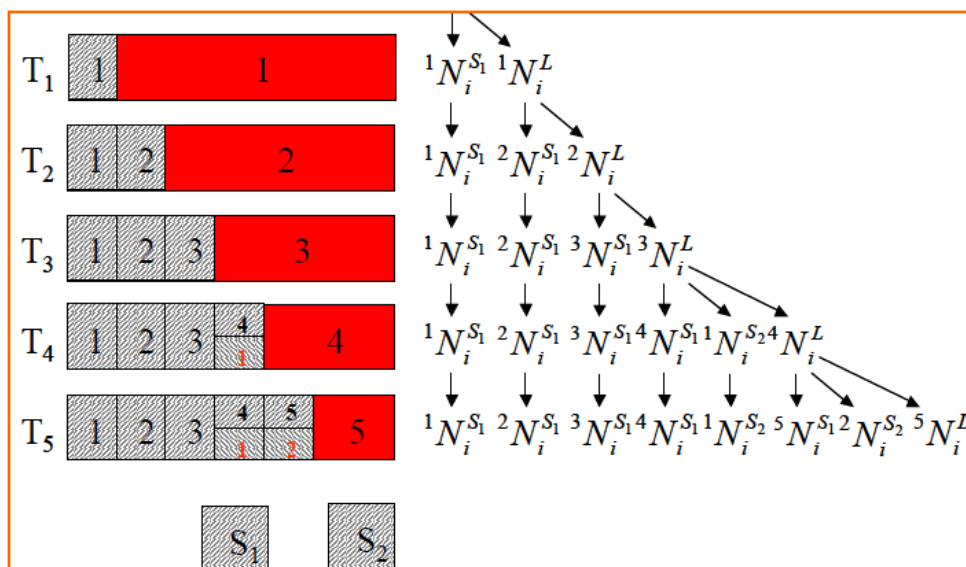
dáno fázovým diagramem systému. V pevné fázi v průběhu tuhnutí vzniká gradient chemického složení, zatímco složení tekuté fáze je vždy homogenní.



**Obr. 2.1** Schéma Scheil – Gulliverova modelu nerovnovážného tuhnutí slitin: v pevné fázi existuje gradient chemického složení (vrstevnice v krystalu představují izokoncentrační čáry), křivka charakterizující průměrné složení pevné fáze (přerušovaná čára v binárním diagramu) se odchyluje od rovnovážné křivky solidu.

Scheilův modul v software ThermoCalc je založen na Scheil – Gulliverově modelu [3]. Tento modul může být aplikován na jakýkoliv multisložkový systém. Simulace tuhnutí je prováděna krok za krokem. Po každém kroku je nové složení tekuté fáze použito jako „lokální celkové“ složení při následujícím kroku. Obecný postup Scheil – Gulliverovy simulace může být stručně popsán následovně, obr. 2.2:

1. začátek procesu solidifikace v systému, který se nachází na křivce likvidu při teplotě  $T_1$  a celkovém složení  $x_1$ ,
2. teplota je snížena na hodnotu  $T_2$  a je vypočtena rovnováha. To vede ke vzniku určitého množství pevné fáze a nové složení tekuté fáze je  $x_2$ . Při této teplotě bude systém s celkovým složením  $x_2$  zcela v tekutém stavu.
3. celkové složení je nastaveno na hodnotu  $x_2$ . To znamená, že program „zapomene“ na podíl pevné fáze vytvořený v předchozím kroku, a složení pevné fáze zůstane stejné jako v okamžiku vzniku (v předchozím kroku).
4. simulace pokračuje od kroku 2) a opakuje se do té doby, než je nalezena nejnižší teplota, při které může existovat tavenina (buď veškerá tekutá fáze vymizí nebo jistý podíl taveniny zůstane v systému zachován).



**Obr. 2.2** Schéma tradičního Scheil-Gulliverova modelu pro simulaci procesu solidifikace

Během simulace mohou z tekuté fáze současně vznikat dvě nebo více pevných fází. Jestliže se například jedná o eutektickou reakci, v každém kroku se budou tvořit dvě pevné fáze a složení tekuté fáze se bude postupně měnit směrem k eutektickému bodu.

Scheilův modul byl vyvinut pro účely provádění Scheil – Gulliverovy simulace a generování různých diagramů vlastností během procesu solidifikace slitin. Modul je uživatelsky jednoduchý, uživatel musí zadat název databáze, hlavní prvek, legující prvky a jejich množství. Modul vypočte přesný bod likvidu, začne simulační proceduru (proměnná je teplota) a výsledkem je graf teplota versus podíl pevné fáze. Poté může uživatel zvolit jiné proměnné a zobrazit je v grafické formě, např. vývoj latentního tepla v závislosti na teplotě.

Scheilův modul nabízí uživatelům možnost definovat jeden nebo několik difundujících intersticiálních prvků, jejichž difuze v již utužených fázích může být zahrnuta do Scheil – Gulliverovy simulace. Za použití tzv. rozšířeného Scheilova modulu může být solidifikační proces simulován buď za použití klasického Scheil – Gulliverova modelu, který ignoruje difuzní jevy v pevné fázi nebo modifikovaného modelu, který umožňuje rovnovážnou difuzi intersticiálních prvků v tuhých fázích (chemický potenciál intersticiálních prvků v tekuté i tuhých fázích je stejný). Tato úprava klasického modelu je velmi důležitá pro oceli, poněvadž intersticiální prvky difundují velmi snadno a klasický Scheil – Gulliverův model nebyl při simulacích příliš úspěšný. Kromě toho, pro oceli s primárním  $\delta$  - feritem, je v rozšířeném modulu možné uvažovat během solidifikačního procesu fázovou transformaci BCC  $\rightarrow$  FCC. Tato transformace změní chemické potenciály intersticiálních prvků, což ovlivní jejich difuzivitu v tuhých fázích. To může více či méně simulovat vliv peritektické reakce.

## 2.2 Pourbaixovy diagramy

Korozní chování různých kovů v daném prostředí o definovaném pH se liší. Tímto jevem se zabýval **Marcel Pourbaix**, který dal také vzniknout diagramům  $E$  - pH (diagramy závislosti potenciálu na pH). Na jeho počest byly tyto diagramy nazvány Pourbaixovy diagramy (čteme Purbého diagramy). Tyto diagramy zachycují chování jak kovů, tak slitin v prostředí o různé koncentraci vodíkových kationtů a v závislosti na elektrochemickém potenciálu, který v prvním přiblížení udává charakter prostředí (kladný potenciál značí redukční prostředí a oxidační prostředí vykazuje záporný potenciál). V závislosti na korozním chování daného kovu (slitiny) definujeme tři základní korozní stavy: oblast **imunity**, **pasivity** a **aktivity** (aktivní koroze) [4].

Nachází-li se kov v oblasti **imunity**, nedochází ke vzniku iontů kovu a ten tak zůstává v základním stavu (oxidační číslo kovu se nemění). To znamená, že kov je v tomto systému z hlediska koroze ter-

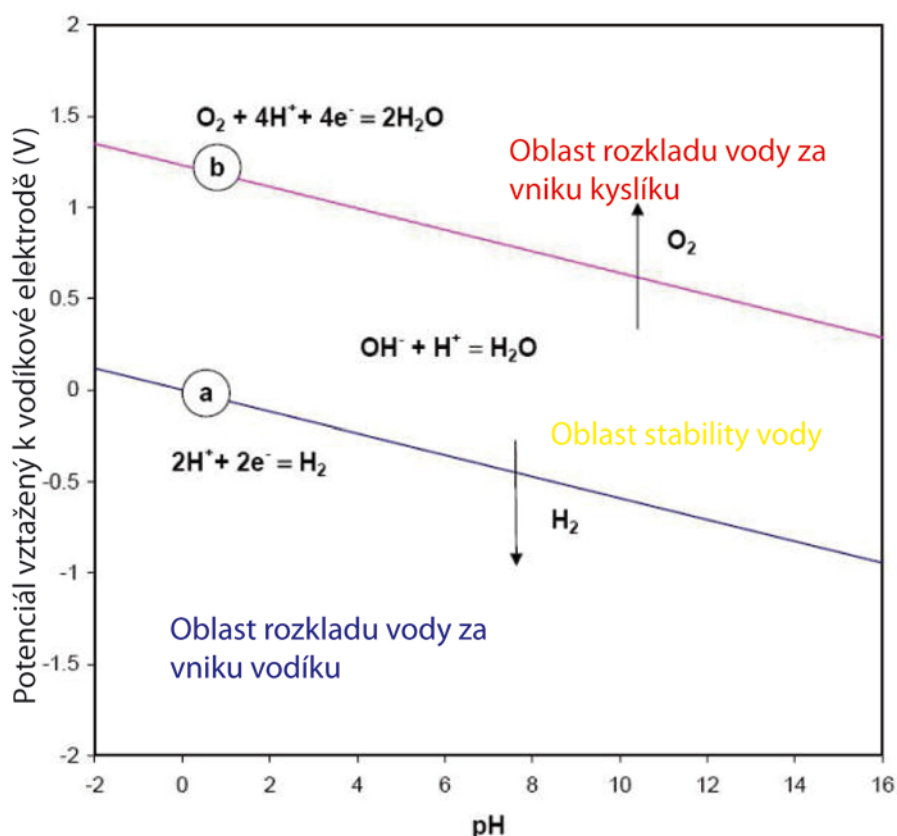
modynamicky stabilní a změna jeho oxidačního čísla nevede ke snížení volné Gibbsovy energie celého systému.

Oblast aktivity neboli **aktivní koroze** je popisována jako pravý opak imunity, tzn., že tento děj je samovolný a dochází při něm ke snižování volné Gibbsovy energie systému. Aktivní stav je spojený s oxidací atomů kovu, tj. se zvyšováním jeho oxidačního čísla. Vznikající korozní produkty jsou v prostředí dobře rozpustné a nedochází ke vzniku kompaktní vrstvy korozních produktů na exponovaném povrchu.

V oblasti **pasivity** také dochází ke koroznímu napadení kovu, ale samotná rychlost koroze je zpravidla velmi nízká. Rychlost koroze je zde zpravidla řízena charakterem tzv. pasivní vrstvy na volném povrchu kovu, který je v přímém styku s okolním prostředím. Tato vrstva bývá nejčastěji tvořena velice špatně rozpustnými látkami (oxidy, hydroxidy, komplexy,...), které svou přítomností brání dalšímu koroznímu napadání samotného kovu. Tento jev se nazývá bariérový efekt pasivní vrstvy. Mimo to bývá pasivní vrstva do jisté míry také dielektrická a brání tak průchodu nosičů elektrického náboje.

I když diagramy zachycují různé stavy kovu v závislosti na parametrech prostředí, nevypovídají nic o rychlosti koroze. Ta musí být ověřena experimentálně a následně mohou být jednotlivé oblasti v diagramu vyznačeny.

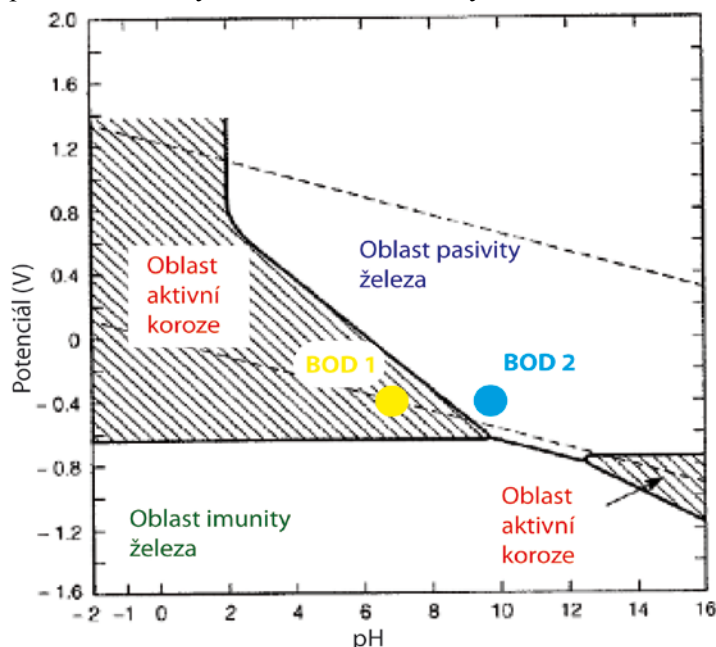
Pourbaixovy diagramy jsou sestavovány vždy pro kov (slitinu) umístěný do vodného prostředí. Voda však není v celém rozsahu prostředí stabilní a dochází k jejímu rozkladu. Samotný diagram je tedy rozdělen do tří základních částí, tj. do oblasti stability vody („prostřední“ pás), oblasti vývinu vodíku (pás pod oblastí stability vody) a oblasti vývinu kyslíku (pás nad oblastí stability vody). Chování vody v závislosti na potenciálu a aciditě/bazicitě prostředí je zachyceno na obr. 2.3.



**Obr. 2.3** Chování vody v závislosti na koncentraci  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů a potenciálu

Pourbaixovy diagramy nacházejí základní využití v oblasti korozního modelování a protikorozní ochrany, kde jsou používány k simulaci korozního chování daných kovů v konkrétním korozním prostředí. Dále také mohou sloužit k posouzení vhodnosti využití některých typů protikorozních úprav a možnosti jejich kombinace za účelem minimalizace dopadu korozního napadení na vlastnosti sledova-

ných materiálů. Pokud jsou tyto diagramy správně využívány, tkví jejich přínos také v možnosti zachování technologických vlastností sledovaných materiálů, což se pozitivně promítá také do finanční stránky provozu komponent z těchto materiálů vyrobených. Nejsnadnějším a také nejčastěji využívaným krokem v návaznosti na Pourbaixovy diagramy je úprava pH prostředí, ve kterém jsou komponenty z daných materiálů provozovány. Díky této jednoduché úpravě je možné snížit rychlost koroze až o několik řádů a prodloužit tak výrazně životnost některých součástí.

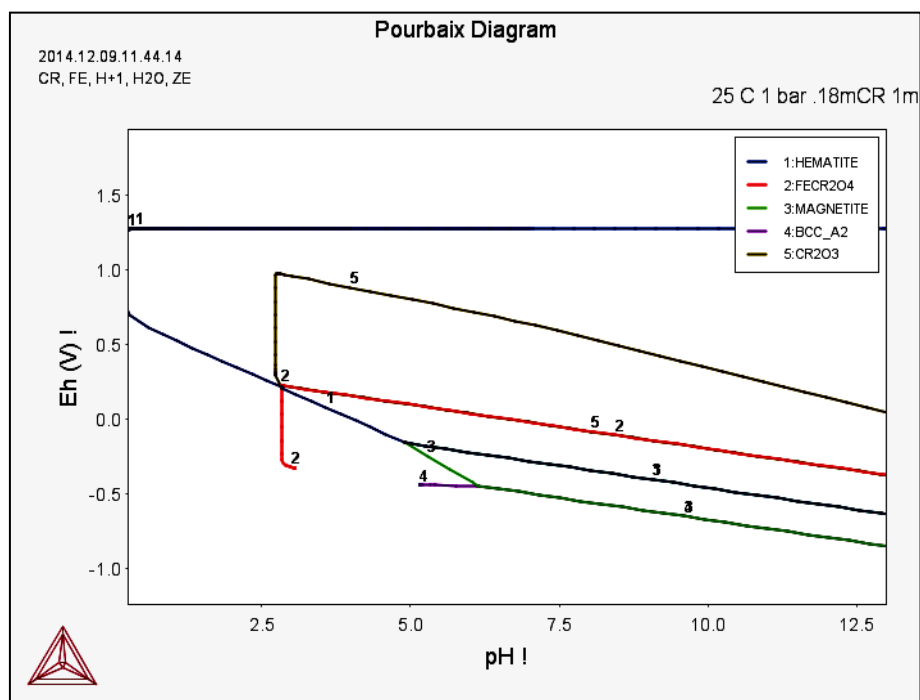


**Obr. 2.4** Pourbaixův diagram pro čisté železo

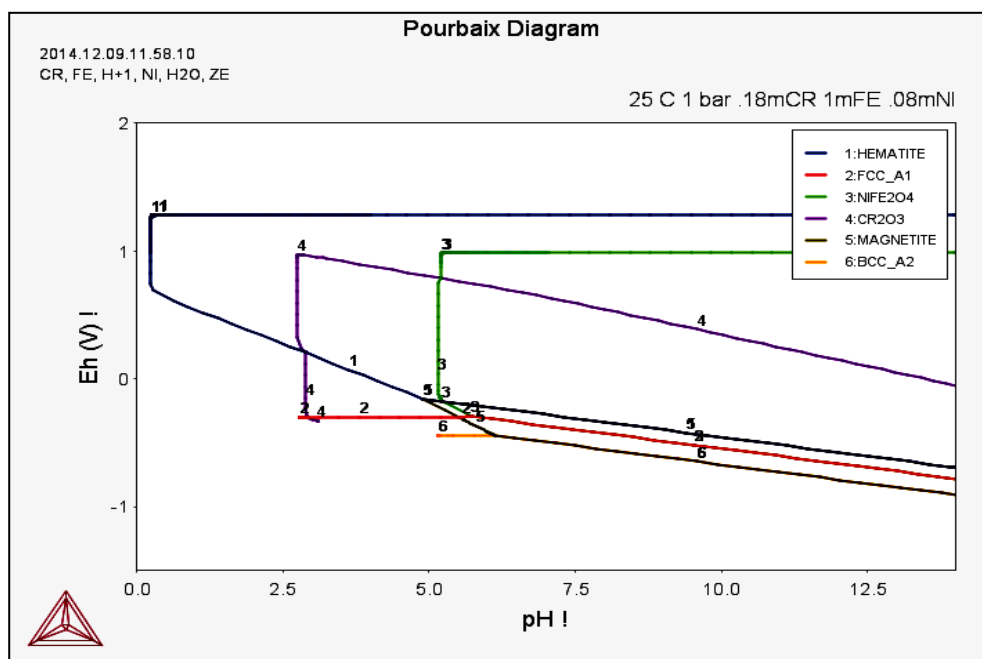
Z obr. 2.4, na kterém je dokumentován Pourbaixův diagram pro čisté železo, je patrné, že pouhou změnou pH prostředí je možné převést železo ze stavu aktivní koroze do stavu s pasivním povrchem. Důsledkem toho je snížení korozní rychlosti až o několik řádů.

Samotné Pourbaixovy diagramy jsou standardně sestavovány pro směs 1 kg vody a 1 molu kovu (slitiny) za pokojové teploty (25 °C) a tlaku 101325 Pa. Takové diagramy pro běžné kovy a slitiny je možné najít v tabulkách. Pourbaixovy diagramy pro vícesložkové slitiny, stejně jako pro specifické podmínky je však třeba namodelovat. Mezi programy, které takovéto modelování umožňují, patří také ThermoCalc, resp. jeho modul „Pourbaix diagram“. V tom je možné si nastavit jak stavové podmínky soustavy (teplota, tlak), tak i látky a plyny, které jsou ve vodě rozpuštěny. Dále je možné nastavit molární množství kovů (ale i nekovů), které tvoří výslednou směs, pro kterou je Pourbaixův diagram sestavován. V praxi to znamená, že na základě zadaných parametrů je možné simulovat průběh některých korozních zkoušek. Pro ilustraci uveďme např. korozní zkoušku lineární polarizace, při které je cílem zjištění korozního potenciálu, resp. potenciálu průrazu pasivní vrstvy korozně odolných materiálů. Známe-li stavové podmínky prostředí, složení zkušební roztoku a také další parametry zkoušky (sycení roztoku plynem, objem zkoušeného vzorku,...) jsme schopni tyto vlastnosti do programu zadat a tím definovat základní parametry zkoušky. Po definování chemického složení zkoušeného vzorku je program ThermoCalc schopný vypočítat oblasti výskytu jednotlivých korozních produktů (fází) na povrchu vzorku. Výsledný diagram je tím složitější, čím složitější je chemické složení studovaného systému. V některých případech je nutné z výpočtů vyjmout některé fáze, které nejsou významné a také fáze, o kterých s jistotou víme, že se v dané situaci nebudou vyskytovat.

V návaznosti na praktickou zkoušku lineární polarizace jsme schopni říci, jaké složení mají korozní produkty (fáze) vznikající na povrchu vzorku při daném potenciálu a při porovnání s hodnotami korozního proudu při daném potenciálu jsme schopni odhadnout, zda má fáze na povrchu vzorku spíše pasivní charakter, nebo jestli se již jedná o aktivní korozi materiálu za vzniku ve vodě rozpustných korozních produktů (fází).



**Obr. 2.5** Pourbaixův diagram pro ocel s obsahem 18 hm.% Cr



**Obr. 2.6** Pourbaixův diagram pro austenitickou ocel 18Cr10Ni

Obr. 2.5 a 2.6 znázorňují Pourbaixovy diagramy pro různé typy ocelí s rozdílnou krystalovou mříží. Ocel obsahující 18 % Cr má BCC mřížku, zatímco ocel s obsahy 18 % Cr a 10 % Ni je ocel austenitická, tj. s FCC mříží. Hematit je označení pro složený oxid železnato-železitý ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a magnetit je označení pro oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Výstupem z ThermoCalcu je diagram, který určuje podmínky výskytu jednotlivých fází. Rozhodnutí, zda jsou fáze pasivního charakteru nebo jestli se jedná o produkty aktivní koroze, je třeba ověřit buď z literatury, nebo experimentálně. V návaznosti na tato zjištění je možné do diagramu zakreslit oblast pasivity, příp. oblast aktivní koroze.

Další použití nachází ThermoCalc v oblasti **koroze za zvýšených teplot**. Pro tento typ koroze je charakteristické, že probíhá bez přítomnosti elektrolytu a dochází k ní v důsledku přímého působení korozní atmosféry na povrch materiálu. Samotným principem koroze za zvýšených teplot je interakce povrchových vrstev kovu a okolní atmosféry za vzniku korozních produktů. Nejčastějšími korozními produkty jsou oxidy různého typu (v závislosti na teplotě, při které koroze probíhá). Hnacím mechanismem je snížení celkové Gibbsovy volné energie soustavy přechodem čistého kovu do formy složitějších sloučenin (nejčastěji oxidů), které jsou termodynamicky stabilnější.

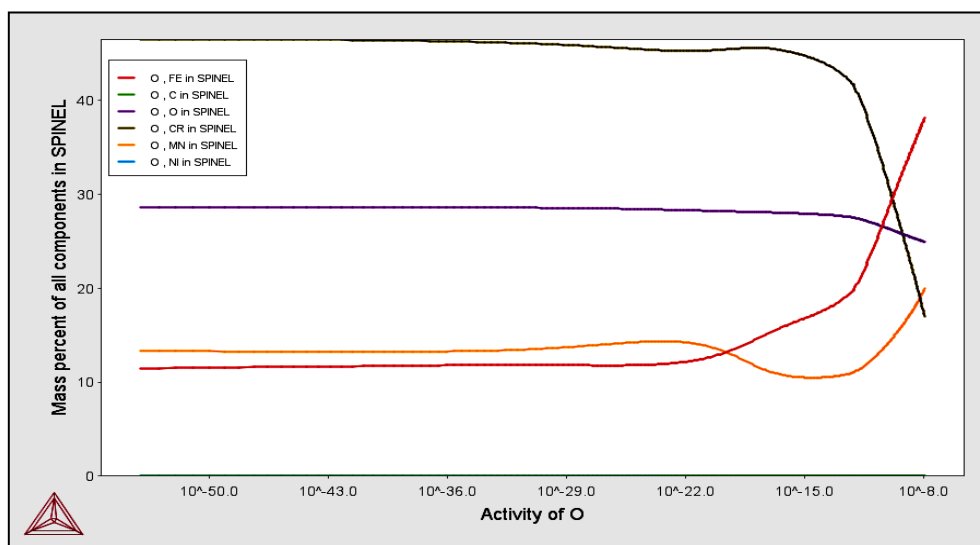
Podle teploty rozdělujeme tuto oblast dále na nízkoteplotní a vysokoteplotní oxidaci. Nízkoteplotní koroze (oxidace) probíhá do teploty cca 300 °C, nad touto teplotou se již jedná o vysokoteplotní korozi (oxidaci). Základním rozdílem mezi oběma typy oxidace je fakt, že v případě nízkoteplotní oxidace jsou v důsledku nízké teploty téměř úplně potlačeny jevy spojené s možnou difuzí oxidačního prostředí do objemu tuhé fáze, naopak u vysokoteplotní oxidace je tato difuze již umožněna. Tento druh koroze souvisí také s adsorpcí molekul atmosféry na povrchu materiálu a jejich následnou reakcí.

Pro nízkoteplotní korozi je charakteristický minimální úbytek kovu na exponovaném povrchu, avšak dochází ke značnému ovlivnění vlastností povrchu. Tloušťka oxidické vrstvy je v tomto případě v rozmezí několika mikrometrů a samotná rychlost oxidace klesá exponenciálně s tloušťkou této vrstvy (není zde realizována difuze atomů přes oxidickou vrstvu v důsledku nízké teploty).

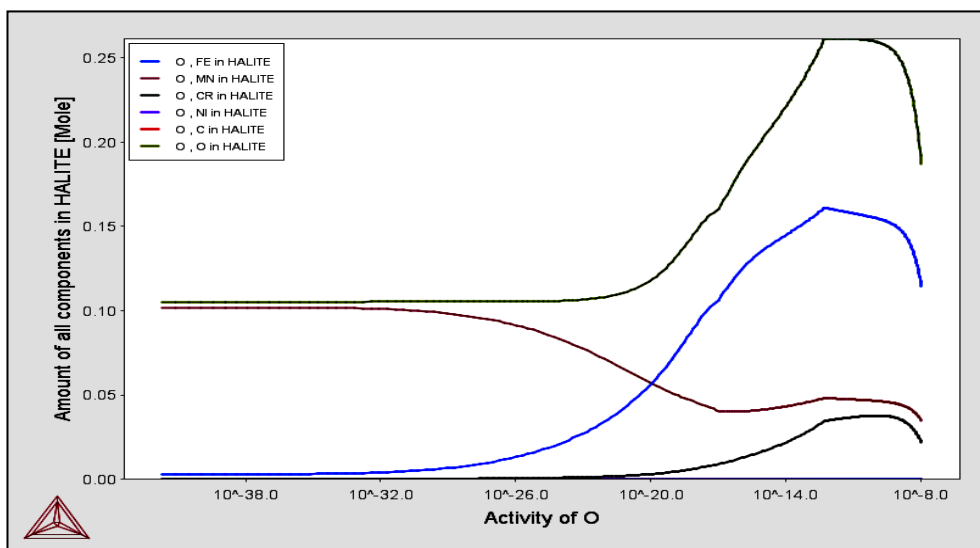
S nízkoteplotní korozi se setkáváme téměř všude - probíhá totiž i při pokojové teplotě. V důsledku toho je možné pozorovat děje související se vznikem pasivní vrstvy na ušlechtilých materiálech. U vysokoteplotní oxidace je již umožněn značný difuzní tok atomů v tuhé fázi, s čím souvisí i mnohem větší tloušťka oxidické vrstvy. S touto oxidací se v praxi setkáváme velice často, například v případě tváření, kdy při ohřevu materiálů na požadovanou teplotu dochází ke vzniku produktů vysokoteplotní koroze ve formě okují, což nazýváme tzv. opalem materiálu.

Při korozi za zvýšených teplot má vznikající korozní vrstva v různých místech různé chemické složení. Obecně se dá říci, že část vrstvy v těsné blízkosti povrchu podkladního materiálu bude tvořena převážně korozními produkty výrazně bohatými na ionty kovu, naopak část vrstvy nacházející se v těsné blízkosti korozní atmosféry bude bohatá atomy, přítomnými v korozní atmosféře.

Konkrétní využití nachází ThermoCalc při simulaci rovnovážného chemického složení oxidické vrstvy v závislosti na parciálním tlaku jednotlivých složek korozního prostředí. Díky tomu jsme schopni říci, o jaké prvky se materiál pod oxidickou vrstvou ochudil a jak se v důsledku toho změnila vlastnosti materiálu. Na obr. 2.7 a 2.8 je znázorněno zastoupení prvků v komplexních oxidech typu spinel  $[\text{Me}(1)\text{Me}(2)]_2\text{Me}(3)\text{O}_4$ , resp. halit (oxid typu  $\text{MeO}$ ), které mohou být součástí okují vznikajících při vysokoteplotní korozi oceli  $\text{Fe18Mn10CrNi}$ , v závislosti na aktivitě kyslíku v okolní atmosféře.



**Obr. 2.7** Zastoupení prvků v oxidické vrstvě s mřížkou spinelu v závislosti na aktivitě kyslíku v atmosféře, ocel  $\text{Fe18Mn10CrNi}$



Obr. 2.8 Zastoupení prvků v oxidické vrstvě s mřížkou halitu v závislosti na aktivitě kyslíku v atmosféře, ocel Fe18Mn10CrNi



## Shrnutí pojmů kapitoly

**Sheil – Gulliverův model tuhnutí** – model solidifikace, který předpokládá dokonalé míšení atomů v tavenině a žádnou difuzi v pevné fázi.

**Modifikovaný Sheil – Gulliverův model** – umožňuje rovnovážnou difuzi intersticiálních atomů v tuhé fázi (chemické potenciály těchto prvků v rozhraní mezi tekutou a tuhou fází jsou stejné).

**Pourbaixův diagram** - charakterizuje chování jak kovů, tak slitin v prostředí o různé koncentraci vodíkových kationtů a v závislosti na elektrochemickém potenciálu, který v prvním přiblížení udává charakter prostředí.



## Otázky k probranému učivu

1. Popište rozdíly mezi rovnovážným tuhnutím a modelem nerovnovážného tuhnutí, kdy nedochází k difuzi v pevné fázi, ale míšení atomů v tekuté fázi je dokonalé.
2. Vysvětlete termín para-rovnovážný stav.
3. Popište výpočet nerovnovážné solidifikace pomocí klasického Sheil – Gulliverova modelu.
4. K čemu slouží Pourbaixovy diagramy?
5. Definujte tři základní korozní stavy kovů a jejich slitin.
6. Jaké informace lze získat pomocí ThermoCalcu při studiu koroze za zvýšených teplot?



## Řešené příklady

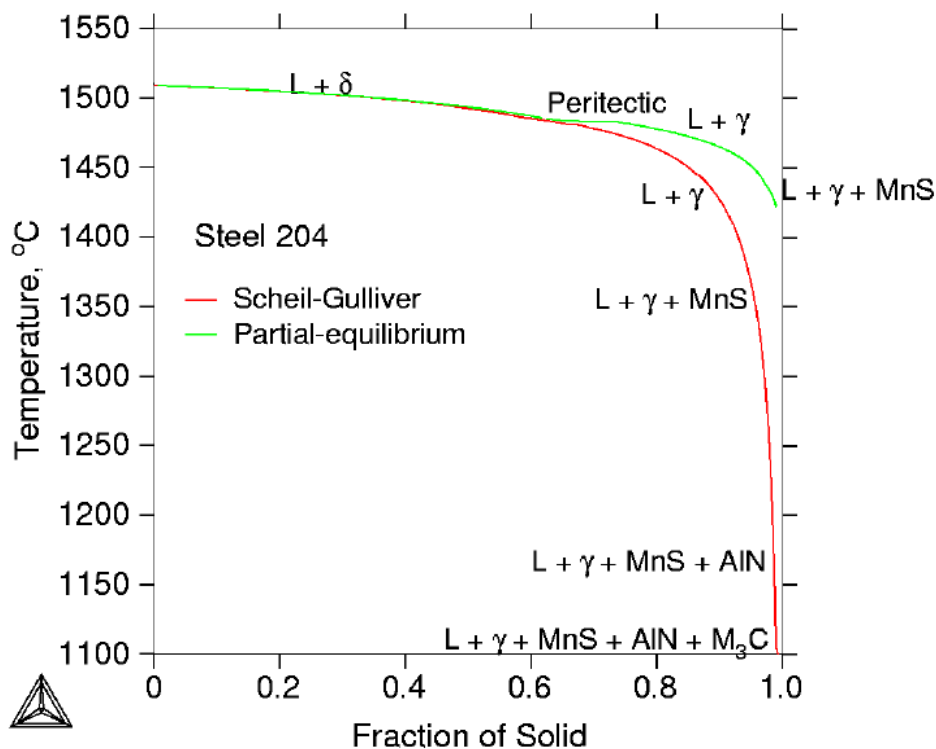
### Příklad 2.1: Simulace procesu solidifikace

Proveďte simulaci procesu tuhnutí oceli o složení uvedeném v tab. 2.1 pomocí rozšířeného Scheilova modulu. Simulaci proveďte s využitím klasického Scheil – Gulliverova modelu i pomocí modelu umožňujícího difuzi intersticiálních prvků v pevné fázi (částečná rovnováha).

**Tabulka 2.1** Chemické složení studované oceli, hm. %

| C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cr   | Ni   | Mo   | Cu   | Al    | N     |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|
| 0,19 | 0,40 | 1,42 | 0,012 | 0,007 | 0,07 | 0,13 | 0,02 | 0,08 | 0,006 | 0,005 |

Na obr. 2.9 jsou uvedeny výsledky výpočtů podílu tuhé fáze v závislosti na teplotě pro oba modely. V oblasti peritektické reakce lze pozorovat výrazné rozdíly v průběhu solidifikačního procesu.



**Obr. 2.9** Závislost podílu tuhých fází na teplotě v průběhu tuhnutí oceli o složení blízkém peritektickému složení (tab. 2.1)

### 3. SIMULACE ZA POUŽITÍ NUMERICKÝCH MODELŮ



**Čas ke studiu:** 3 hodiny



**Cíl:** Po prostudování této kapitoly budete umět:

- popsat princip numerických simulací pomocí metody konečných prvků,
- definovat základní kroky numerických výpočtů,
- vysvětlit jaké materiálové databáze jsou nezbytné pro aplikaci numerických výpočtů na konkrétním materiálu,
- popsat základní výstupy software Sysweld při simulacích procesu svařování.



#### VÝKLAD

#### 3.1 Numerické simulace - software SYSWELD

V současné době dochází k razantnímu rozvoji simulačních prostředků na bázi metody konečných prvků (MKP) [5]. Numerické simulace zasahují do celé škály výrobních technologických procesů od tváření, přes slévání, tepelné zpracování až ke svařování. Tento typ simulací umožňuje rychle a věrně namodelovat mnoho variant řešení výroby dané součásti a následně vybrat tu variantu výroby, která bude optimální. Numerická simulace je ve většině případů výrazně levnější než reálné zkoušky a experimenty prováděné na daném výrobním prototypu. Cílem numerické simulace je omezit počet skutečných prototypů, dále pak snížit počet neshod ve výrobě, čímž rovněž dojde ke snížení nákladů na opravu zmetků.

Základem numerických simulací svařování a tepelného zpracování je zjednodušeně řečeno řešení (ne)homogenní parciální diferenciální rovnice vedení tepla na konečně prvkovém modelu analyzované součásti. Z vypočteného teplotního pole se následně realizují další sekundární výpočty, především výpočty strukturního složení, tvrdosti a napětově deformačního stavu. Proto lze numerický výpočet rozdělit na:

1. **teplotní výpočet** - výpočet teplotního pole a pomocí ARA diagramu daného materiálu predikovat strukturní složení,
2. **výpočet tvrdosti** - je realizován výpočet tvrdosti HV na základě strukturního složení,
3. **mechanický výpočet** - především zahrnuje výpočet absolutních a relativních deformací, ze kterého následně vychází výpočet vnitřních napětí.

Značnou výhodou numerického řešení oproti klasickému řešení diferenciální rovnice vedení tepla je, že každému 3D elementu konečně prvkového modelu jsou v daném výpočtovém kroku v závislosti na teplotě přiřazeny termo-mechanické vlastnosti (prakticky jde o teplotní závislosti vlastností pro všechny strukturní fáze, např. hustota:  $\rho = f(T)$ , koeficient tepelné vodivosti:  $\lambda = f(T)$ , specifická tepelná vodivost:  $c = f(T)$ , Youngův modul:  $E = f(T)$ , Poissonovo číslo:  $\mu = f(T)$ , mez kluzu:  $Y = f(T)$ , atd.). Stanovení všech těchto potřebných teplotních závislostí pro každou možnou fázi vyskytující se v analyzovaném materiálu vyžaduje rozsáhlé experimentální zkoušky. Komplexní materiálové databáze jsou spojeny se značnými ekonomickými náklady v těch případech, kdy se nespokojíme s použitím existujících dat pro podobný materiál. Důležité je rovněž připomenout, že jde o numerický výpočet, tedy o výpočet přibližný, přičemž kriteria konvergence jednotlivých výpočtových iteračních kroků lze ve výpočtu nastavit. K tvorbě konečně prvkových modelů se používají všechny dostupné programy, které umožňují export modelů s příponou \*.vbd nebo \*.ASC. Pro realizaci numerických simulací sva-

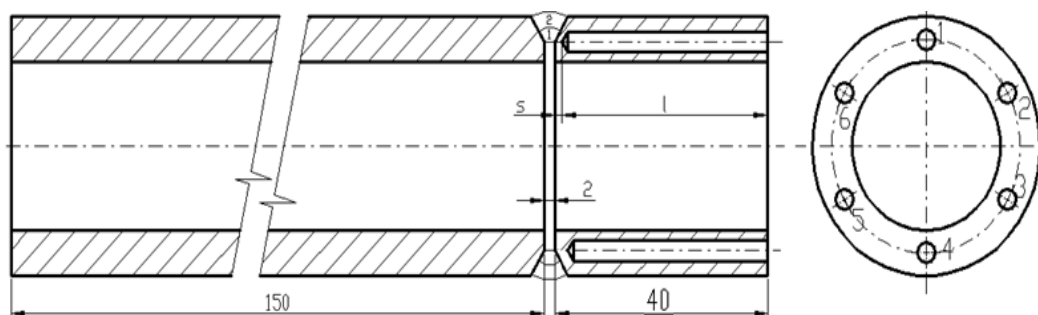
řování a tepelného zpracování se na evropském kontinentu výhradně používá software SYSWELD, který je produktem firmy MecasESI.



## Řešené příklady

### ***Příklad 3.1: Numerická simulace experimentálního svarového spoje***

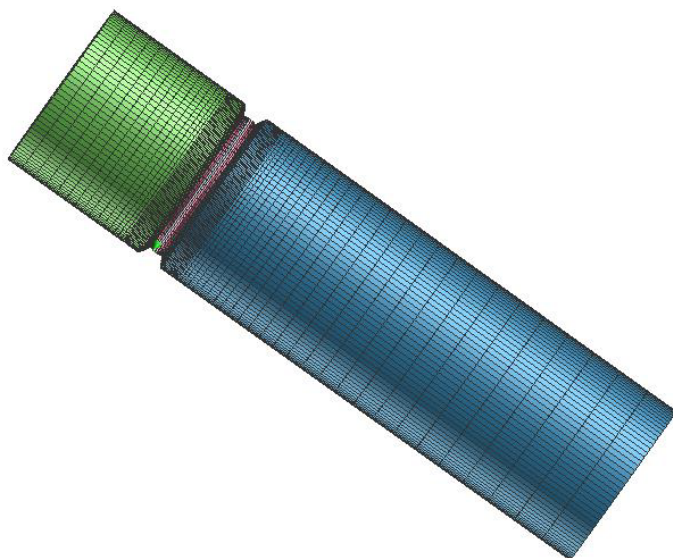
Ke stanovení teplotních cyklů při svařování se často používá metoda přímého měření teplot pomocí termočlánků. Pro tento způsob byl navržen svarový spoj, který je uveden na obr. 3.1. Jde o dvě trubky jakosti T24 (2,25 hm.% Cr, 1,8 hm.% W, 0,2 hm.% V) stejného vnějšího průměru, kde do zkráceného pravého dílu byly v axiálním směru navrtány díry do různě odstupňované vzdálenosti. Výška otupení svarového spoje byla zvolena do úrovně os vyvrtaných děr. Měření teplot probíhalo na dnech vyvrtaných děr prostřednictvím přivařených termočlánků. Pro měření teplot byly použity termočlánky Ni – NiCr o průměru 0,5 mm, které byly odporově přivařeny.



**Obr. 3.1** Svarový spoj navržený pro měření teplotních cyklů

Svařování bylo provedeno technologií 141 s použitím svařovacího drátu Union I P24 (shodné chemické složení jako základní materiál). Výstupem z měření byl záznam změny teploty v závislosti na čase svařování. Hodnoty parametru ochlazování  $\Delta t_{8/5}$  (čas potřebný pro ochlazení svarového spoje z teploty 800 °C na teplotu 500 °C) se pohybovaly v rozmezí 60 až 100 sekund, což jsou hodnoty nepřijatelné. Pro objasnění těchto vysokých hodnot  $\Delta t_{8/5}$  byla provedena numerická simulace experimentálního svarového spoje za použití software Sysweld. Numerický model svarového spoje je uveden na obr. 3.2. Byla prováděna pouze simulace svařování první housenky se stejnými parametry svařování

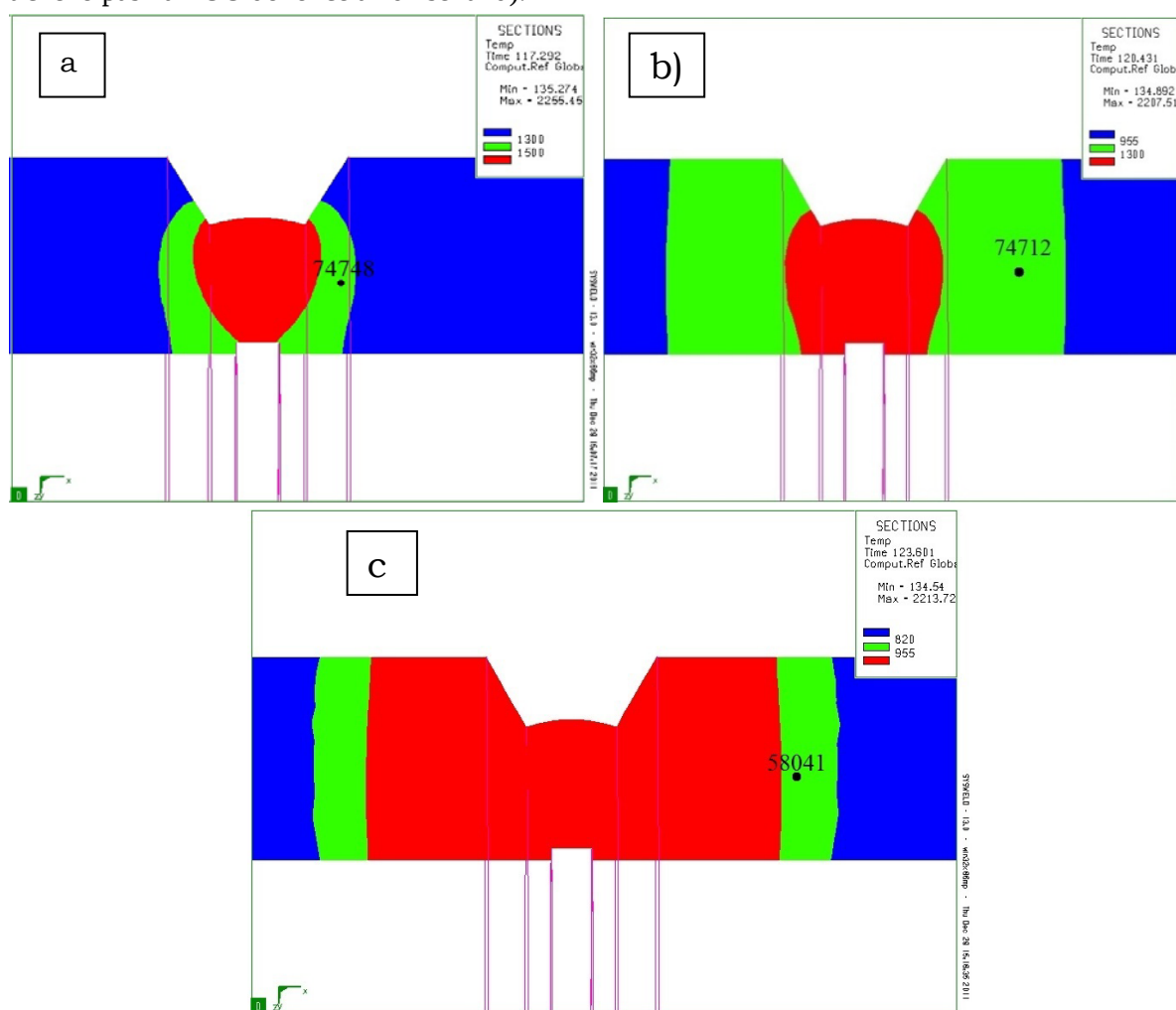
jako při reálném svařování, tzn. byla dodržena hodnota skutečného tepelného příkonu na jednotku délky 14,25 kJ/cm. Svarovému kovu byly, vzhledem k obdobnému chemickému složení jako má ocel T24, přiřazeny stejné materiálové charakteristiky jako k základnímu materiálu.



**Obr. 3.2** Numerický model studovaného svarového spoje; zjemnění sítě v oblasti TOO

V daném případě si vystačíme pouze s teplotním výpočtem. Pro jeho řešení, tedy pro řešení diferenciální rovnice vedení tepla, potřebujeme znát teplotní průběhy měrné tepelné vodivosti, specifické hustoty a měrné tepelné kapacity pro BCC a FCC fáze oceli T24. V neposlední řadě musí být v SYSWELDu matematicky zpracován diagram anizotermického rozpadu austenitu (ARA) v oceli T24.

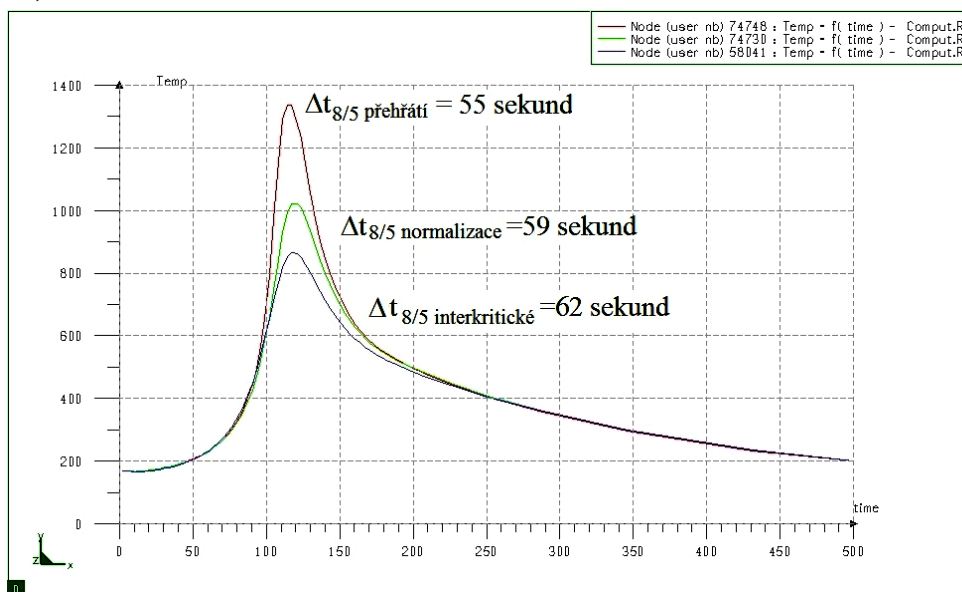
Pro popis zdroje tepla (natavené oblasti) byl použit Goldackův model dvojitého elipsoidu. Vzhledem k neúplnému provaření kořene svaru při svařování byl namodelován svarový spoj s neprovařeným kořenem. Na obr. 3.3a je červeně vyznačena nasimulovaná oblast svarového kovu (teplotní pole nad 1500 °C) a zeleně je vyznačena šířka pásma přehřátí TOO svarového spoje. Na obr. 3.3b je opět zeleně vyznačeno nasimulované pásmo normalizace TOO a na obr. 3.3c je zeleně vykresleno interkritické pásmo TOO. Na těchto obrázcích je v každé oblasti TOO specifikován jeden konkrétní bod a na obr. 3.4 je pro tyto body nakreslen nasimulovaný teplotní cyklus, přičemž u všech cyklů je uvedena hodnota parametru  $\Delta t_{8/5}$ . Obdobně jako v případě experimentálního měření teplotních cyklů pomocí termočlánků byly predikovány nadměrně vysoké hodnoty tohoto parametru (u interkritického pásma TOO dokonce až 62 sekund).



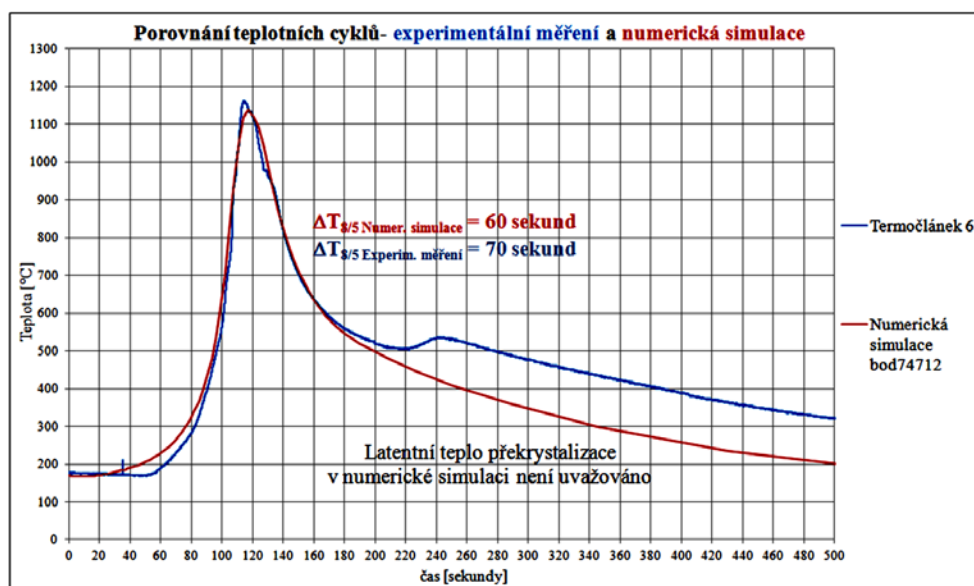
**Obr. 3.3** Nasimulované oblasti tupého experimentálního svarového spoje oceli T24, a) červeně je označen svarový kov, zeleně pásmo přehřátí TOO, b) zeleně je vyznačeno normalizované pásmo TOO, c) zeleně je vyznačeno interkritické pásmo TOO, pozn. barevné kódování teplot je uvedeno v horním pravém rohu obrázků.

Porovnání vybraného naměřeného teplotního cyklu s vypočteným teplotním cyklem je uvedeno na obr. 3.5. Jedná se o naměřený teplotní cyklus z termočlánku č. 6 a k tomuto cyklu je přiřazen vypočtený cyklus s odpovídající maximální teplotou teplotního cyklu. Z porovnání obou průběhů vyplývá, že teplotní závislosti veličin vystupujících v diferenciální rovnici vedení tepla byly pro studovanou ocel

T24 dobře nastaveny, protože oba průběhy jsou shodné v oblasti ohřevu i v oblasti ochlazování v austenitu. Nicméně zanedbání latentního tepla překrystalizace během numerické simulace způsobilo odklon nasimulovaného průběhu teploty od skutečného průběhu v oblasti rozpadu austenitu (FCC) na bainit (BCC).

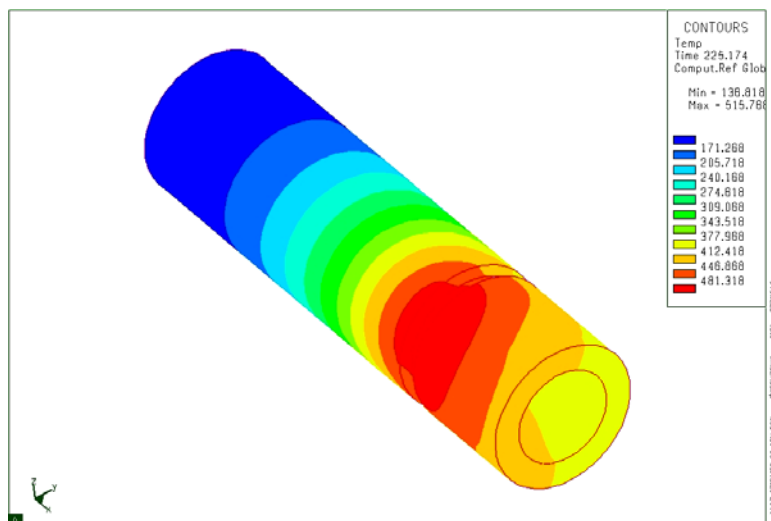


**Obr. 3.4** Vykreslení nasimulovaných teplotních cyklů pro vybrané body na obr. 3.3a - c



**Obr. 3.5** Porovnání naměřeného teplotního cyklu s numerickou simulací cyklu v SYSWELDu

Nadměrné vysoké hodnoty parametru  $\Delta t_{8/5}$  lze vysvětlit rozměry trubek experimentálního svarového spoje. Na obr. 3.6 je konturově vykresleno teplotní pole v čase 20 sekund po ukončení svařování. Z rozložení teplot je vidět, že pravá strana experimentálního svarového spoje (délka trubky pouze 40 mm) se celá nacházela nad teplotou cca 400 °C. Proto lze konstatovat, že pravá strana svarového spoje neodváděla teplo, ale pouze teplo akumulovala, a proto parametr  $\Delta t_{8/5}$  dosahoval tak vysokých hodnot.



**Obr. 3.6** Konturové rozložení teplotního pole v čase 10 sekund po ukončení svařování



### Shrnutí pojmů kapitoly

**Sysweld** – software pro numerické modelování procesu svařování a tepelného zpracování kovových materiálů.

**Metoda konečných prvků** – princip této metody spočívá v diskretizaci spojitého kontinua do určitého (konečného) počtu prvků, přičemž zjišťované parametry jsou určovány v jednotlivých uzlových bodech. Metoda slouží k simulaci průběhů napětí, deformací, tvrdosti, vedení tepla, atd. na základě vytvořených fyzikálních modelů.

**TOO** – tepelně ovlivněná oblast základního materiálu v průběhu teplotního cyklu při svařování. Formálně se člení na přehřáté pásmo, normalizované pásmo (teplota přesáhla hodnotu  $A_3$ ) a interkritické pásmo (teplota mezi  $A_1$  a  $A_3$ ).



### Otázky k probranému učivu

1. Jaké vlastnosti je možné nasimulovat pomocí software Sysweld?
2. Jaké informace je možné získat z ARA diagramů při přípravě materiálové databáze?



### Použitá literatura ke kap. 1 až 3, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] Kaufman, L., Bernstein, H. *Computer Calculation of Phase Diagrams*. Academic Press, New York, 1970, [ISBN 0-12-402050-X](#).
- [2] Lukas, H.L., Fries, S.G., Sundman, B. *Computational Thermodynamics, the Calphad Method*. Cambridge University Press, 2007, [ISBN 0-521-86811-4](#).
- [3] *ThermoCalc 3.0. User's guide*, Thermo-calc Software AB, Stockholm, 2013.
- [4] Číhal, V. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Academia, Praha, 1999. ISBN 80-200-0671-0.
- [5] Goldak, J., Akhlaghi, M. *Computation Welding Mechanics*. 3. Ed., Springer, New York, 2005, 321 p., ISBN 978-0-387-23288-1.

## 4. SIMULACE KINETIKY PROCESŮ POMOCÍ SOFTWARE DICTRA



**Čas ke studiu:** 5 hodin



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat k čemu slouží software DICTRA,
- popsat proces simulace v softwaru DICTRA,
- vyřešit jednoduché problémy pomocí softwaru DICTRA.



**Výklad**

### 4.1 Difuzí řízené transformace ve slitinách – software DICTRA

**DICTRA** (**DI**ffusion **C**ontrolled **TR**ansformations) je softwarový balíček pro simulaci difuzně řízených transformací ve vícesložkových systémech. Je založen na softwarovém balíku Thermo-Calc, ale simulace vypočtené v softwaru DICTRA jsou časově a prostorově závislé.

Software DICTRA je vhodný zejména pro řešení difuzních problémů, které zahrnují pohybující se hranice. Vícesložkové difuzní rovnice v různých oblastech materiálu jsou řešeny za předpokladu, že na všech fázových rozhraních je zachována termodynamická rovnováha. Simulace mohou být jedno-rozměrné nebo třírozměrné: rovinné, válcové a sférické.

Okrajové podmínky můžeme nastavit mnoha různými způsoby. To umožňuje řešit mnoho typů problémů:

*Jednofázové problémy:*

- homogenizace slitin,
- cementování a oduhličení.

*Problémy pohybu hranic:*

- růst nebo rozpouštění precipitátů,
- zhrubnutí precipitátů,
- mikrosegregace během tuhnutí,
- transformace austenitu na ferit,
- růst intermediálních fází ve sloučeninách,
- nitridování a nitrocementace.

*Difuze ve vícefázových systémech na dlouhou vzdálenost:*

- cementování žárovevých slitin,
- interdifuze ve sloučeninách, např. nátěrové systémy.

*Kooperativní růst:*

- Růst perlitu v legovaných ocelích,

*Odchylka od místní rovnováhy:*

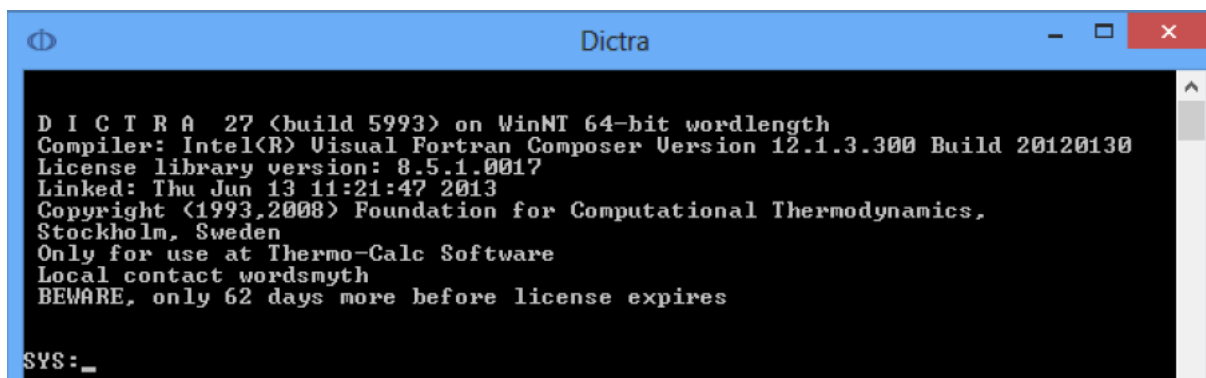
- výpočty podle para-rovnovážných podmínek.

## 4.2 Použití rozhraní DICTRA

V softwaru DICTRA existují dva typy oken: okno "DICTRA - Console" a okno "DICTRA - graf".

Nastavení problému a spuštění simulace se provádí v okně "DICTRA - Console" (obr. 4.1). Rozhraní příkazového řádku v DICTRA funguje stejně jako rozhraní příkazového řádku v okně "Console", při spuštění ThermoCalc v „Console“ módu.

"DICTRA - Console" obsahuje přídavný modul DICTRA\_MONITOR modul, který lze otevřít pomocí příkazu GOTO\_MODULE DICTRA. Kromě toho makrosoubory DICTRA mají příponu "DCM" namísto "TCM", ale tyto soubory maker fungují stejně jako soubory maker v ThermoCalc.

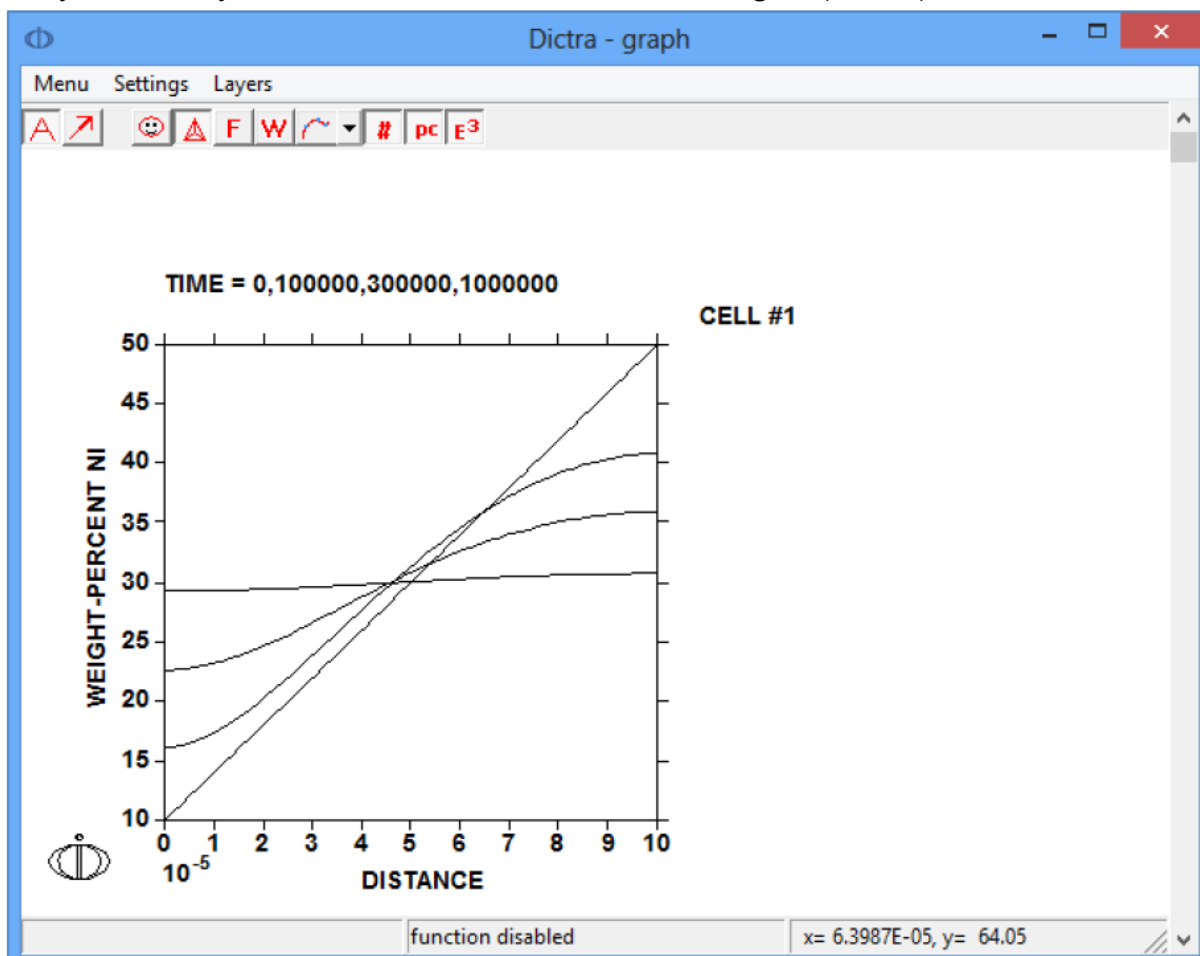


```
D I C T R A 27 <build 5993> on WinNT 64-bit wordlength
Compiler: Intel(R) Visual Fortran Composer Version 12.1.3.300 Build 20120130
License library version: 8.5.1.0017
Linked: Thu Jun 13 11:21:47 2013
Copyright (1993,2008) Foundation for Computational Thermodynamics,
Stockholm, Sweden
Only for use at Thermo-Calc Software
Local contact wordsmyth
BEWARE, only 62 days more before license expires

SYS: _
```

Obr. 4.1 Okno "DICTRA - Console"

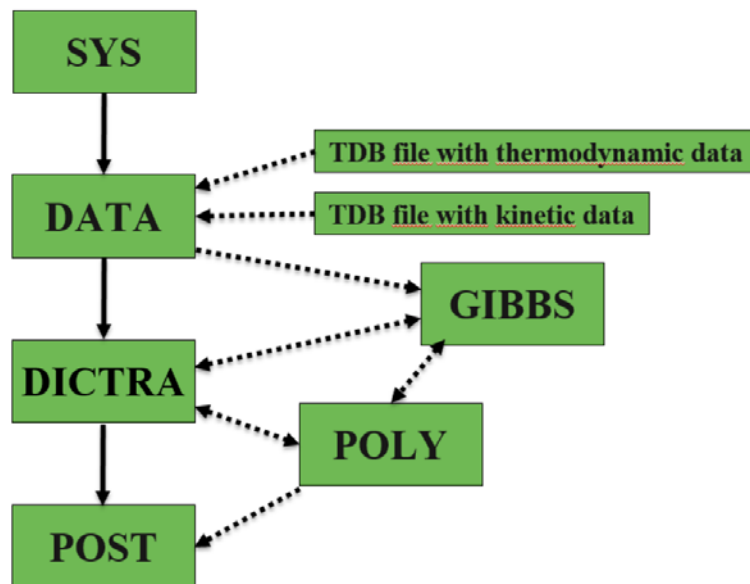
Při vykreslování výsledků simulace se otevře okno "DICTRA - graf" (obr. 4.2).



Obr. 4.2 Okno "DICTRA - graf"

### 4.3 Typický pracovní postup

Následující obrázek 4.3 představuje typický pracovní postup při nastavování problému a spouštění simulace v softwaru DICTRA. Plné šipky představují typické pohyby mezi moduly. Přerušované šipky představují přesun dat uvnitř DICTRA.



**Obr. 4.3** Schéma typického pracovního postupu při nastavování problému a spouštění simulace v softwaru DICTRA

Základní pracovní postup je následující:

1. Při spuštění DICTRA se ocitnete v modulu SYS.
2. Definujte svůj systém v datovém modulu: Před provedením vašeho výpočtu, musíte definovat svůj systém a získat termodynamické údaje, stejně jako kinetická data. Data jsou načtena z databázových souborů a údaje potřebné pro popis systému jsou posílány do modulu GIBBS.
3. Po dokončení kroků v bodech 1 a 2 bude mít DICTRA přístup k načteným datům. Načtená data budou také přístupná POLY modulu, který se bude podílet na simulacích, které vyžadují, aby byly provedeny rovnovážné výpočty.
4. Nastavte počáteční stav systému: Definujte jeho geometrii a okrajové podmínky v modulu DICTRA. Nejjednodušší systém má jednu buňku, která obsahuje jednu oblast, ale můžete přidat další regiony v buňce a další buňky ve vašem systému. V modulu DICTRA můžete nastavit různé parametry pro numerické výpočty, stejně jako body mřížky v systému, pro které chcete provádět výpočty.
5. Spusťte simulaci v rámci modulu DICTRA.
6. Vykreslení a vizualizaci dat v POST modulu: Můžete si vybrat, která data zahrnete do vykreslení a změnit vzhled diagramu v mnoha různých podobách. Můžete uložit schéma jako soubor s obrázkem (v mnoha různých formátech).

### 4.4 Základní pojmy

Základní pojmy používané při definování problémů DICTRA jsou uvedeny v následujícím textu.

#### Systém, buňky a regiony

V DICTRA se bude váš systém obvykle skládat z jedné buňky. Tato buňka obsahuje jednu nebo více regionů (oblastí), ve kterých se bude problém difuze řešit. Systém difuzních rovnic bude řešen pro každý region. Velikost tohoto systému je prostě součet velikostí všech regionů ve všech buňkách systému.

Rozhraní mezi dvěma regiony se budou typicky pohybovat v důsledku simulace, to znamená, že regiony budou růst nebo se zmenšovat. Takové rozhraní se nazývá "vnitřní rozhraní". Hranice buňky se nazývají vnější rozhraní a stav tohoto typu rozhraní může být ovlivněn volbou okrajových podmínek.

Pro některé simulace bude užitečné mít několik buněk v systému. Hmota se může pohybovat mezi buňkami. Nicméně se předpokládá, že existuje difuzní rovnováha pro všechny buňky (to znamená, že nejsou žádné rozdíly v difuzních potenciálech mezi buňkami). Jinými slovy, velikost buňky je stanovena během simulace.

Systém je standardně uzavřený systém, což znamená, že hmota se nemůže pohybovat přes jeho hranice. Nicméně je možné změnit nastavení pro dolní hranici (levá strana/střed) i horní hranici (pravá strana/povrch) systému. Okrajové podmínky je možné také nastavit v závislosti na čase, teplotě a/nebo tlaku.

### **Globální podmínky**

Existuje celá řada globálních parametrů, které budou mít vliv na rychlost difuze při simulaci: teplota, tlak a odvod tepla. Všechny tyto parametry jsou definovány jako funkce času. Teplota může být i prostorově závislá nebo odvod tepla závislý na teplotě nebo tlaku.

Pro odvod tepla je normalizováno množství extrahovaného tepla za jednotku času a velikost systému je normalizována na 1 mol atomů.

### **Geometrie a souřadnice**

DICTRA může zpracovat pouze difuzní problémy, kde se liší složení podle jedné prostorové souřadnice. Geometrie systému může být rovinná, válcová nebo sférická. Geometrie rovinná odpovídá nekonečně široké desce určité tloušťky. Válcová geometrie odpovídá nekonečně dlouhému válci určitého poloměru. A konečně sférická geometrie odpovídá kouli s určitým poloměrem.

Pokud systém obsahuje geometrii rovinnou, pak spodní hranice (nulová souřadnic) je na levé straně systému. Horní hranice (souřadnice s nejvyšší hodnotou) je na pravé straně systému. Pokud má systém válcovou nebo sférickou geometrii, pak dolní hranice (nulová souřadnice) je ve výchozím stavu ve středu válce/koule. Horní hranice (souřadnice s nejvyšší hodnotou) je na "povrchu" válce/koule.

Oblast (region) obsahuje jednu nebo více fází. Obsahuje-li oblast několik fází, jedna z nich musí být zadána jako "matrice" a ostatní jsou zapsány jako typ "sféroidu".

Region musí obsahovat také několik bodů mřížky. Složení je známo pouze v těchto uzlových bodech a DICTRA předpokládá, že složení se mění lineárně mezi nimi.

Množství a složení všech fází přítomných v jediném bodě mřížky v určité oblasti odpovídají termodynamické rovnováze.

### **Fáze**

Každá oblast obsahuje jednu nebo více fází. Fáze mohou morfologicky být trojího typu: matrice, elipsoid nebo lamelární.

Matrice je primární fáze regionu. Pokud existuje v regionu pouze jedna fáze, pak je tato fáze automaticky typu matrice.

Sféroid se používá ke zpracování jednoho nebo více fází dispergovaných v matrici.

Lamelový typ se používá pro simulaci růstu eutektickou nebo eutektoidní reakcí. Program může zpracovat pouze růst, ale ne rozpouštění takového typu.

Fáze mohou být zavedeny se statusem "aktivní" nebo "neaktivní", kde aktivní fáze je fází výchozí. Neaktivní fáze je fáze, která se nebude podílet na výpočtech, dokud bude stabilní.

I když je fáze neaktivní, hnací síla precipitace fáze je průběžně monitorována. Když hnací síla přesáhne předem stanovenou hodnotu, fáze se automaticky stane aktivní a bude se podílet na simulaci. Je pak vytvořen nový region a dříve neaktivní fáze bude vstupovat jako matrice nového regionu. Název regionu je označen jako název právě aktivní fáze s předponou "R\_".

## 4.5 Různé případy a způsoby řešení difuzních procesů

DICTRA se používá k simulaci difuzně řízené transformace ve vícesložkových slitinách. Následující podkapitoly stručně charakterizují některé typy problémů, které DICTRA zvládne.

### 4.5.1 Difuze v jednofázovém systému

Nejjednodušší typ simulace, který můžete provádět v DICTRA je simulace difuze určité součásti jedné fáze v průběhu času v této jedné fázi. Chcete-li simulovat tento druh problému, stačí vytvořit jeden region (oblast) a zadat jednu fázi tohoto regionu (obr. 4.4). Můžete nastavit systém pro různé podmínky a sledovat změnu teploty a tlaku, nebo okrajových podmínek regionu v průběhu času.



Obr. 4.4 Jednofázový systém

Jednofázový model je nejzákladnější model. Vícesložková difuzní rovnice pro  $n$ -složkový systém

$$J_k = \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial z} \quad (4.1)$$

je řešena v jedné fázi použitím číselného postupu pro systém spojených parabolických parciálních diferenciálních rovnic.  $J_k$  je difuzní tok prvku  $k$ ,  $D_{kj}^n$  je  $(n-1) \times (n-1)$  matice difuzivit a  $\partial c_j / \partial z$  je gradient koncentrace prvku  $j$ . Numerický postup pro řešení rovnic může zpracovávat nelinearity způsobené různým difuzním koeficientem matrice nebo nelineárními okrajovými podmínkami. Lze zadat okrajové podmínky mnoha různých veličin jako je složení, aktivita, chemický potenciál nebo toky prvků. Tyto veličiny lze také zadat jako funkce času, teploty a tlaku. Některé příklady aplikací u tohoto modelu jsou

- homogenizace jednofázových slitin,
- cementace nebo oduhličování ocelí.

### 4.5.2 Pohyb hranice multi-fázového systému

Se dvěma regiony v jedné buňce můžeme simulovat, jak difuze vede k fázovým přeměnám (obr. 4.5). Například, je možno simulovat, jak jednotlivé částice rostou nebo se rozpouštějí v závislosti na čase. Výsledkem je simulace posuvu hranice mezi regiony v průběhu času. Stejně jako v případě jednofázové simulace, můžeme nastavit systém pro různé podmínky a sledovat změnu profilu teploty v průběhu času nebo okrajových podmínek v průběhu času.



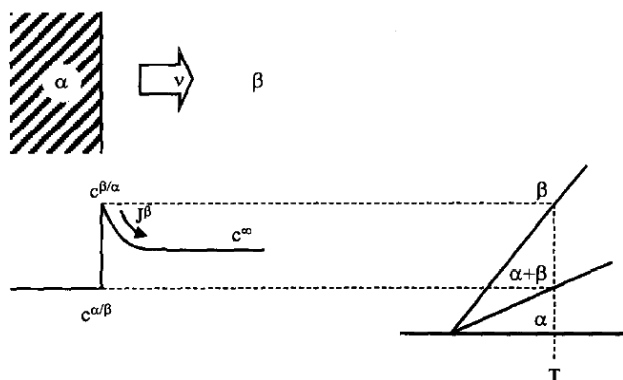
Obr. 4.5 Posun hranice multifázového systému

Model pohybu hranice zpracovává problémy, kde difuze způsobuje fázové transformace, např. růst nebo rozpouštění jednotlivých částic ve fázi matrice. V modelu jsou dvě jednofázové oblasti odděleny fázovým rozhraním a pohyb rozhraní je určen rychlostí difuze do a z rozhraní.

Předpokládejme fázovou transformaci mezi fází  $\alpha$  a jeho přilehlou fází  $\beta$ , jak je znázorněno na obrázku 4.6. Fáze  $\alpha$  roste do fáze  $\beta$  v binárním systému za izotermických podmínek. Odpovídající profil koncentrace je uveden v levé dolní části obrázku a fázový diagram v dolní pravé části obrázku. Za účelem zachování počtu molů složky  $k$  a rovnováhy toku atomů lze rovnici formulovat jako

$$v^\alpha c_k^\alpha - v^\beta c_k^\beta = J_k^\alpha - J_k^\beta \quad k = 1, 2, \dots, n, \quad (4.2)$$

kde  $v_\alpha$  a  $v_\beta$  označuje rychlost pohybu rozhraní v  $\alpha$  a  $\beta$  fázi,  $c_k^\alpha$  a  $c_k^\beta$  jsou koncentrace složky  $k$  v  $\alpha$  a  $\beta$  blízko k fázovému rozhraní a  $J_k^\alpha$  a  $J_k^\beta$  jsou odpovídající difuzní toky.



**Obr. 4.6** Fáze  $\alpha$  roste do fáze  $\beta$  v binárním systému za izotermických podmínek. Odpovídající profil koncentrace je uveden v levé dolní části obrázku a fázový diagram v pravé dolní části obrázku.

Integrace v čase se provádí nejprve výpočtem okrajové podmínky na fázovém rozhraní. Termodynamickou rovnováhu se předpokládá udržovat lokálně na rozhraní. Tento předpoklad, obvykle označovaný jako hypotéza lokální rovnováhy, se běžně používá a umožňuje stanovit okrajové podmínky. Poté může být tento případ difuze vyřešen v každé jednofázové oblasti. A konečně, rychlost posuvu fázového rozhraní je určena řešením bilanční rovnice toku atomů – viz rovnice (4.2). Ve vícesložkovém případě se vytvoří systém nelineárních rovnic, které mohou být řešeny iterativním postupem.

Příklady problémů, které mohou být řešeny tímto modelem, jsou:

- transformace  $\gamma \rightarrow \alpha$  v ocelích,
- rozpouštění karbidů během austenitizace oceli,
- určité aspekty tuhnutí.

#### 4.5.3 Procesy hrubnutí částic

Simulace procesu hrubnutí částic se provádí za předpokladu, že hrubnutí lze simulovat výpočtem růstu jediné částice o maximální velikosti – viz obr. 4.4.

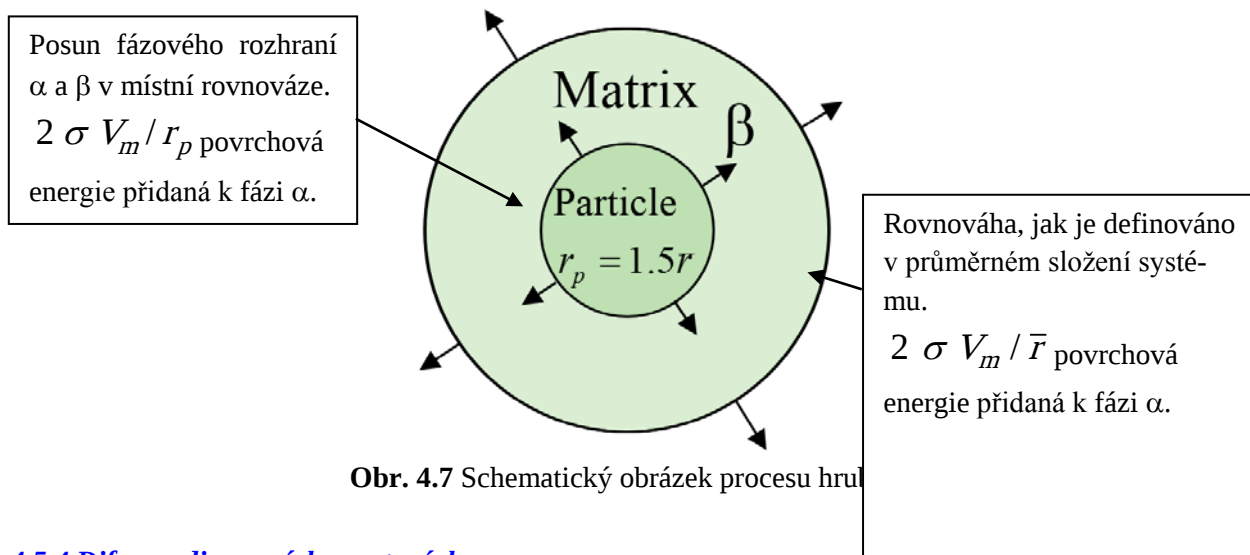
Tento model byl vyvinut za účelem zpracování hrubnutí částic. Používá se předpoklad, že zhrubnutí částic v systému může být popsáno výpočtem jediné částice o maximální velikosti ve středu kulové buňky. Předpokládá se, že distribuce velikosti částic se řídí Lifshitz-Slyozov-Wagnerovou distribucí, což znamená, že maximální velikost částic je 1,5 násobek průměrné velikosti. V tomto modelu příspěvek povrchová energie se přidá do Gibbsovy energetické funkce pro částice (obr. 4.3).

$$\Delta G_m = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (4.3)$$

kde  $\sigma$  je povrchová energie,  $r$  je poloměr částice a  $V_m$  je molární objem. Předpokládá se, že rovnováha mezi částicemi o průměrné velikosti a matrice se udržuje lokálně na hranici buňky s přihlédnutím na podíl povrchové energie a Gibbsovy energie. Částice o maximální velikosti budou mít menší příspěvek Gibbsovy energie než částice o průměrné velikosti s rozdílem ve složení v blízkosti rozhraní mezi maximální částicí a matricí a vnější hranicí buňky. Tento rozdíl umožní maximální růst částice. V zájmu zachování celkového složení v buňce se její velikost odpovídajícím způsobem zvýší.

Příklady, kdy lze použít tento model jsou:

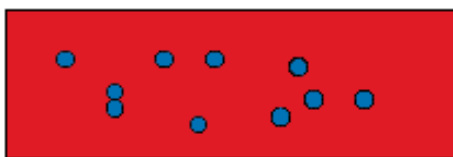
- Zhrubnutí  $\gamma'$  částic
- Zhrubnutí karbidů v austenitu
- Zhrubnutí karbo-nitridů ve feritu.



#### 4.5.4 Difuze v disperzních soustavách

Model difuze v disperzních systémech byl vyvinut k řešení problémů týkajících se difuze v mikrostruktuře, které obsahují rozptýlené precipitáty sekundárních fází. Například, nauhličování žárupevných slitin, kde se vyskytuje difuze uhlíku na dlouhou vzdálenost v austenitické matici s disperzně vyloučenými karbidy.

V tomto modelu se předpokládá, že existuje kontinuální fáze, fáze matrice, ve které jsou rozptýlené jedna nebo více fází. Předpokládá se, že difuze se uskuteční pouze ve fázi matrice. Disperzní fáze působí v simulaci jako bodové *propady* nebo zdroje rozpuštěných atomů a jejich podíl a složení se vypočítá z průměrného složení v každém uzlu za předpokladu, že rovnováha je udržována lokálně v každém objemovém prvku.



**Obr. 4.8** Difuze v disperzních soustavách – jedna rozptýlená fáze

Výpočet probíhá ve dvou krocích. Prvním krokem je tzv. difuzní krok, který řeší jednoduchý jednofázový problém, protože se předpokládá, že veškerá difuze probíhá v matici. Nicméně v důsledku změny složení v matici během difuzního kroku, dochází ke změně průměrného složení v každém uzlu. Nová rovnováha je počítána z nového průměrného složení s použitím ThermoCalc a difuzní krok se pak opakuje s novým složením profilu matrice.

Existují dva způsoby, jak lze simulovat difuzi v systému, který obsahuje disperzní fázi, ale je doporučeno použít tzv. modelu homogenizace. **Model homogenizace** umožňuje vzít v úvahu difuzi ve všech fázích, pro které zná kinetická data. Model homogenizace zpracovává všechny fáze stejným způsobem bez ohledu na to, která fáze byla zadána jako matrice a které fáze byly zadány jako typ elipsoidu.



**Obr. 4.9** Difuze v disperzních soustavách – více fází.

Tento model je vhodný pro jakékoliv aplikace, kde se vyskytuje difuze na dlouhou vzdálenost v jedné kontinuální fázi, obsahující dispergované částice. Dlouhou vzdáleností se rozumí vzdálenosti, které jsou dlouhé v porovnání s roztečí mezi částicemi. Příklady aplikací u tohoto modelu jsou:

- Nauhličování žárupevných slitin,
- Interdifuze v kompozitních materiálech,
- Gradient slinování nástrojů ze slinutých karbidů.

#### 4.5.5 Kooperativní růst

Model kooperativního růstu byl vyvinut pro simulaci eutektoidní reakce  $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ , kde  $\alpha$  a  $\beta$  rostou společně jako lamelární agregát do  $\gamma$  matrice v dvousložkových či vícesložkových slitinách.

Teorie lamelárního růstu eutektika a eutektoidu, který je řízen difuzí po hranicích zrn a v objemu, byla modifikována tak, aby řešila případ současně difuze po hranicích zrn a objemovou difuzi, která řídí růst lamelární fáze, např. při růstu perlitu v ocelích. Toho bylo dosaženo zavedením tzv. **efektivních difuzních koeficientů**. Předpokládá se, že substituční legující prvky jsou zde přerozdělovány prostřednictvím difuze po hranicích zrn.

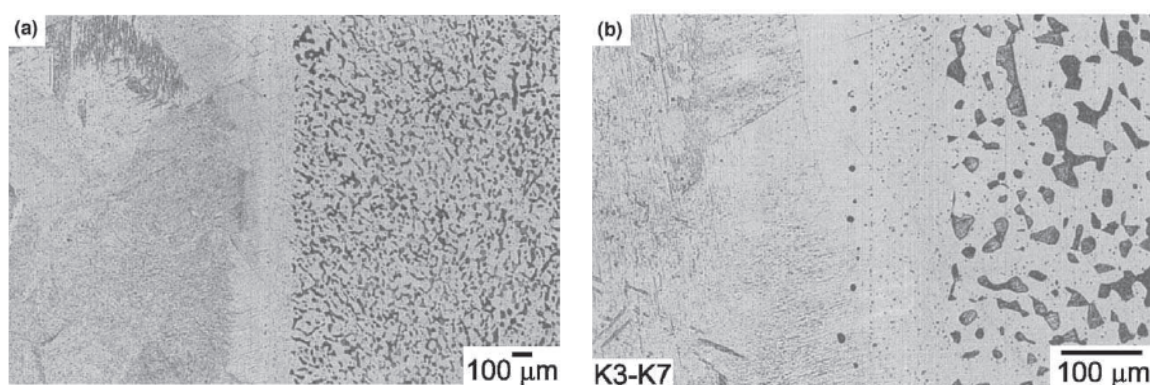
Platí několik podmínek: Předpokládá se, že rychlost růstu v ustáleném stavu je řízena difuzí na čele agregátu. Všechny difuzivity jsou nezávislé na účinku legování a difuze uvnitř lamely je zanedbatelná. Dále se předpokládá, že čelo transformace je přibližně rovinné a že lokální rovnováha je stabilní na rozhraních  $\gamma/\alpha$  a  $\gamma/\beta$ .

Tento model byl použit pro modelování růstu perlitu v binárních a vícesložkových systémech.

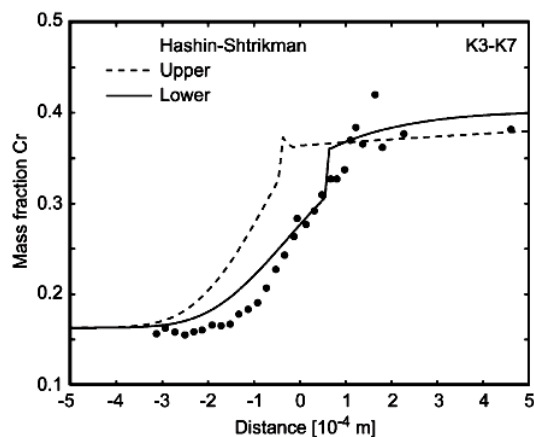
### **4.6 Aplikace softwaru DICTRA**

#### 4.6.1 Difuzní článek

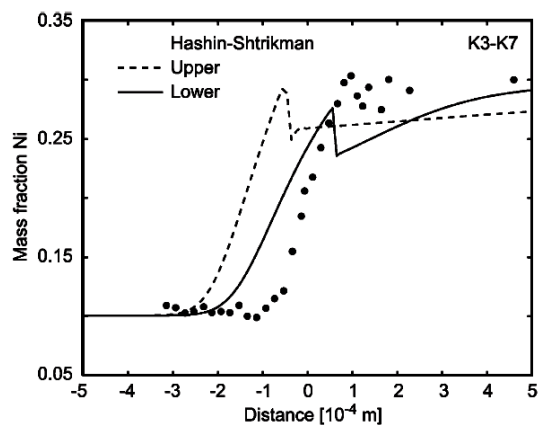
Využití softwaru DICTRA je ukázáno na následujícím příkladu H. Larssona a A. Engströma [3]. Ze slitiny Fe-Cr-Ni byly vytvořeny různé vícefázové difuzní články. Jeden z difuzních článků byl vytvořen spojením slitin k3 (Fe – 16,2 hm.% Cr – 10 hm.% Ni) a k7 (Fe – 40,0 hm.% Cr – 29,4 hm.% Ni). Bylo provedeno žíhání při teplotě 1200 °C po dobu 200 h. Difuzní článek tvořily fáze  $\gamma/\gamma + \alpha$ . Výsledky simulací jsou uvedeny na obr. 4.10 – 4.12. Po difuzním žíhání nevykazoval difuzní článek změny v počtu fázových oblastí. Experimentálně bylo zjištěno, že dvoufázová oblast ustoupila přibližně o 90  $\mu\text{m}$ , přičemž simulace pomocí dolní Hashin-Shtrikmanovy meze ukázala posun asi o 50  $\mu\text{m}$ . Při využití horní Hashin-Shtrikmanovy meze nebyly výsledky posunu dvoufázové oblasti správné. S ohledem na složení profilů Cr a Ni na obr. 4.11 a 4.12 se získá lepší predikce posunu dvoufázového rozhraní při použití dolní meze modelu. Na snímku z mikroskopu je také vidět pórovitost (Kirken-dallův jev) vytvořená na straně k3, která vznikla během žíhání.



**Obr. 4.10** Mikrostruktura difuzního článku k3-k7 po žíhání [3]



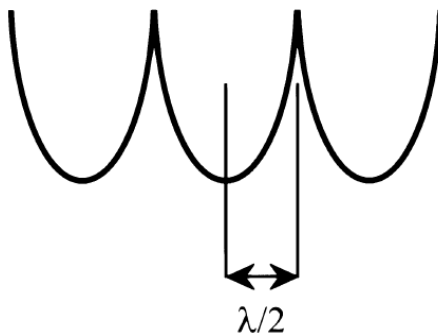
**Obr. 4.11** Profil molárního zlomku Cr pro články k3-k7 [3]



**Obr. 4.12** Profil mol. zlomku Ni pro články k3-k7 [3]

#### 4.6.2 Mikrosegregační chování při tuhnutí a homogenizaci vysoce legované vícesložkové oceli.

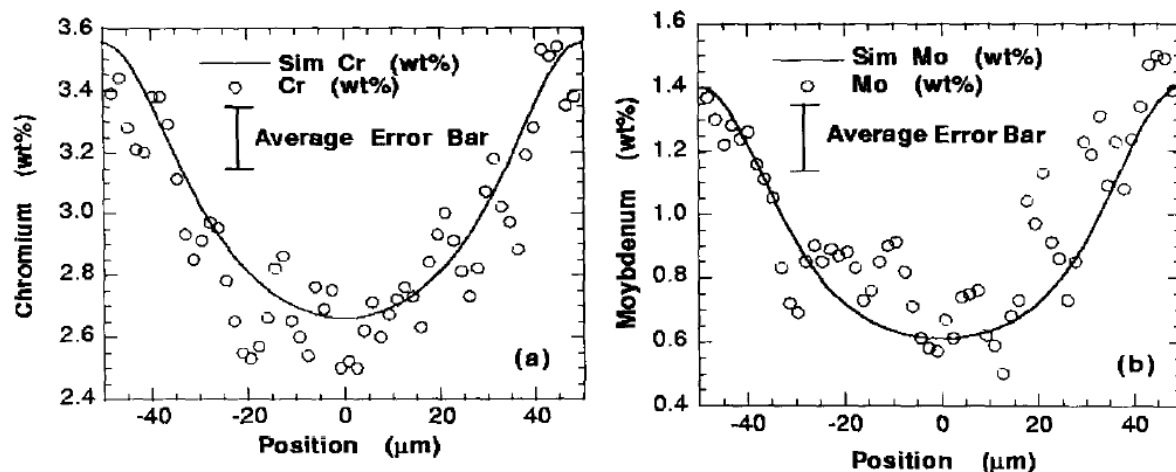
Lippard et al. [5] použili software DICTRA k simulování mikrosegregačního chování ve slitině Fe-13,4Co-11,1Ni-3,1Cr-1,2Mo-0,23C. Tuhnutí byla simulována za použití výpočetní buňky definované jako polovina mezidendritické vzdálenosti sekundárních dendritů.



**Obr. 4.13** Polovina mezidendritické vzdálenosti sekundárních dendritů ( $\lambda/2$ ) používané jako výpočetní buňky v simulacích DICTRA

Simulace byly provedeny za použití modelu pohybu hranice s ohledem na růst austenitu do taveniny. Byl řešen úplný šesti-komponentní systém. Vstupní data do simulace obsahovala celkové složení, rychlost ochlazování a mezidendritickou vzdálenost sekundárních dendritů.

Na základě toho je možné simulovat růst pevné fcc fáze do taveniny. Příslušná konoda (*tie-line*) pro rozhraní austenit/tavenina byla počítána v ThermoCalc. Tato konoda se během simulace posune. Vícesložková difúzní rovnice je řešena jak v tavenině, tak v austenitu, a tím je difuze v pevné fázi brána znovu v úvahu. Poté byla provedena simulace a z výstupních dat byly sestaveny závislosti podílu pevné fáze jako funkce teploty a profily obsahů jednotlivých prvků (viz obr. 4.14).



**Obr. 4.14** Profil obsahu chromu a molybdenu přes mezidendritickou vzdálenost sekundárních dendritů. Plná křivka je výsledkem simulace DICTRA a body jsou získané experimentálním měřením pomocí SEM/EDS [5].

Lippardovi a kol. [5] se tak podařilo získat velmi dobrou shodu mezi simulací a experimentálně naměřenými daty pro tyto vícetrojčkové oceli.

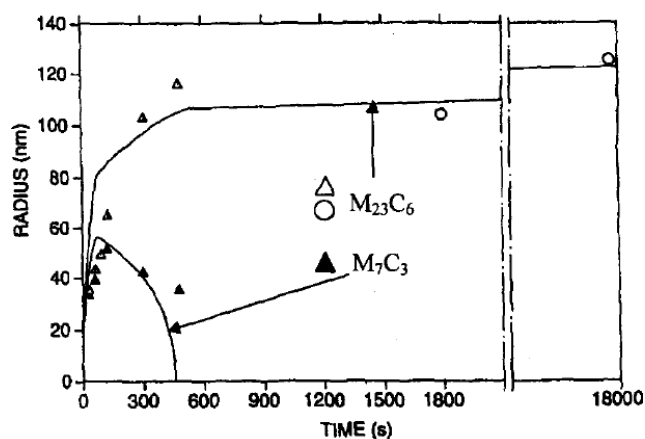
#### 4.6.3 Komplexní růst karbidů, rozpouštění a zhrubnutí v modifikované 12% chromové oceli

Björbo and Hätestrand *Metall. Mater. Trans A*, 2001, 32A, p. 19 používá software DICTRA k modelování růstu, rozpouštění a zhrubnutí karbidů v oceli Fe-10,5Cr-1Mo-1W-0,14C. Experimentální studie prokázaly vznik dvou karbidů,  $M_7C_3$  a  $M_{23}C_6$ . Nejprve se vytvořil karbid  $M_7C_3$ , ale později byl rozpouštěn a nahrazen karbidem  $M_{23}C_6$ . To je v souladu s výpočty v ThermoCalc, které dokládají, že karbid  $M_{23}C_6$  je jediný stabilní karbid. Proces byl modelován Björbem a Hätestrandem pomocí výpočtu buněk podle obr. 4.15.



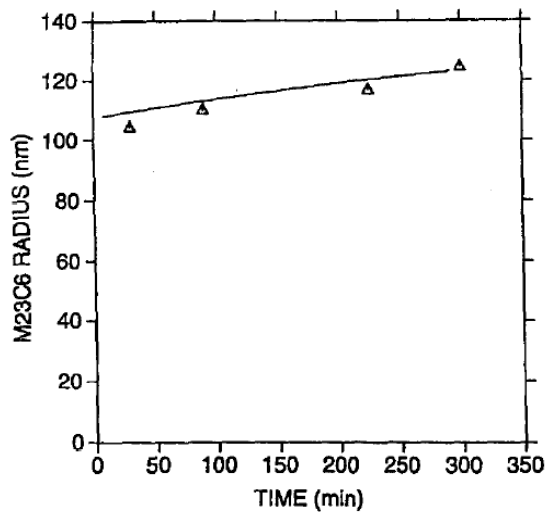
**Obr. 4.15** Schematický obrázek výpočtu buněk použitý Björbem a Hätestrandem.

Björbo a Hätestrandovi se podařilo při modelování sestavit precipitační reakce skládající se z počátečního růstu jak karbidu  $M_7C_3$ , tak  $M_{23}C_6$ , a následně rozpouštění karbidu  $M_7C_3$ , když se difuzní pole dvou částic překrývají. Obr. 4.16 ukazuje výsledek simulace a experimentů.



**Obr. 4.16** Poloměr karbidu jako funkce času při tepelném zpracování. Plné čáry jsou výsledky simulace DICTRA a značky představují výsledky experimentálního měření.

Björbo a Hättestrand také prováděli výpočty konečného zhrubnutí karbidu  $M_{23}C_6$  po růstu a rozpouštěcím krokem byla modelování ukončeno. Výsledky z tohoto výpočtu jsou znázorněny na obr. 4.17.



**Obr. 4.17** Hrubnutí karbidu  $M_{23}C_6$ . Plná křivka ukazuje výsledek ze simulace DICTRA, symboly představují experimentální měření



### Shrnutí pojmů

**DICTRA** - je softwarový balíček pro simulaci difuzně řízených transformací ve vícesložkových systémech.

**DICTRA - Console** - je okno, ve kterém probíhá nastavení problému a spuštění simulace.

**Region** - je oblast v systému DICTRA, ve které se problém difuze řeší. Každý region obsahuje jednu nebo více **fází**. Region musí obsahovat také několik **bodů mřížky**.



### Otázky k probranému učivu

Pro jaký typ problémů byl vyvinut software DICTRA?

Jaká rozhraní software DICTRA používá?

Schematicky popište typický pracovní postup v softwaru DICTRA.

S jakými geometriemi systému může software DICTRA pracovat?

Jakou morfologii fází může systém DICTRA řešit?

Pro řešení jakých problémů se využívá model „difuze v jednofázovém systému“?

Pro řešení jakých problémů se používá model „pohyb hranice multi-fázového systému“?

Vyjmenujte příklady, kdy lze použít model „hrubnutí částic“.

Pro jaké problémy byl vyvinut model „difuze v disperzních systémech“?

Jaký model byl vyvinut pro simulaci eutektoidní reakce, tj. růst perlitu v binárním systémech?



## Úlohy k řešení

Homogenizace binární slitiny Fe-Ni.

Nauhličování binární slitiny Fe-C.

Transformace  $\gamma$  na  $\alpha$  v binární slitině Fe-C.

Růst perlitu ve slitině Fe-Mn-C.

Úlohy jsou řešeny v příloze studijní opory.

### Použitá literatura ke kapitole 4

[1] *DICTRA User Guide*, Version 27

[2] *DICTRA Examples Thermo-Calc Software AB*, <http://www.thermocalc.se>, Version 27

[3] LARSSON, H., ENGSTRÖM, A. A homogenization approach to diffusion simulations applied to  $\alpha + \gamma$  Fe–Cr–Ni diffusion couples. *Acta Materialia*, 2006, 54, pp. 2431–2439.

[4] ANDERSSON, J.-O., HELANDER, T., HÖGLUND, L., PINGFANG SHI, SUNDMAN, B. THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science, *Calphad*, 2002, Vol. 26, No. 2, pp. 273-312.

[5] LIPPARD et al. *Metall. Mater. Trans. B*, 1998, 29B, pp. 205-210.

## 5. MODEL TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ 2. ÚROVNĚ



**Čas ke studiu:** 6 hodin



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Definovat jednotlivé parametry nutné pro vytvoření vhodných modelů TZ.
- Popsat postup při modelování tepelného zpracování nízkolegovaných ocelí.
- Vyřešit konkrétní případ TZ vybraného typu oceli při aplikaci vhodného SW.



### Výklad

Nejdokonalejší model fyzikální metalurgie pro určování základních mechanických vlastností konstrukčních ocelí by musel zahrnovat genezi výchozích surovin, jejich čistotu jako je např. obsah arse-  
nu, antimonu, mědi, fosforu, síry aj., dále pak použité výrobní technologie vzhledem k obsahu plynů -  
kyslíku, dusíku, vodíku, příp. jiných stopových prvků. Nezbytná by byla znalost i přítomnosti sekun-  
dárních fází (např. typy vměstků), jejich rozdělení, velikost a objemový podíl. Důležitý genetický vliv  
má na výsledné mechanické vlastnosti technologie tváření, neboť při tváření se projevuje čistota vý-  
chozích surovin, včetně ocelářské technologie. Základní parametry technologie tváření jsou: teplota,  
rychlost a stupeň deformace a tyto určují spolu s chemickým složením i velikost zrna a v řadě případů  
i množství sekundární fáze příp. substrukturu austenitu, v němž následně probíhají fázové transforma-  
ce. Tvářením za tepla modifikovaná substruktura austenitu může být zděděná mikrostrukturou,  
vzniklou po následné fázové transformaci, což je základním principem tepelně mechanického zpraco-  
vání, jehož součástí je také řízené válcování, příp. řízené ochlazování. Míra modifikace substruktury  
závisí u konstrukčních ocelí do značné míry na stupni obsahu mikrolegujících prvků, jako je Ti, Nb a  
V, příp. Al a v této souvislosti i na obsahu dusíku. Např. v poslední době je velmi žádanou mikrolego-  
vanou ocelí, dotovanou prvky na bázi Ti, V, Al, N. U této oceli lze dosáhnout velmi jemného zrna  
austenitu, dále sekundárních fází i zvýšenou hustotu poruch, což po následných fázových transforma-  
cích znamená dosažení vyšších pevnostních charakteristik při zachování křehkolomových charakte-  
ristik takto mikrolegovaných ocelí. Podstatným je v tomto případě vliv nitridů Ti, V a Al, které mají  
schopnost brzdit pohyb velkouhlové hranice zrn austenitu a dále vyvolat v jejich okolí zvýšenou hus-  
totu poruch (dislokací) při následném ochlazování včetně dalšího vylučování těchto částic i v nově  
vzniklém feritu. Je jisté, že ideální stav simulování, resp. modelování těchto strukturních změn, zalo-  
ženém jen na využití fyzikálních zákonitostí není dosud možný, neboť nejsou známy všechny termo-  
dynamické a kinetické parametry, ovlivňující výše popsané jevy a fázové transformace.

V současné době nejsou tedy fyzikální poznatky zformulovány tak, aby v ideálním případě pro li-  
bovolné chemické složení oceli a zvolené technologické parametry (počínaje výchozími surovinami,  
ocelářským procesem, způsobem lití - krystalizací, tvářením a konče tepelným zpracováním) bylo  
možno předvídat mechanické vlastnosti pro zvolený typ oceli. Pro ASŘ výše uvedených technologic-  
kých procesů chybí tedy fyzikálně zdůvodněný matematický základ, a proto je také v odborných pu-  
blikacích této problematice věnována značná pozornost.

Základní práce různých autorů zabývající se problematikou těchto modelů jsou uvedeny v seznamu  
litaratury. V současné době umožňuje stav fyzikálních poznatků úspěšně modelovat pouze dílčí proce-  
sy, které probíhají při tváření za tepla a při následném ochlazování, tj. i při tepelně-mechanickém  
zpracování nebo při tepelném zpracování. V podstatě lze současné matematické přístupy zařadit do tří  
kategorií:

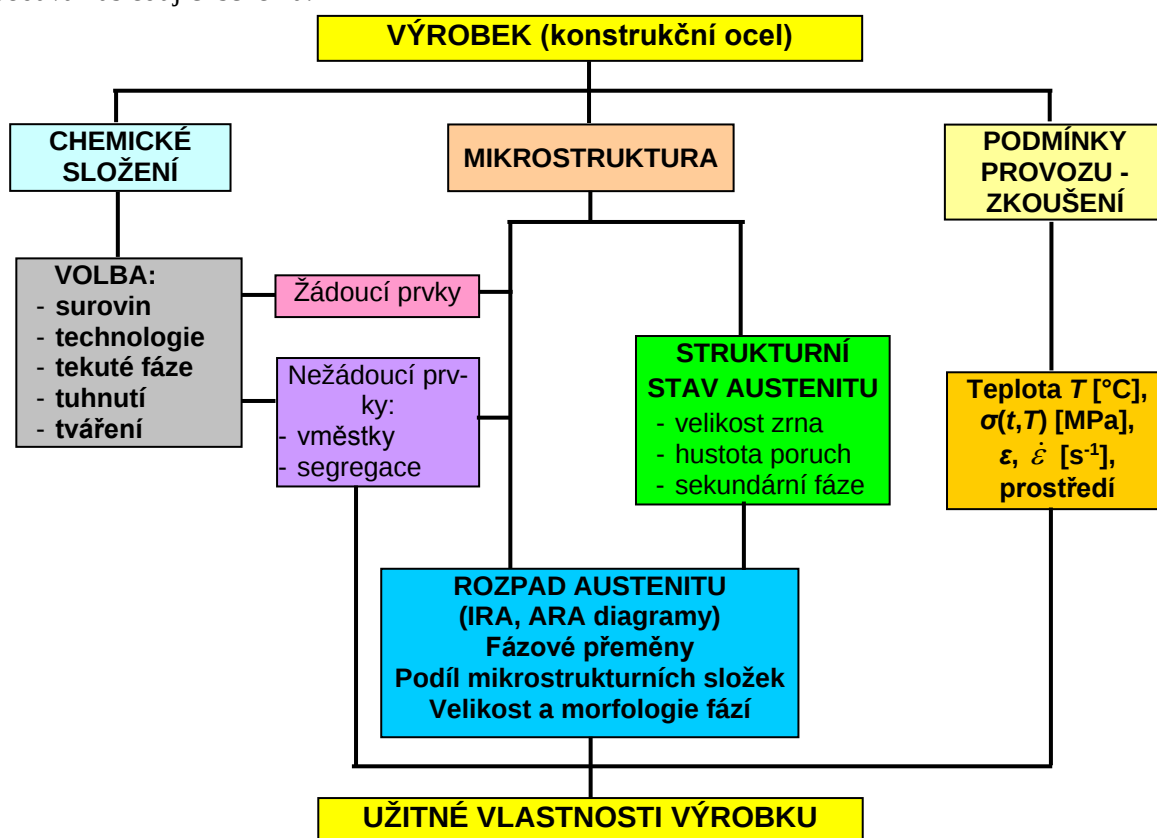
První a nejjednodušší model, který zanedbává fyzikální poznatky, používá pouze metody matematické statistiky: prakticky se blíží běžným metodám, využívaným při kontrole jednotlivých fází výroby. Může však být efektivní např. při sériové výrobě jednoho druhu výrobku.

Druhý, který ve značné míře využívá matematicky formulovaných fyzikálních zákonitostí, uplatňující se při technologickém procesu tepelného zpracování a který matematickou statistikou určené konstanty nahrazuje ty fyzikální zákonitosti, které nebylo dosud možno kvantifikovat. Umožňuje výpočet základních mechanických vlastností ( $R_{p0.2}$ ,  $R_m$ ,  $A_5$ ,  $Z$ ) na základě libovolné volby uhlíkové nebo nízkolegované ocele (s omezením do 0,5 % C a součtu ostatních legujících prvků do 5 %) podle libovolného schématu tepelného zpracování. Model je efektivní i při kusové výrobě, u malých a velkých vývalků, výkovků a příp. i odlitků. Do této kategorie lze přiřadit i model řízeného válcování, kování nebo tváření za tepla a model, který je dále prezentován.

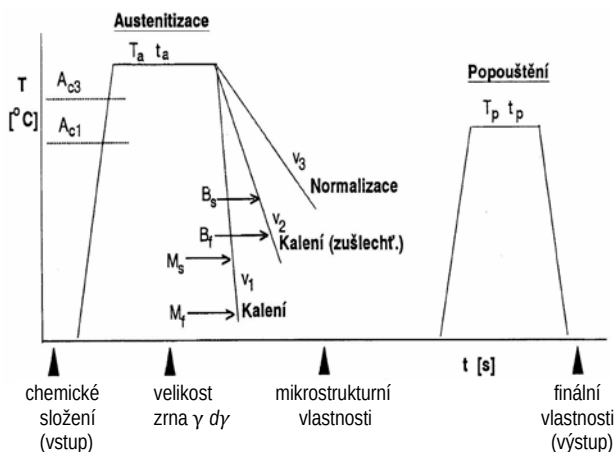
Třetí, který v největší míře využívá poznatků o fyzikálních zákonitostech a má tedy největší předpoklady obecného využití, budou-li ovšem k dispozici dostatečně přesná termodynamická a kinetická data pro předmětné kovové soustavy. Spolehlivě jej lze uplatnit pouze pro rovnovážné transformace.

Je třeba upozornit, že žádný z těchto dílčích modelů dosud nezahrnuje interakci všech přítomných prvků v oceli, segregační procesy na hranicích zrn a vlastností hranic zrn. Nicméně v současné době jsou segregační procesy studovány jen okrajově, a to proto, že většina výrobců oceli snižuje významně obsah nečistot, jako je S, Sn, P, takže tím je segregace škodlivých prvků významně omezena.

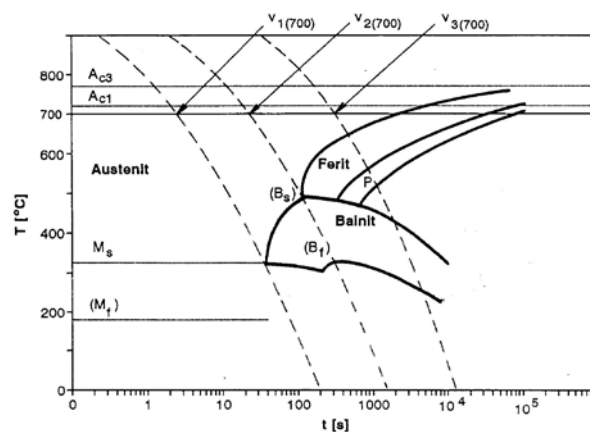
Přehled vlivu jednotlivých výše diskutovaných parametrů na užité vlastnosti ocelových výrobků podává následující schéma.



**Obr. 5.1** Vliv různých technologických parametrů na užité vlastnosti ocelových výrobků



Obr. 5.2 Postup při tepelném zpracování ocelí



Obr. 5.3 ARA diagram - závislost teploty a doby ochlazování na rozpad austenitu pro různé rychlosti ochlazování  $v_{700}$

Klasický postup tepelného zpracování (TZ) konstrukčních uhlíkových a nízkolegovaných podeu-  
tektoidních ocelí je uveden na obr. 5.2, který vychází z ARA diagramu – viz obr. 5.3.

Teplota austenitizace:  $T_a = \langle A_{c3}, A_{c3} + 50 \text{ °C} \rangle$

Rychlost ochlazování po austenitizace:  $v_1, v_2, v_3 = f(\text{geometrie a prostředí})$

Velikost austenitických zrn  $d\gamma = f(\text{chem. složení, } T_a, t_a, \sigma)$

Výstupní vlastnosti oceli =  $f(\text{chem. složení, } d\gamma, \text{ výchozí mikrostruktura, } T_p, t_p)$

Vliv rychlosti v na vznik struktury – viz obr. 5.3

pro  $v_{ochl} > v_1 \Rightarrow \text{martenzit} + \gamma_{zbyt.} \text{ (do 8 \%)}$

$v_2 < v_{ochl} < v_1 \Rightarrow \text{bainit} + \gamma_{zbyt.} \text{ (do 10 \%)}$

$v_3 < v_{ochl} < v_2 \Rightarrow \text{ferit/perlit} + \text{bainit}$

$v_{ochl} < v_3 \Rightarrow \text{ferit} + \text{perlit}$

Dílejší poznatek: Teplota  $T$  a čas  $t$  jsou rozhodující pro charakter výsledné struktury oceli, neboť se  
jedná o tepelně aktivované procesy.

## 5.1 Teoretický základ výpočtu parametru austenitizace $P_a$ a parametru popouštění $P_p$

**$P_a$  - parametr austenitizace**  $T_a$  [°C],  $t_a$  [h]

Parametr austenitizace umožňuje při hodnocení vlivu rychlosti ochlazování z austenitizační teploty  
hodnotit vliv velikosti zrna austenitu na jeho rozpadové charakteristiky, tj. na křivky počátku a konců  
fázových přeměn v ARA diagramech.

**$P_p$  - parametr popouštění**  $T_p$  [°C],  $t_p$  [h]

Parametr popouštění umožňuje hodnotit precipitační procesy při různých teplotách a dobách popo-  
uštění uhlíkových nebo nízkolegovaných ocelí. V podstatě vystihuje a matematicky správně vyjadřuje  
výše uvedené předpoklady o možnosti volby buďto vyšší teploty a kratší doby nebo naopak nižší tep-  
loty a delší doby na rozdíl od tzv. Larsen - Mülleroва parametru ( $K + T \ln t$ ), který se používá např. při  
hodnocení popouštění nebo creepových reakcí.

Základem tepelného zpracování (TZ) s výjimkou martenzitické transformace jsou difuzní procesy -  
Fickovy zákony a Dushanův - Langmuierův vztah pro  $D$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

Při výpočtu parametru austenitizace  $P_a$  a parametru popouštění  $P_p$  se vychází z konstatování, že  
podstatou tepelného zpracování s výjimkou martenzitické transformace jsou difuzní procesy, pro něž  
platí základní Fickovy zákony. Předpokládáme, že koeficient difúze  $D$  je v průběhu fázových trans-  
formací konstantní.

2. Fickův zákon (zjednodušeně)  $D = \text{konst.} \neq f(C)$ , kde  $C$  je koncentrace difundujícího prvku

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}. \quad (5.1)$$

Po integraci získáme závislost mezi  $C$  a  $x$  v čase  $t$ . Pro  $\infty$  dimenze lze získat funkce "chyb", v jejichž symetrickém středu lze definovat relativní gradient koncentrace  $g_{to}$ :

$$\frac{1}{4\pi g_{to}^2} = Dt. \quad (5.2)$$

Neuvažujeme-li změny chemického složení ani alotropické transformace, potom  $g_{to}$  bude konst. pro každou dvojici  $D_i t_i$ , takže

$$Dt = D_i t_i = \frac{1}{4\pi g_{to}^2}. \quad (5.3)$$

Podle Dushana - Langmuiera

$$D = \frac{\Delta H \delta^2}{N h} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (5.4)$$

$\Delta H$  - aktivační energie pro růst zrn [ $\text{J mol}^{-1}$ ],  $\delta$  - meziatomová vzdálenost [m],

$R$  - plynová konstanta [ $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ],  $N$  - Avogadrovo číslo [ $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ],

$T$  - teplota [K],  $h$  - Planckova konstanta [ $6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ ].

Pro malé teplotní změny je  $\delta = \text{konst.}$  a pro  $\Delta H = \text{konst.}$  platí  $Dt = D_o t_o$  - viz rovnice (5.3)

$$t \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = t_o \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_o}\right). \quad (5.5)$$

$$\ln \frac{t}{t_o} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right). \quad (5.6)$$

Rovnici vynásobíme  $R / \Delta H$

$$\frac{1}{T_o} = \frac{1}{T} - \frac{R}{\Delta H} \ln \frac{t}{t_o}. \quad (5.7)$$

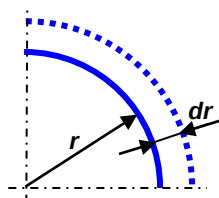
pro  $t_o = 1 \text{ h}$

$$P_a = T_o [K] = \left( \frac{1}{T} - \frac{R}{\Delta H} \ln t \right)^{-1} = \left( \frac{1}{T} - \frac{2,3 R}{\Delta H} \log t \right)^{-1} \quad (5.8)$$

$$P_a [^\circ\text{C}] = P_a [K] - 273$$

Na tomto parametru  $P_a$  (sjednocujícímu - normalizujícímu vliv teploty a doby při TZ) budou záviset fyzikální děje řízené difúzí, např.:

**Růst zrna** austenitu (feritu) při austenitizaci (rekrytalizaci).



$$\text{Rychlost růstu zrn } v = dr/dt = v_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right).$$

$$r \, dr/dt = \text{konst.}; T = \text{konst.}$$

$$\int r \, dr = \text{konst.} \int dt \rightarrow r^2 = k_T t,$$

$$k_T = d_a^2 / t_a^n [\text{m}^2 \text{s}^{-1}], \quad (5.9)$$

**Obr. 5.4** Schéma růstu zrn

$$k_T^{1/n} = k_o \exp\left(-\frac{\Delta H_{ef}}{RT_a}\right). \quad (5.10)$$

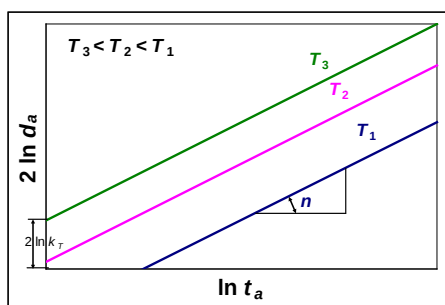
$t_a^n$  zahrnuje vliv nehomogenity, pohlcování zrn...

$k_T^{1/n}$  - rychlostní konstanta se stejným rozměrem jako difuzní koeficient  $D [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ .

V reálných systémech (nehomogenita, pohlcování zrn aj.%)  $t^n$ .

V technické praxi se většinou neměří průměr zrna  $d_a$ , ale udává se tzv. normované číslo  $k$ :

$$(1/d_a)^2 = 8 \cdot 2^k \rightarrow 2 \ln d_a = -3 \ln 2 - k \ln 2 \quad (5.11)$$



Úpravou rovnic (5.9) a (5.10) a dosazením (5.11) obdržíme

$$2 \ln d_a / n - \ln t_a = \ln k_T / n = \ln k_o - \Delta H / (R T_a) \quad (5.12)$$

Vynásobíme hodnotou  $n$

$$3 \ln 2 - k \ln 2 - n \ln t_a = \ln k_T = n \ln k_o - n \Delta H / (R T_a) \quad (5.13)$$

$$k = -3 - \frac{n \ln t_a}{\ln 2} - \frac{n \ln k_o}{\ln 2} - \frac{n \Delta H}{\ln 2 R T_a} \quad (5.14)$$

**Obr. 5.5** Závislost  $2 \ln d_a$  na  $\ln t_a$  dle rovnice (5.12) pro různé teploty austenitizace  $T_i$

Substitucí a matematickou úpravou rovnice (5.13) získáme pro  $n = \text{konst.}$  (viz obr. 5.5) finální vztah

$$\frac{\Delta \ln k_T}{\Delta 1/T_a} = - \frac{n \Delta H}{R} \quad (5.15)$$

a odtud určíme hledaný parametr  $\Delta H$ : 
$$\Delta H = \frac{R \Delta \ln k_T}{n \Delta 1/T_a} \quad (5.16)$$

Pro uhlíkové oceli:  $\Delta H = 240 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Pro nízkolegované (Mo, V) oceli:  $\Delta H = 420 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Jako příklad uvádíme naměřené hodnoty velikosti zrna dané parametrem  $k$  [ $\mu\text{m}$ ] pro ocel 15341

**Tabulka 5.1** Velikost zrna  $k$  pro ocel 15341 [ $\mu\text{m}$ ]

| Teplota<br>$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] | Doba žhání $t$ [h] |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                       | 0,5                | 1     | 2     | 3     | 4     | 6     | 9     | 13    | 18    |
| 850                                   | 10,76              | 10,28 | 10,28 | 10,28 | 10,58 | 10,38 | 10,76 | 10,24 | 10,28 |
| 890                                   | 9,54               | 9,08  | 8,98  | 8,42  | 9,16  | 10,00 | 9,72  | 8,67  | 9,03  |
| 930                                   | 8,91               | 9,22  | 9,54  | 9,40  | 8,15  | 8,73  | 9,54  | 9,53  | 7,63  |
| 970                                   | 7,08               | 5,89  | 5,78  | 6,93  | 4,93  | 5,91  | 5,55  | 6,96  | 6,23  |
| 1010                                  | 3,32               | 3,78  | 2,85  | 2,86  | 2,53  | 2,55  | 2,74  | 2,61  | 2,15  |
| 1050                                  | 4,29               | 3,51  | 2,83  | 2,13  | 2,51  | 1,56  | 2,24  | 1,56  | 1,57  |
| 1100                                  | 2,00               | 2,08  | 2,31  | 2,48  | 1,47  | 1,70  | 1,34  | 1,31  | 0,97  |

Regresí byla určena hodnota aktivační energie růstu zrna  $\Delta H = 254 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## 5.2 Výpočet transformačních teplot

Transformační teploty:  $A_{c1}$ ,  $A_{c3}$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $B_s$ ,  $B_f$  ve funkci chemického složení (do 0,5% C a součtu všech legujících prvků 5 %).

Ačkoliv transformační teploty lze v binárních systémech poměrně přesně vypočítat z termodynamických údajů, pro multikomponentní soustavy, kde se navíc uplatňují faktory interakce prvků je nutno použít statistických metod (metoda mnohonásobné lineární korelace). V podstatě umožňuje tato metoda vyjádřit transformační teplotu jako součet konstanty  $K_1$  a sumy násobků konstant  $K_i \cdot F_i$  (hm. %  $i$ -tého prvku):

$$\text{Transf. teplota} = K_1 + \sum_{i=1}^{i=n} K_i F_i, \quad (5.17)$$

Príslušné konstanty odpovídají údajům uvedeným v atlasech diagramů IRA a ARA a v pracích Andrews, a to pro transformační teploty  $A_{c1}$ ,  $A_{c3}$  a  $M_s$  a podle Steva a Haynese pro teplotu  $B_s$ .

Pro prvky s  $K_i < 0$  platí, že jsou  $\gamma$ -tvorné – austenitotvorné (s výjimkou Mo na  $M_s$  s výjimkou Cr a Mo na  $B_s$ ; v obou případech nerovnovážný stav).

Pro prvky s  $K_i > 0$  platí, že jsou  $\alpha$ -tvorné – feritotvorné bez ohledu, zda jde o nízkolegované či vysoko-  
legované oceli.

Andrews:

$$A_{c1} [^{\circ}\text{C}] = 723 - 10,7 \text{ Mn} - 16,9 \text{ Ni} + 29,1 \text{ Si} + 16,9 \text{ Cr} + 290 \text{ As} + 6,38 \text{ W} \quad (5.18)$$

Standardní odchylka  $\sigma = 11,5 ^{\circ}\text{C}$ .

$$A_{c3} [^{\circ}\text{C}] = 910 - 203 C^{1/2} - 15,2 \text{ Ni} + 44 \text{ Si} + 104 \text{ V} + 31,5 \text{ Mo} + 13,1 \text{ W} \quad (5.19)$$

Standardní odchylka  $\sigma = 16,7^{\circ}\text{C}$ .

$$M_s [^{\circ}\text{C}] = 512 - 453 \text{ C} - 16,9 \text{ Ni} + 15 \text{ Cr} - 9,5 \text{ Mo} + 217 \text{ C}^2 - 71,5 \text{ C} \cdot \text{Mn} - 67,6 \text{ C} \cdot \text{Cr} \quad (5.20)$$

95 % hodnot leží v intervalu  $M_s \pm 25^{\circ}\text{C}$ .

Poznámka: chemická značka ve vzorci udává hmotnostní % příslušného prvku v oceli.

Steven a Heynes:

Informativně:  $M_{10} \% \dots (M_s - 10^{\circ}\text{C})$  leží v intervalu přesnosti  $\pm 8^{\circ}\text{C}$ ,  
 $M_{50} \% \dots (M_s - 47^{\circ}\text{C})$   $\pm 9^{\circ}\text{C}$ ,  
 $M_{90} \% \dots (M_s - 103^{\circ}\text{C})$   $\pm 12^{\circ}\text{C}$ .

Dle Kristinena a Marburgyho:

$$M_f [^{\circ}\text{C}] = M_s - 215 \quad (5.21)$$

Steven a Heynes:

$$B_s [^{\circ}\text{C}] = 830 - 270 \text{ C} - 90 \text{ Mn} - 37 \text{ Ni} - 70 \text{ Cr} - 83 \text{ Mo}. \quad (5.22)$$

$$B_{50} [^{\circ}\text{C}] = B_s - 60 \quad (90 \% \text{ hodnot v intervalu } \pm 30^{\circ}\text{C}) \quad (5.23)$$

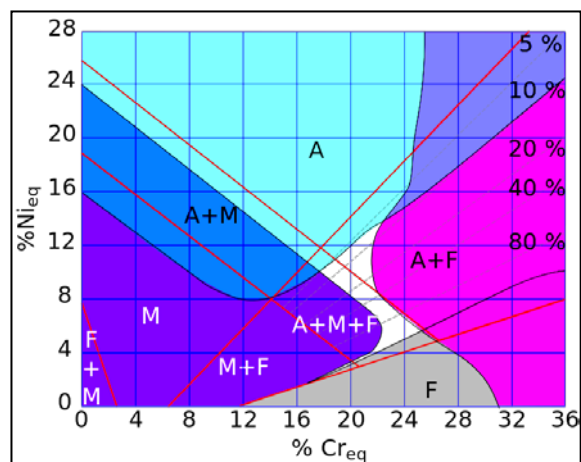
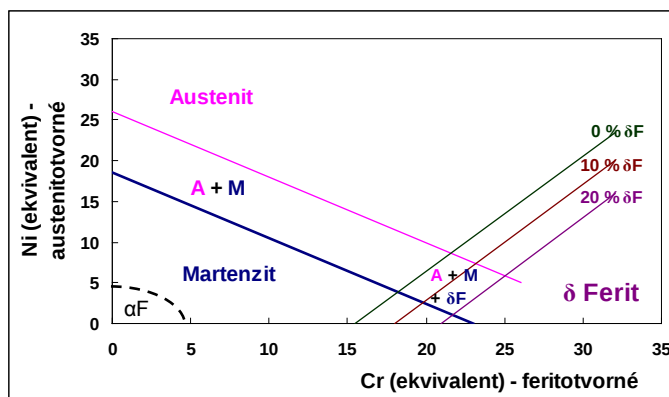
$$B_f [^{\circ}\text{C}] = B_s - 120 \quad (5.24)$$

Teplota  $M_f$  byla vzata pro výpočty jako  $(M_s - 103)^{\circ}\text{C}$  a  $B_f$  jako  $(B_s - 120)^{\circ}\text{C}$ .

Obor platnosti výše uvedených rovnic: do 0,5 hm. % C (podeutektoidní oceli) a součtu ostatních legujících prvků do 5 hm. %.

### Modifikovaný Schaefflerův diagram

Pro vysokolegované oceli s ohledem na martenzitické stárnutí oceli a transformované poloautomatické oceli - dvoufázová oblast  $\alpha + \gamma$  lze pro předběžný odhad struktury využít Schaefflerova diagramu – viz obr. 5.6.



**Obr. 5.6** Schaefflerův diagram (obrázek vpravo – převzat z Wikipedie)

$$\text{Ni(ekv.)} = \text{Ni} + 30 (\text{C} + \text{N}) + 0,5 \text{ Mn} + 0,7 \text{ Co} + 0,3 \text{ Cu} \quad (5.25)$$

$$\text{Cr(ekv.)} = \text{Cr} + 2 \text{ Si} + 1,5 \text{ Mo} + 5 \text{ V} + 5,5 \text{ Al} + 1,7 \text{ Nb} + 1,5 \text{ Ti} + 0,7 \text{ W} \quad (5.26)$$

### **5.3 Výpočet kritické rychlosti ochlazování**

Výpočet  $v_1$  až  $v_3$  - přiřazení  $v_{700}$  ochlazování – viz obr. 5.3:

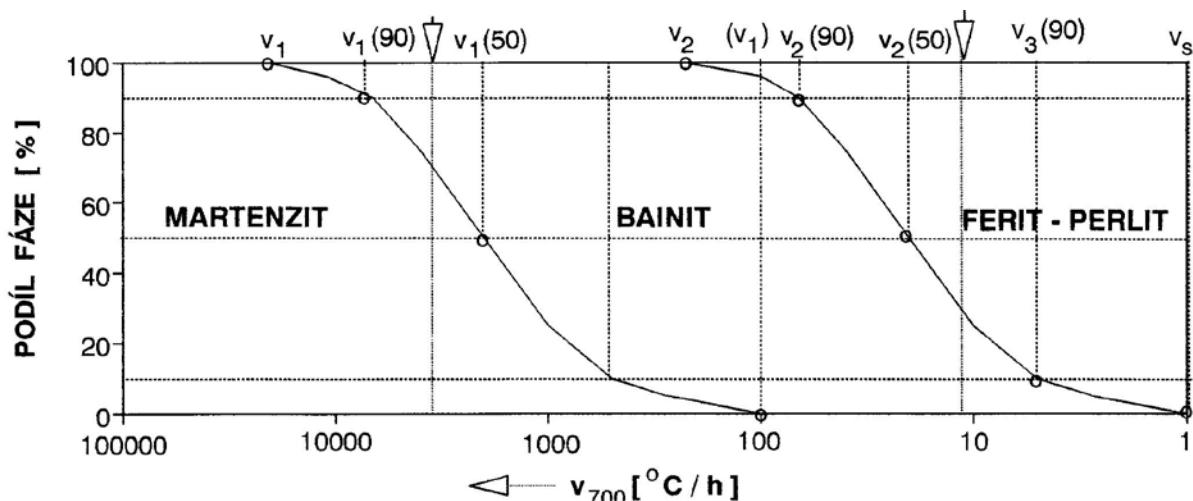
$v_1(90)$  - 90 % martenzit + 10 % zbytkový austenit (převážně)

$v_1(50)$  - 50 % martenzit + 50 % bainit

$v_2(90)$  - 90 % bainit + 10 % ferit+perlit + zbytkový austenit (zanedbat.)

$v_2(50)$  - 50 % bainit + 50 % ferit+perlit

$v_3(90)$  - 90 % ferit+perlit + 10 % bainit



**Obr. 5.7** Závislost podílu strukturních složek na rychlosti ochlazování při teplotě 700 °C

Jak vyplývá z obr. 5.7, je velmi důležitá rychlost ochlazování a při teplotě 700 °C ( $v_{700}$ ), je v souřadnicích teplota versus  $v_{700}$  téměř lineární (obr. 5.3). Určuje pro dané chemické složení podíl jednotlivých struktur: martenzit, bainit a ferit-perlit. Tato rychlost ochlazování je dána rozměrem a tvarem vývalku nebo výkovku ochlazovaného v různém prostředí (vzduch, voda, olej). Podle rychlosti ochlazování totiž a v závislosti na chemickém složení bude záviset podíl jednotlivých strukturních fází. Závislost podílu jednotlivých mikrostruktur na rychlosti ochlazování a chemickém složení a také na parametru austenitizace byla určena rovněž pomocí statistických metod a dále byly statisticky navrženy konstanty vyjadřující vliv jednotlivých prvků a parametru austenitizace (teplota a doba ohřevu před ochlazováním) a následně pak příslušné procento vzniklé strukturní fáze. A právě procento příslušné struktury určuje celkovou tvrdost oceli, neboť platí, že každá z přítomných strukturních složek se podílí na celkové tvrdosti svým váženým průměrem. Obecně lze formulovat výše uvedený slovní popis následující rovnicí:

$$\log v_i(\% Y) = E - \sum_{j=1}^{j=n} (K_F F_j) - K_P P_a, \quad (5.27)$$

kde  $i = 1$  (martenzit);  $i = 2$  (bainit);  $i = 3$  (ferit+perlit),

$Y$  - procentuální podíl fáze  $Y = 90\%$ ;  $50\%$ ,

$E, K_F, K_P$  - konstanty ( $> 0$ ),

$P_a$  - parametr austenitizace ( $P_a > 0$ ),

$F$  - hm.% prvku ( $F > 0$ ).

Konstanty  $E, K_F, K_P$  byly určeny statistickými metodami experimentálně (ARA diagramy) a vypočítají:

$K_P$  - vliv  $D\gamma$  a  $K_F$  - vliv prvků na kinetiku fázové transformace v anizotermických podmínkách, jsou-li porovnávány při  $i = \text{konst.}$ , např.  $v_1, v_1(90)$  a  $v_1(50)$ . Čím je vyšší hodnota  $K_P$ , tím nižší  $v_1$ , tím větší posun ARA diagramu k delším časům a větším průměrům ocelových meziproduktů [mm].

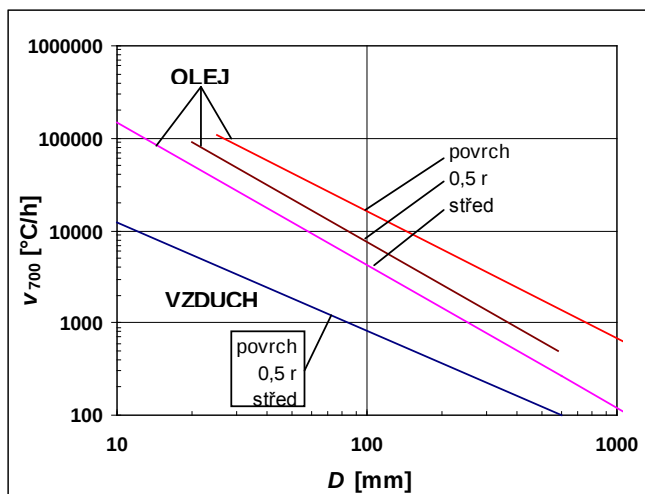
Posloupnost kalitelnosti posunu oblastí v ARA diagramu doprava je

pro  $v_1$ :  $C \rightarrow Mn \rightarrow Mo \rightarrow Ni \rightarrow Cr$ ,

pro  $v_2$ :  $C \rightarrow Mo \rightarrow Mn \rightarrow Ni \rightarrow Cr$ ,

pro  $v_3$ :  $Ni \rightarrow Mn \rightarrow C \rightarrow Mo \rightarrow Cr$ .

Vzhledem k tomu, že rychlosti ochlazování lze pro různé průměry a tvary výrobků ochlazovaných v různých prostředích vypočítat nejen pro povrch, ale i střed nebo pro polovinu poloměru, jak např. je ukázáno na obr. 5.8, můžeme podíl jednotlivých strukturních složek podle rovnice (5.27) vypočítat.



**Obr. 5.8** Závislosti rychlosti ochlazování  $v_{700}$  na průměru válce  $D$

**Tabulka 5.2** Parametry pro výpočet kritické rychlosti ochlazování  $v_{700}$

|                | E     | C    | Mn   | Ni   | Cr   | Mo          | Pa     | n   | 2σ   |
|----------------|-------|------|------|------|------|-------------|--------|-----|------|
| $\log v_1$     | 9,81  | 4,62 | 1,05 | 0,54 | 0,50 | 0,66        | 0,0018 | 63  | 0,49 |
| $\log v_1(90)$ | 8,76  | 4,04 | 0,96 | 0,49 | 0,58 | 0,97        | 0,0010 | 74  | 0,54 |
| $\log v_1(50)$ | 8,50  | 4,13 | 0,86 | 0,57 | 0,41 | 0,94        | 0,0012 | 80  | 0,61 |
| $\log v_2$     | 10,17 | 3,80 | 1,07 | 0,70 | 0,57 | 1,58        | 0,0032 | 82  | 0,60 |
| $\log v_2(90)$ | 10,55 | 3,65 | 1,08 | 0,77 | 0,61 | 1,49        | 0,0040 | 90  | 0,82 |
| $\log v_2(50)$ | 8,74  | 2,23 | 0,86 | 0,56 | 0,59 | 1,60        | 0,0032 | 102 | 0,90 |
| $\log v_3(90)$ | 7,51  | 1,38 | 0,35 | 0,93 | 0,11 | 2,31        | 0,0033 | 63  | 0,80 |
| $\log v_3$     | 6,36  | 0,43 | 0,49 | 0,78 | 0,26 | 0,38 + 2 Mo | 0,0019 | 71  | 0,51 |

## 5.4 Stanovení výsledné struktury

Při výpočtu podílu a tvrdosti jednotlivých strukturních složek (feritu + perlitu, bainitu, martenzitu) a jejich směsí v závislosti na chemickém složení,  $P_a$  a na rychlosti ochlazování se vychází z předpokladu, že teplota dovalcování (při válcování za tepla), nebo teplota austenitizace při tepelném zpracování nepřekročí hodnotu  $A_{C3}$  + cca 150 °C, tj. že austenitické zrno nebude neúměrně hrubé a že nedojde k natavení sekundárních fází, např. sulfidických vměstků nebo dokonce hranic zrn. Pro toto rozmezí teplot je dále známa závislost velikosti zrna v austenitu na teplotě a době austenitizace, resp. dovalcování, tudíž je znám i vliv tohoto parametru na následné fázové transformace při rozpadu austenitické struktury při ochlazování.

### Postup při výpočtu:

- Výpočet  $v_1$ ,  $v_1(90)$ ,  $v_1(50)$ ,  $v_2$ ,  $v_2(90)$ ,  $v_2(50)$ ,  $v_3(90)$  a  $v_3$  dle parametrů v tabulce 5.2.
- Výpočet kinetiky % fází (tj. podílu fází  $Y_i$ )
- Přiřazení příslušnému intervalu  $v_{700}$  pro  $v_i(50)$  až  $v_i(90)$ ,

např.  $Y_1$  pro  $v_1(50) < v_{700} < v_1(90)$ . Platí:

$$Y_1(90) = a_1 + b_1 \log v_1(90); \quad Y_1(50) = a_1 + b_1 \log v_1(50)$$

Odtud:  $90 - 50 = b_1 [\log v_1(90) - \log v_1(50)]$

$$b_1 = 40 / [\log v_1(90) - \log v_1(50)]; \quad a_1 = 90 - b_1 \log v_1(90).$$

Výsledek:

$$Y_{1(700)} = a_1 + b_1 \log v_{700} \quad \dots \% \text{ martenzitu}$$

$$Y_{2(700)} = 100 - Y_{1(700)} \quad \dots \% \text{ bainitu}$$

Stejným způsobem vypočteme podíl fází pro ferit+perlit / bainit, tj. pro  $v_{700}$  {  $v_2(90)$ ,  $v_3(50)$  }

$$\text{Obecný výpočet } i \text{ fáze:} \quad Y_{i(700)} = 90 - \frac{40 \log v_i(90) - \log v_{i(700)}}{\log v_i(90) - \log v_i(50)}. \quad (5.28)$$

## 5.5 Určení výsledných mechanických vlastností

Výpočet  $HV$  každé strukturní složky:

$$HV = L + \sum_{i=1}^{i=n} (R_i F_i) + Z \log v \quad (5.29)$$

$L, R_i$  konstanty

$F_i$  hm.%  $i$ -tého prvku

$Z$  je konstanta jen pro martenzit, jinak je

$$Z = \text{konst.} + \sum_{i=1}^{i=n} (R_i^* F_i), \text{ kde } R^* = \text{konst.} \quad (5.30)$$

$$HV_M = 127 + 949 C + 27 Si + 11 Mn + 8 Ni + 16 Cr + 21 \log v \quad (5.31)$$

Poznámka: Zpevnění uhlíkem je vysoké.

$$HV_B = -323 + 185 C + 330 Si + 153 Mn + 65 Ni + 144 Cr + 191 Mo + \\ + \log v (89 - 53 C - 55 Si - 22 Mn - 10 Ni - 20 Cr - 33 Mo) \quad (5.32)$$

$$HV_{FP} = 42 + 223 C + 53 Si + 30 Mn + 12,6 Ni + 7 Cr + 19 Mo + \\ + \log v (10 - 19 Si + 30 Mn + 12,6 Ni + 8 Cr + 130 V) \quad (5.33)$$

Vážený průměr  $HV$  objemových podílů jednotlivých strukturních složek - aditivní pravidlo.

Výpočet  $HV$  po ochlazení z  $T_a$

$$HV_{\text{celk}} = HV_M \cdot Y_M / 100 + HV_B \cdot Y_B / 100 + HV_{FP} \cdot Y_{FP} / 100 = \sum HV_i \cdot Y_i / 100 \quad (5.34)$$

kde  $Y_M, Y_B, Y_{FP}$  - objemový podíl martenzitu, bainitu a feritu-perlitu [%]

$HV_M, HV_B, HV_{FP}$  - tvrdost příslušných strukturních složek

Vztah mezi tvrdostí dle Vickerse a mezí pevnosti pro oceli:

$$HV = 0,2965 R_m + 24,8 \quad \text{pro } R_m = 600 \dots 3300 \text{ MPa} \quad (5.35)$$

**Výsledek:** Po ochlazení z  $T_a$  (voda, olej, vzduch, geometrie vzorků, nebo  $v_{700}$ ) lze určit % fází, jejich tvrdost a pravidlem aditivnosti i  $HV = f(R_m)$  a  $R_m$ .

$R_{p02} = f(R_m, P_p)$  - viz dále.

## 5.6 Výpočet popouštění

### Výpočet kritického parametru popouštění $P_{pc}$

Pro popouštěcí reakce se využívá fyzikálního poznatku, že počínaje určitou teplotou a dobou popouštění nastává pokles tvrdosti, který je díky parametru popouštění linearizován a spád přímkové závislosti  $HV$  vs.  $P_p$  je pro jednotlivé strukturní složky určen, takže podle obr. 5.9, lze výslednou tvrdost rovněž vypočítat.

$$1000 / P_{pc(M)} = 1,365 - (0,205 C + 0,233 Mo + 0,135 V) \quad (5.36)$$

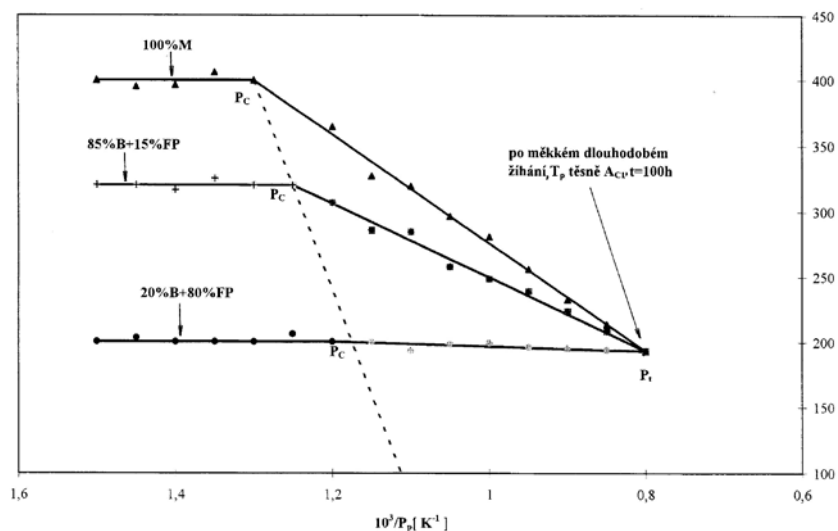
$$1000 / P_{pc(B)} = 1,290 - (0,205 C + 0,233 Mo + 0,135 V) \quad (5.37)$$

$$1000 / P_{pc(FP)} = 1,197 - (0,205 C + 0,233 Mo + 0,135 V) \quad (5.38)$$

Po popouštění je tvrdost dle Vickerse pro jednotlivé výchozí strukturní složky:

$$HV_{M(\text{pop.})} = -74 - 434 C - 368 Si + 15 Mn + 37 Ni + 17 Cr - 335 Mo - 2235 V + \\ + 1000/P_p (260 + 616 C + 321 Si - 21 Mn - 35 Ni - 11 Cr + 352 Mo + 2345 V) \quad (5.39) \\ 2\sigma = 20 HV$$

$$HV_{B(\text{pop.})} = 262 + 163 C - 349 Si - 64 Mn - 6 Ni - 186 Cr - 458 Mo - 857 V + \\ + 1000/P_p (-149 + 43 C + 336 Si + 79 Mn + 16 Ni + 196 Cr + 496 Mo + 1094 V) \quad (5.40) \\ 2\sigma = 18 HV$$



**Obr. 5.9** Závislost tvrdosti jednotlivých strukturních složek (martenzit, bainit a ferit-perlit) na parametru popouštění

Samotný výpočet směsi strukturních složek a jim odpovídající hodnoty tvrdosti k úplnému zhodnocení nestačí, a proto lze použít vztahů pro přepočet tvrdosti podle Vickerse na hodnoty podle Brinella a pro mez pevnosti  $R_m$ . Tak lze vypočíst i mez kluzu  $R_{p02}$  a vypočíst hodnotu prodloužení  $A_5$  a zúžení  $Z$ :

Výpočet  $R_{p02}$ :

$$R_{p02} = \left[ K_{l(FP)} \frac{1000}{P_p} + K_{o(FP)} \right] \frac{R_{m(FP)} Y_{FP}}{100} + \left[ K_{l(B)} \frac{1000}{P_p} + K_{o(B)} \right] \frac{R_{m(B)} Y_B}{100} + \left[ K_{l(M)} \frac{1000}{P_p} + K_{o(M)} \right] \frac{R_{m(M)} Y_M}{100} \quad (5.41)$$

$$R_{p02} = \sum_{i=1}^{i=3} \left( K_i \frac{1000}{P_p} + K_{oi} \right) \frac{R_{mi} Y_i}{100} \quad (5.42)$$

**Tabulka 5.3** Parametry pro výpočet celkové mez kluzu  $R_{p02}$

| i | Složka       | $K_i$ | $K_{oi}$ | $r$   | $s$   | Důležitost |
|---|--------------|-------|----------|-------|-------|------------|
| 1 | Ferit-perlit | 0,096 | 0,491    | 0,124 | 0,035 | nevýznamné |
| 2 | Bainit       | 0,368 | 0,439    | 0,853 | 0,012 | významné   |
| 3 | Martenzit    | 0,482 | 0,368    | 0,645 | 0,031 | významné   |

Výpočet  $A_5$ :  $A_5 = -0,023 R_m + 40,1 [\%]; \quad s = 2,1 \%$  (5.43)

Výpočet  $Z$ :  $Z = -0,025 R_m + 85,4 [\%]; \quad s = 3,4 \%$  (5.44)

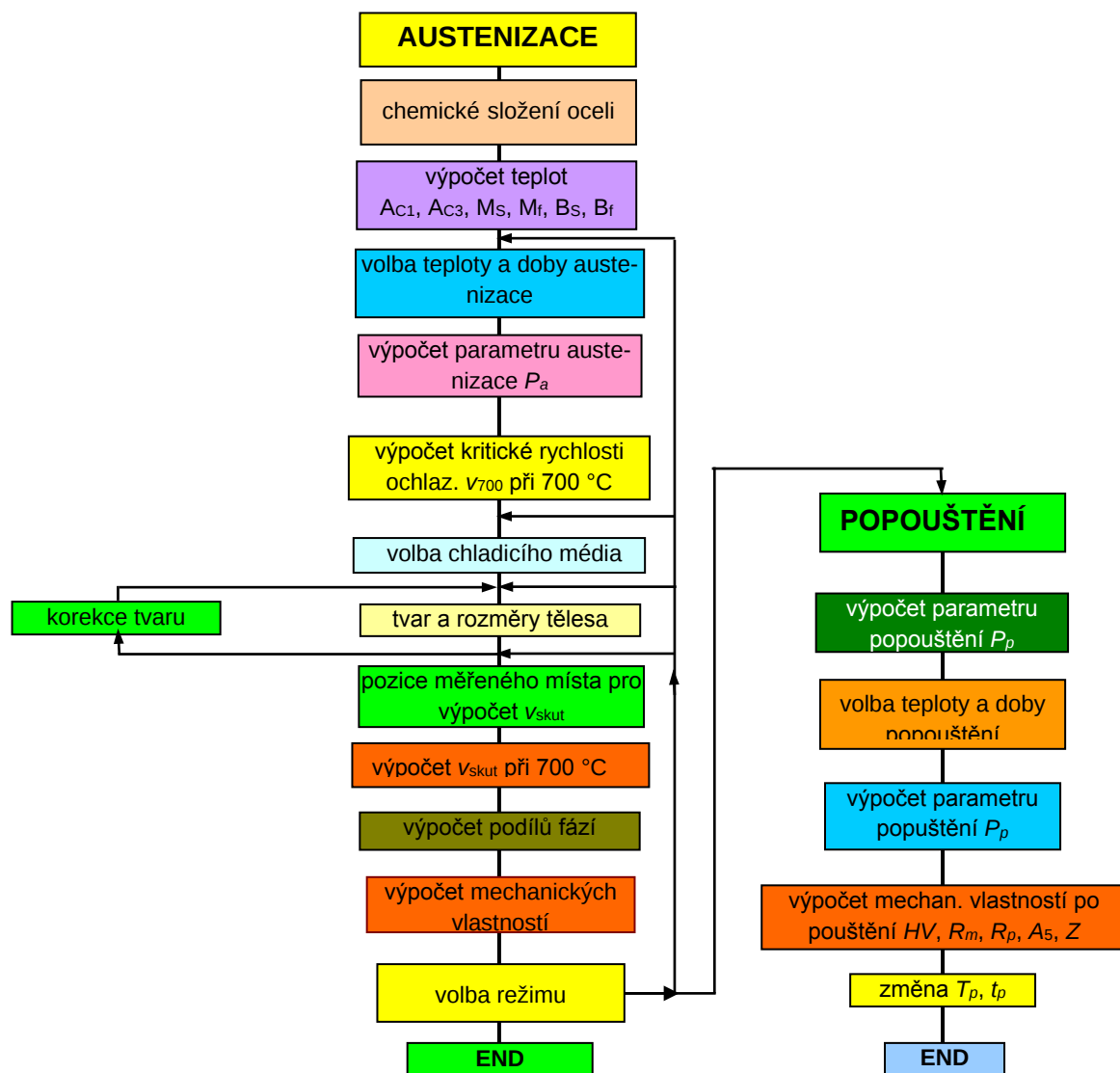
## 5.7 Program pro výpočet TZ ocelí

Dříve než uživatel použije předložený model musí si uvědomit obor jeho platnosti:

- model lze použít pro chemické složení:  $0,1 \text{ hm. \%} \leq C \leq 0,5 \text{ hm. \%}$ . Součet všech legujících prvků nesmí překročit  $5 \text{ hm. \%}$ . ( $Mn \leq 1,5 \%$ ,  $Si \leq 0,5 \%$ ,  $Cr \leq 3 \%$ ,  $Ni \leq 3 \%$ ,  $Mo \leq 1 \%$ ).
- pro rozmezí teplot austenitizace  $<A_{C3} + 10; A_{C3} + 150> [^{\circ}C]$ .
- pro teploty popouštění na  $450^{\circ}C$  do  $A_{C1}$  po dobu ne delší než 50 hodin (max. 100 hod.)

Model dále umožňuje určit výsledky mechanických vlastností po tzv. žhání "naměkko", kdy by vypočtené tvrdosti po velmi pomalém ochlazování z teploty austenitizace ( $A_{C3} + 20$ )  $^{\circ}C$ , tj. po dosažení feriticko-perlitické struktury měly zhruba odpovídat kalení a následnému dlouhodobému žhání 50 h na teplotě ( $A_{C1} - 20$ )  $^{\circ}C$ .

Program je dialogově zpracován v jazyce QBASIC a umožňuje rychlou orientaci zhodnocení vlivu chemického složení a parametrů tepelného zpracování nebo podmínek ochlazování z teploty dovalcování kulatiny nebo plochých vývalků. Na obr. 5.10 je uveden vývojový diagram programu.



**Obr. 5.10** Vývojový diagram programu pro výpočet tepelného zpracování nízkolegovaných ocelí (austenitizace a popouštění)

**Postup vlastního výpočtu** lze shrnout do následujících fází:

- Zadání typu oceli dle ČSN nebo označení čísla tavby. Tento kód slouží jako identifikátor výstupního souboru pro tiskovou sestavu. Počítač předradí každému souboru navíc písmeno S z důvodu snadnější orientace v adresáři. Informace o průběhu vlastních výpočtů i výsledky jsou průběžně zaznamenávány do tohoto výstupního souboru v ASCII znacích. Po skončení všech výpočtů pro zvolenou ocel či zkušební vzorek lze si soubor prohlédnout na obrazovce pomocí klávesy F3 nebo F4 např. v Total Commander nebo pomocí „Poznámkového bloku“. Výsledky lze tisknout přímo na příslušné tiskárně připojené k PC.
- Zadání chemického složení oceli. Koncentrace legujících prvků se udávají v hm. %, přičemž u většiny z nich jsou předepsány maximální přípustné obsahy, pro něž lze použít další výpočty. Jedná se o následující prvky: C, Mn, Si, P, S, Ni, Co, Cr, Mo, V, Ti, W, Cu, Al, As. Pokud se v oceli některý z nabízených prvků nevyskytuje, lze požitím klávesy <ENTER> přidělit 0 % danému prvku. Po ukončení zadání složení oceli je dána možnost korekce či opravy chybného údaje koncentrace některého z prvků. Sumární obsah všech prvků nesmí přesáhnout 5 hm. %.

- c) Výpočet teplot přeměny  $A_{c1}$  a  $A_{c3}$  při ohřevu, tj. počátek a ukončení austenitizace, teplot  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $B_s$ ,  $B_f$ , tj. teplot vzniku či ukončení martenzitické nebo bainitické reakce.
- d) Zadání teploty  $T_a$  [°C] a doby  $t_a$  [h] austenitizace. Na terminálu je předepsán doporučený teplotní interval.
- e) Výpočet parametru austenitizace  $P_a$  [°C]. Dle chemického složení oceli se automaticky vybere příslušná hodnota aktivační energie  $\Delta H$ .
- f) Výpočet kritické rychlosti ochlazování při teplotě 700 °C z oblasti austenitizace podle diagramu ARA [°C/h]:  
V1 - vznik 100 % martenzitu,  
V1(90) - vznik 90 % martenzitu, 10 % bainitu,  
V1(50) - vznik 50 % martenzitu, 50 % bainitu,  
V2 - vznik 100 % bainitu,  
V2(90) - vznik 90 % bainitu, 10 % feritu a perlitu,  
V2(50) - vznik 50 % bainitu, 50 % feritu a perlitu,  
V3(90) - vznik 90 % feritu a perlitu, 10 % bainitu,  
V3 - vznik 100 % feritu a perlitu ve struktuře, vše v jednotkách [°C/h].
- g) Volba chladicího média, lze volit ochlazování ve vodě (V), oleji (O) nebo na vzduchu (A). Programově jsou povolena používat malá nebo velká písmena.
- h) Volba tvaru tělesa - válec (V) nebo obdélník (O), resp. čtverec (O).
- i) Volba rozměrů tělesa - u válce se zadává průměr, u obdélníku šířka a tloušťka [mm]. Těleso obdélníkového průřezu se transformuje na válcovité těleso o ekvivalentním průměru.
- j) Volba místa v průřezu tělesa pro výpočet skutečné rychlosti ochlazování, lze volit střed (osu) válcovitého tělesa, vzdálenost 0.5  $r$  od středu tělesa nebo 0.8  $r$  od středu tělesa (tedy v blízkosti povrchu skutečného či ekvivalentního válce).
- k) Výpočet skutečné rychlosti ochlazování při smluvní teplotě 700 °C [°C/h].
- l) Výpočet podílu fází ve struktuře, odhadnuté objemové podíly množství martenzitu, bainitu a feritu-perlitu ve struktuře oceli.
- m) Odhad mechanických vlastností:  
HV - tvrdost podle Vickerse,  
 $R_m$  - mez pevnosti v tahu,  
HB - tvrdost podle Brinella,  
 $d$  - průměr vtisku při Brinellově zkoušce tvrdosti.
- n) Volba dalšího postupu výpočtu - MENU  
- volba jiné teploty a doby austenitizace  
- volba jiného chladicího média  
- volba jiného tvaru a rozměrů tělesa  
- volba jiného místa měření skutečné rychlosti ochlazování  
- volba režimu popouštění  
- ukončení výpočtů
- Režim popouštění:**
- o) Výpočet kritického parametru popouštění  $P_{pc}$  pro dané chemické složení oceli.
- p) Volba teploty  $T_p$  a doby  $t_p$  popouštění/žihání pro výchozí směs mikrostruktur.
- q) Výpočet parametru popouštění  $P_p$  [°C].
- r) Odhad mechanických vlastností:  
HV – tvrdost podle Vickerse,  
HB – tvrdost podle Brinella,  
 $R_m$  – mez pevnosti v tahu,  
 $R_{p02}$  – mez kluzu,  
 $A_5$  – tažnost,  
 $Z$  – zúžení.



## Shrnutí pojmů

Parametr austenitizace  $P_a$

Parametr popouštění  $P_p$

ARA diagramy pro oceli

Transformační teploty:  $A_{c1}$ ,  $A_{c3}$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $B_s$ ,  $B_f$

Kritická rychlost ochlazování  $v_{700}$

Schaefflerův diagram



## Otázky k probranému učivu

Jaký mají význam parametr austenitizace  $P_a$  a parametr popouštění  $P_p$  při tepelném zpracování ocelí?

Jak působí individuálně prvky v ocelích na hodnoty transformačních teplot  $A_{c1}$ ,  $A_{c3}$ ,  $M_s$ ,  $B_s$ ?

Jaké musí být číselné hodnoty kritických rychlostí ochlazování  $v_{700}$  pro vznik 90 % martenzitu, 50 % martenzitu + bainitu, 90 % bainitu a 90 % feritu + perlitu pro daný typ oceli? Máte k dispozici ARA diagram konkrétní oceli.

Jaké budou rychlosti ochlazování po austenitizaci daného typu oceli při aplikaci těchto médií: kalení do vody, kalení do oleje nebo volné ochlazování na vzduchu.

Jaké budou rychlosti ochlazování ve válcovitém tělese o průměru 500 mm kaleném v oleji napříč průřezem?

Jak lze určit výslednou tvrdost oceli dané značky při aplikaci konkrétního chladicího media (znáte  $v_{700}$ )?

Jak se budou měnit strukturně – mechanické vlastnosti při popouštění – vliv teploty a času?



## Úlohy k řešení

**Úloha 5.1:** Vypočítejte teploty  $A_{c1}$ ,  $A_{c3}$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $B_s$ ,  $B_f$  pro tři různé oceli a porovnejte je s údaji v ARA diagramech ocelí příslušných značek.

**Tabulka 5.4** Chemické složení tří ocelí [hm. %]

| Typ oceli    | C    | Mn   | Si   | P     | S     | Cr   | Ni   | Mo   | V    | Poznámka          |
|--------------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------------------|
| <b>15341</b> | 0,43 | 1,12 | 0,25 | 0,021 | 0,009 | 1,24 | 0,14 | 0,27 | 0,12 |                   |
| <b>16333</b> | 0,21 | 0,70 | 0,25 | 0,016 | 0,008 | 1,28 | 1,77 | 0,32 | 0,08 |                   |
| <b>K8Z</b>   | 0,33 | 0,64 | 0,36 | 0,016 | 0,008 | 0,92 | 0,25 | 0,28 | 0,12 | Modif. ocel 15235 |

**Úloha 5.2:** Návrh vhodného režimu TZ pro konkrétní typ oceli.

Navrhněte technologii tepelného zpracování pro zadanou ocel dle navrženého modelu – viz příslušný SW. Zvolte vhodné chladicí médium po austenitizaci oceli, tvar a velikost polotovaru z oceli a případně navrhněte i vhodný režim popouštění. Proved'te konfrontaci s ARA diagramem příslušné značky oceli (viz příklad na obr. 5.11) z hlediska teplot přeměny  $A_{c1}$  a  $A_{c3}$  při ohřevu a teplot  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $B_s$ ,  $B_f$ . Navrhněte vhodné rychlosti ochlazování  $v_{700}$  tak, abyste získali po kalení (ochlazení) strukturu obsahující 90 % martenzitu; 50 % martenzitu + 50 % bainitu; 90 % bainitu + zbytek ferit-perlit a 90 % feriticko-perlitické struktury. Proved'te konfrontaci mechanických vlastností po procesu ochlazování a po následném režimu popouštění s ARA diagramem na obr. 5.11.

Chemické složení oceli [hm. %]: C – 0,43 %; Si – 0,20 %; Mn – 0,80 %; P – 0,020; S – 0,020 %; Ni – 0,85 %

# **CONTINUOUS COOLING TRANSFORMATION DIAGRAM**

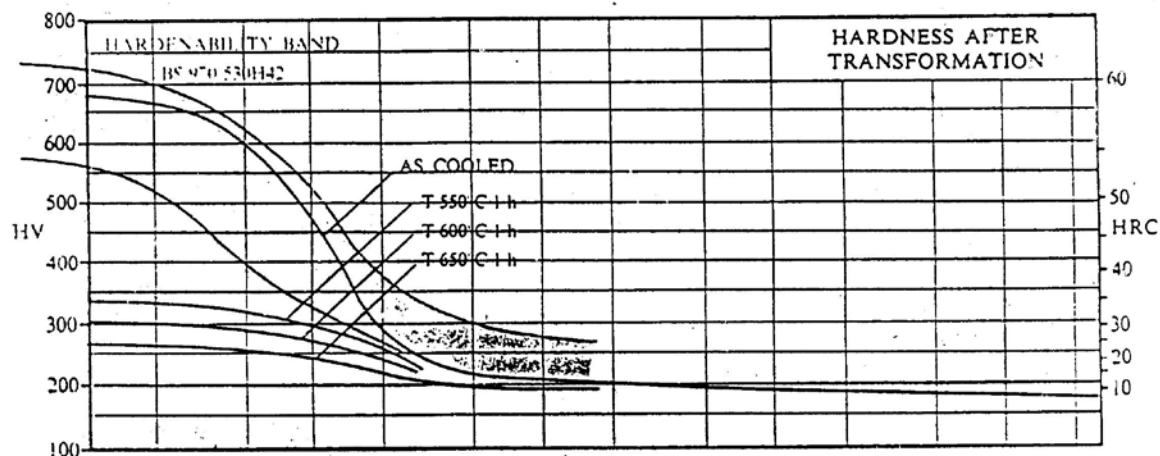
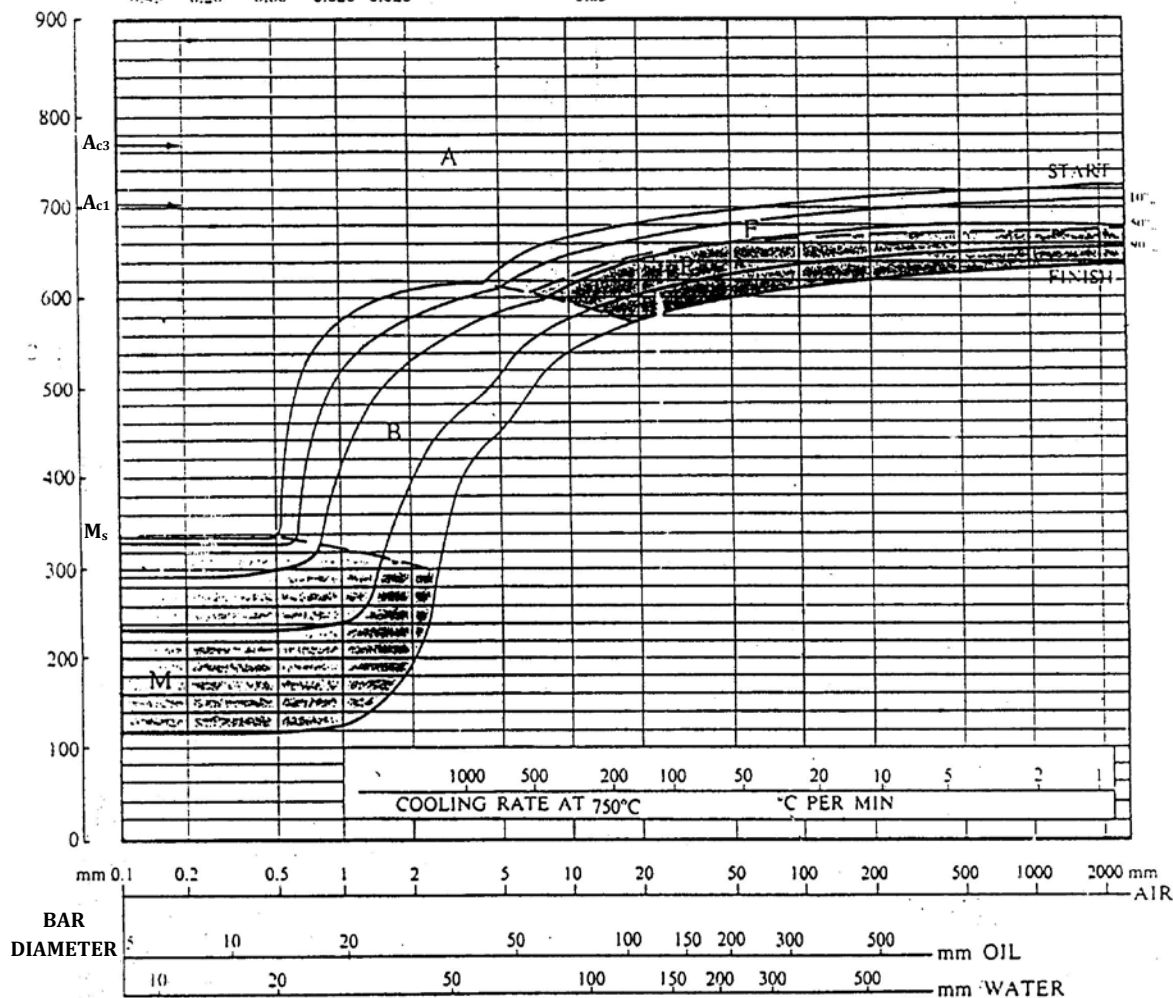
1 Ni

AUSTENITISED AT 850°C

PREVIOUS TREATMENT ROLLED

ANALYSIS Wt% (See note on page 8)

| C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cr | Mo | Ni   | Al | Nb | V |
|------|------|------|-------|-------|----|----|------|----|----|---|
| 0.43 | 0.20 | 0.80 | 0.020 | 0.020 | —  | —  | 0.85 | —  | —  | — |



Obr. 5.11 ARA diagram oceli typu 1 Ni

## LITERATURA:

- [1] Kirkaldy, J.S., Thomson, B.A., Baganis, E.A. In: *Proceed. of Symp. ASM (Activity on Phase Transformations)*, Chicago, 1977, pp. 83-85.
- [2] Bernštejn, M.L. *Pročnost' stali*. Metallurgizdat, Moskva, 1975.
- [3] Liebaut, Ch., Gautier, E., Simon, A. *Mém. et. Etudes Scientifiques Rev. de Metall.*, 85, 1988, pp. 571-579.
- [4] Vlad, C.M., Liphardt, M., Kügler, J. *Steel Research (Materials Technology)*, 57, 1986, No.12, p. 654.
- [5] Jahns, J., Hyspecká, L., Molínek, B., Vlčková, H. *Hutnické listy*, XLIII, 1988, č. 8, s. 529-608.
- [6] Kopp, R., Myong-Lae Cho, Mauro Moraes de Souza *Metal Forming, Steel research*, 59, 1988, No.4, pp. 161-164.
- [7] Cho, K., Gurland, J. *Metallurg. Transactions A*, 19 A, 1988, pp. 2027-2040.
- [8] Jones, R.H., Baer, D.R., Charlot, L.A., Thomas, M.T. *Metallurg. Transactions* 19 A, 1988, pp. 2005-2011.
- [9] Hyspecká, L., Tvrđý, M., Mazanec, K. Physical Metallurgy Interpretation of Surface Segregation Processes in Steels for High Parameters Services Conditions. In: *5<sup>th</sup> Japan-Czechoslovakia Joint Symposium*, 1987, Tokyo, JIST, pp. 240-249.
- [10] Vinokur, A.V., Kasatkin, O.G., Vinokur, V.V. *Izv. AN SSSR Metally*, 1986, No. 4, pp. 123-128.
- [11] Maynier, P., Jungmann, B., Dollet, J. *Proceed. Hardenability Concepts with Applications to Steel* (Ed. Doane, D.T. - Kirkaldy, J.S) 82 Warrendale, Pa, 1978, p. 82.
- [12] Pelikán, K., Kováč, F. Matematické modelování kinetiky fázové transformace na ochlazovacím úseku TŠP tratě, In: *Sb. konf. XII. Celostátní dni tep. spracovania*, Bratislava 1/88, Dům techniky, s. 9 a 13.
- [13] Gokhale, A.M. *Metallurg. Transactions* 19 A, 1988, pp. 2123-2131.

## 6. ROZDĚLOVACÍ KOEFICIENT A KRYSTALIZAČNÍ PROCESY



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Definovat rovnovážný rozdělovací koeficient  $k_0$ .
- Popsat metody stanovení  $k_0$  z binárních diagramů.
- Optimalizovat průběhy solidu a likvidu při platnosti kritéria Hayese a Chipmana.



**Výklad**

### 6.1 Výpočet rovnovážných rozdělovacích koeficientů z reálných binárních diagramů

Pro přípravu nízkolegovaných krystalů či rafinaci látek pomocí krystalizačních metod je nutné znát hodnoty rovnovážných rozdělovacích koeficientů  $k_0$  příměsových prvků v základní látce. Tyto hodnoty  $k_0$  lze získat z rovnovážných binárních diagramů základní látka (kov) – příměs při znalosti průběhu křivek solidu a likvidu na straně základní látky.

Rovnovážné diagramy binárních, eventuálně polykomponentních soustav uváděné v literatuře představují obecně grafické znázornění funkčního průběhu kvazirównovážných koncentrací jednotlivých složek slitin v jejich funkční závislosti na teplotě (většinou při konstantním tlaku). K sestavování binárních, ternárních či multikomponentních diagramů se používají různé experimentální techniky jako např. termická analýza křivek ochlazování nebo ohřevu slitin, diferenciální termická analýza, rentgenová strukturní analýza, metalografická strukturní analýza, dilatometrie, magnetometrie, kalorimetrie, měření elektrické vodivosti, měření mikrotvrdosti strukturních složek a řada dalších fyzikálních, fyzikálně-chemických či termodynamických metod a výpočtů.

Možné rozptyly, ev. chyby experimentálních vstupních dat použitých při konstrukci binárních či polykomponentních diagramů vznikají především v nedokonalé či nedostatečně přesné měřicí technice, dále použitím nedostatečně čistých výchozích materiálů nebo i nedokonalou interpretací jednotlivých metod na daném stupni techniky. Rovnovážný diagram lze považovat za správný, bylo-li k jeho sestavení použito objektivně naměřených experimentálních vstupních bodů získaných s definovanou přesností pomocí nejméně dvou různých metod.

Využijeme-li v literatuře dostupných, různými autory uváděných experimentálních údajů pro křivky solidu a likvidu dané soustavy a sestavíme-li tyto hodnoty v závislosti teplota - koncentrace, obdržíme tabulku experimentálních vstupních dat, v níž pro určitou koncentraci nalezneme i několik hodnot teplot a opačně i pro význačné body soustavy (teplota tání základní složky, eutektický bod, rozpustnosti prvků v základní látce apod.). Rozptyl těchto hodnot je dán experimentální přesností a objektivností jejich stanovení různými autory.

Křivky solidu a likvidu dané množinou bodů (experimentálně zjištěných nebo graficky odečtených z binárních diagramů podle různých autorů) a procházející při koncentraci  $X_S = X_L = 0$  bodem odpovídajícím teplotě tání  $t_m^A$  základního prvku A lze nahradit empirickými rovnicemi ve funkční závislosti  $t = f(X)$  tak, aby odpovídaly reálné skutečnosti. Takovými rovnicemi mohou být obecně polynomy typu

$$t = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + a_4 X^4 + \dots \quad (6.1)$$

nebo jiné typy křivek přibližně proložených naměřenými body. Jako metoda stanovení parametrů takových rovnic se volí buď metoda vybraných bodů, metoda středních hodnot nebo nejlépe metoda nejmenších čtverců odchylek. Z rozboru typů binárních systémů vyplývá, že v limitní oblasti binárních diagramů přiléhající čisté složce v blízkosti teploty tání  $t_m^A$  [°C] má jejich teplotní závislost ve většině případů tvar polynomu, a to nejčastěji 2. stupně:

$$t = aX^2 + bX + t_m^A, \quad (6.2)$$

tedy pro křivku solidu

$$t_S = a_S X_S^2 + b_S X_S + t_m^A \quad (6.3)$$

a pro křivku likvidu

$$t_L = a_L X_L^2 + b_L X_L + t_m^A, \quad (6.4)$$

kde  $X_S$ ,  $X_L$  jsou koncentrace příměsového prvku v základní látce [at. %] a  $t_S$ ,  $t_L$  jsou příslušné teploty bodů na solidu a likvidu v binárním systému A – B.

Pro komplikovanější případy rovnovážných křivek solidu či likvidu, např. u polovodičových materiálů, u diagramů s retrográdní rozpustností příměsí v solidu je nutno použít rovnice kubické paraboly nebo exponenciálně – logaritmickou funkci:

$$X_S = a_S (\Delta T_S^{b_S}) \exp(c_S \Delta T_S), \text{ kde } \Delta T_S = t_m^A - t_S. \quad (6.5)$$

V praxi se často setkáváme s tím, že binární diagramy v oblasti vyšších nebo vysokých teplot nejsou dostatečně přesně prostudovány. Většinou jsou známy význačné body, jako např. teploty eutektických či peritektických reakcí včetně příslušných koncentrací, maximální rozpustnost příměsí v základní látce při teplotě eutektické reakce apod. Stává se rovněž, že experimentálně je stanoven pouze průběh některých křivek, zatímco jiné křivky jsou zakresleny čárkovane jako předpokládaný průběh. Křivky solidu a likvidu bývají často ve svém reálném průběhu složitější a zejména při vyšších koncentracích příměsí nevyhovují zjednodušujícím předpokladům termodynamického kritéria platného pro zředěné tuhé roztoky – viz rovnice (6.6):

$$\Delta T_{th} = (X_L - X_S) \frac{R (T_m^A)^2}{100 \Delta H_m^A}, \quad (6.6)$$

kde  $\Delta T_{th}$  je termodynamická změna teploty tání vlivem přidavku příměsí B,  $\Delta H_m^A$  je molární entalpie tání základního kovu [J/mol]. Hayes-Chipmanova termodynamická rovnice (6.6) platí pro zředěné pevné roztoky.

Výpočty křivek solidu a likvidu se provádějí pomocí vlastního software na PC buď v prostředí QBASIC nebo Matlab®. Studovaná binární soustava základní látka - příměsový prvek je charakterizována svým názvem, teplotou tání  $t_m^A$  a molární entalpií tání základní složky  $\Delta H_m^A$ , teplotou, po kterou má být výpočet proveden (většinou teplota eutektické  $t_E$  nebo peritektické reakce  $t_P$ , příp. libovolná zvolená teplota) a množinou bodů daných hodnotami koncentrací  $X$  a teplotami  $t$  příslušných křivek solidu a likvidu.

Regresí získané parametry  $a_S$ ,  $b_S$  křivky solidu (6.3) a  $a_L$ ,  $b_L$  křivky likvidu (6.4) musí vyhovovat podmínce, aby průběhy solidu a likvidu dané soustavy odpovídaly fyzikální realitě. Pro zvolené teploty udané pomocí

$$\Delta T = \Delta T_D = t_m^A - t \quad (6.7)$$

je nutno určit odpovídající koncentrace  $X_S$ ,  $X_L$  a odvozené veličiny rovnovážného rozdělovacího koeficientu  $k_o$  (viz obr. 8.1 v kapitole 8).

$$k_o = \frac{X_S}{X_L}; \quad \text{pro } t = t_S = t_L = \text{konst.} \quad (6.8)$$

Limitní hodnotu rovnovážného rozdělovacího koeficientu pro koncentrace konvergující k nule  $X_S \rightarrow 0$ ,  $X_L \rightarrow 0$ , tedy pro oblast přilehlou k teplotě tání základní složky  $t_m^A$  lze vypočítat z rovnic (6.3), (6.4) a (6.8)

$$k_{o \text{ lim}} = b_L / b_S \quad (6.9)$$

a dále termodynamické hodnoty adekvátního snížení či zvýšení teploty tání základní složky vlivem příměsí v oblastí zředěných roztoků (6.6) včetně podílu  $\Delta T_{th} / \Delta T_D$ , vyjadřujícího porovnávající termodynamické kritérium.

Pomocí rovnice (6.6), která v podstatě udává pro známou koncentraci příměsí solidu a likvidu příslušné termodynamicky vyjádřené snížení či zvýšení teploty tání  $\Delta T_{th}$  vlivem příměsí, lze kontrolovat a konfrontovat experimentálně naměřenou nebo pomocí modelových křivek (6.3) a (6.4) vypočtenou hodnotu  $\Delta T_D$  uváděnou v binárním diagramu slitiny pro analogické koncentrace i s jejich rozptyly. Tak lze pomocí termodynamického kritéria optimalizovat pravděpodobnější průběh příslušných křivek v limitních oblastech binárních slitin.

Poměr  $\Delta T_{th} / \Delta T_D$  vyjadřující termodynamické kritérium se musí v oblasti zředěných tuhých roztoků blížit jedné, přičemž za dobrou shodu lze prakticky považovat jeho rozptyl pohybující se v rozmezí  $\pm 5\%$ , tedy

$$\Delta T_{th} / \Delta T_D = 1,00 \pm 0,05. \quad (6.10)$$

V případě, že studovaný diagram tonuto kritériu nevyhovuje, je třeba provést analýzu experimentálně zjištěných vstupních dat nebo graficky odečtených bodů na křivkách solidu a likvidu, analýzu výchozích bodů použitých pro výpočet, analýzu použité experimentální techniky i přesnosti měření a pod. Vždy je třeba brát v úvahu všechny dosud publikované původní práce týkající se daného binárního diagramu, neboť údaje jednotlivých autorů se často navzájem dosti liší. Svou roli hraje i hledisko časového období, kdy byl diagram sestaven. Novější údaje bývají zatíženy menší chybou, jednak vzhledem k používání dokonalejších a přesnějších experimentálních a měřících technik, jednak vyšší vstupní čistotou výchozích materiálů.

Po provedené analýze a novém strojovém výpočtu soustavy se většinou podaří uvést diagram zejména v jeho limitní oblasti do souladu a termodynamickým kritériem (6.10). Pokud je diagram neúplný, např. schází experimentální body na některé z křivek, provedeme předběžné termodynamické výpočty libovolného bodu. Tak můžeme přibližně provést i modelování jedné z křivek, u níž schází experimentální údaje. Při modelování postupujeme tak, že po předběžném termodynamickém výpočtu vybraného bodu posunujeme tento bod dané křivky v určitém rozmezí teplot (např.  $\pm 1$  až  $5^\circ\text{C}$ ) nebo koncentrací (např.  $\pm 0,1$  až  $1 \text{ at. \%}$ ) v rozsahu možných rozptylů experimentálních chyb, přičemž teplota tání základní složky i koncentrace a teplota eutektické či peritektické reakce zůstávají beze změn. Vykazuje-li např. u diagramu s  $k_o < 1$  termodynamické kritérium hodnoty příliš vysoké  $\Delta T_h / \Delta T_D \gg 1$ ), znamená to, že oblast mezi solidem a likvidem je v oblasti nízkých koncentrací příliš široká, musíme proto tuto oblast zúžit např. nepatrným snížením koncentrace u některého z bodů likvidu nebo teploty, ležícího blízko k teplotě tání  $t_m^A$ . Vlastní reálný průběh křivky likvidu se při tom mění jen nepatrně, stejně tak i hodnota rovnovážného rozdělovacího koeficientu  $k_o$  se mění v rozsahu několika procent, avšak termodynamické kritérium vykazuje v oblasti nízkých koncentrací značné přiblížení k hodnotě jedna.

U binárních soustav, kde příměs snižuje teplotu tání základní složky, tedy soustavy s rozdělovacím koeficientem  $k_o < 1$ , má modelování křivky likvidu větší vliv na změnu termodynamického kritéria než modelování křivky solidu vzhledem k tomu, že koncentrace solidu bývají mnohem nižší než u likvidu.

Poznámka: Platnost termodynamického kritéria je omezena do teplot  $\Delta T_D < 10 \text{ K}$ . Při vyšších hodnotách  $\Delta T_D$  se dostáváme do oblasti regulárních nebo reálných roztoků, kde rovnice (6.6) již neplatí.

## 6.2 Postup při výpočtu v QBASIC

Název programu: VRK.BAS. Výpis programu – viz přílohy v samostatném souboru. Na PC se pracuje dialogovým způsobem. Program VRK provádí výpočet regresních parametrů  $a_s, b_s, a_L, b_L$  a hodnot  $k_o$  ve funkční závislosti na teplotě a umožňuje určit i hodnotu  $k_{o \text{ lim}}$  pro oblast velmi nízkých koncentrací příměsi v základní složce. Do programu je zařazen podprogram pro vymezení fyzikálního smyslu průběhu solidu a likvidu.

- a) Načtení vstupních hodnot z terminálu (údaje za otazníkem na monitoru zadává uživatel programu)
  - Rozdělovací koeficient soustavy: ? A – B
  - Teplota tání základního kovu ( $^\circ\text{C}$ )  $T_M = ? 1000$
  - Teplota eutektika nebo peritektika ( $^\circ\text{C}$ )  $T_{E,P} = ? 900$  (zadání teploty, po kterou se má výpočet provádět)
  - Latentní teplo tání zákl. kovu (J/mol)  $H_M = ? 10000$
  - Zadání bodů solidu:
  - Počet zadáných bodů solidu  $N = ? 5$
  - Bod solidu číslo: 1,  $X_S = T_S = ? 1.25, 900$  (postupně se zadají všechny body solidu, koncentrace se udávají pouze v at. % !!)
  - Zadání bodů likvidu: (postup analogický jako u solidu).
  - ...
  - Tabulka zadáných hodnot
  - Bod 1:  $X_S = 1.2500 \quad T_S = 900.0$  (atd.)
- b) Oprava vstupních bodů
  - Co dále? Změna bodu ANO = 1/NE = 0: ? 1 (Je-li žádána změna některého z bodů, např. při chybném zadání koncentrace či teploty, zadá uživatel 1
  - Změna bodu solidu ANO = 1/NE = 0 ? 0
  - Změna bodu likvidu číslo, XL = , TL = ? 3, 12.1, 920 (nutno zadat číslo bodu, který chceme opravit, opravenou hodnotu koncentrace v at. % a teplotu ve  $^\circ\text{C}$ ). Po opravě bodu se na terminálu objeví opravená vstupní tabulka zadáných hodnot pro další výpočet).
- c) Výpočet regresních parametrů křivek solidu a likvidu
  - Co dále? Změna bodu ANO = 1/NE = 0 ? 0

Rovnice solidu:  $TS = 0.0709 XS^2 + -10.8400 XS + 1000.0$

Rovnice likvidu:  $TL = -0.0268 XL^2 + -11.5266 XL + 1000.0$

Neodpovídá-li průběh některé z křivek fyzikálnímu smyslu, objeví se na terminálu buď

Nevhodně zvolené body solidu či likvidu nebo

Průběh křivky neodpovídá fyzikálnímu smyslu. Je nutno po analytickém rozboru změnit body u příslušné křivky.

#### d) Výpočet jednoho řádku - výsledné tabulky

Zadej hodnotu teplotní difference nebo nulu: ? 0.01

Nyní se automaticky zadávají hodnoty teplot  $\Delta TD = TM - T$ . Při dosažení eutektické či peritektické teploty bude výpočet ukončen. Při vlastním výpočtu profilu dané binární soustavy se na terminálu vypisuje hlavička:

| DT   | T      | XS     | XL     | KO    | DTH  | DTH/DT | a vypočtené hodnoty |
|------|--------|--------|--------|-------|------|--------|---------------------|
| 0.01 | 999.99 | 0.0005 | 0.0009 | 0.587 | 0.01 | 1.011  |                     |

kde: DT je změna teploty tání základní složky (K), T - teplota (°C), XS - vypočtená koncentrace solidu (at. %) pro danou teplotu T, XL - vypočtená koncentrace likvidu (at. %) pro danou teplotu T, KO - rovnovážný rozdělovací koeficient prvku v základní látce, DTH - termodynamická změna teploty tání základní složky (K), DTH/DT - termodynamické kritérium. Podle velikosti hodnoty DTH/DT lze ve výpočtech pokračovat, když termodynamické kritérium je v relaci možných chyb  $\pm 5\%$  nebo výpočet přerušit při nevyhovujícím termodynamickém kritériu a provést opravu vstupních bodů solidu nebo likvidu).

#### e) Ukončení výpočtů

Co dále? Změna bodu = 2, Tisk = 3, Nic = 0 ? 2

Na terminálu se zobrazí tabulka zadaných hodnot bodů solidu a likvidu s možností opravy libovolného bodu.

Při volbě 3 se uloží tabulka výsledků v ASCII kódech. Na periferním zařízení počítače se vytvoří soubor \*.VYS jako výstupní tabulka obsahující vstupní hodnoty daného binárního systému, zadané body solidu a likvidu, vypočtené rovnice obou křivek, pro jednotlivé zvolené teploty z regresních křivek vypočtené hodnoty XS, XL, KO, DTH a DTH / DT. Výsledky lze vytisknout na tiskárně nebo načíst v Excelu pro vytvoření grafických výstupů. Příklad výstupní tabulky po modelování binárního systému v QBASIC je v tab. 6.1.

### Tabulka 6.1 Příklad výpočtu binárního systému měď – niob

Vypocet rovnovaznych rozdelovacich koeficientu systemu : Cu - Nb

\*\*\*\*\*

|                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| Vstupni hodnoty : Teplota tani | Cu 1084.9 °C     |
| Peritekticka teplota           | 1080.0 °C        |
| Entalpie tani                  | Cu 13263.0 J/mol |

| Solidus | XS [mol. %] | TS [°C] | Likvidus | XL [mol. %] | TL [°C] |
|---------|-------------|---------|----------|-------------|---------|
|         | 0.100000    | 1080.0  |          | 0.2000      | 1080.0  |
|         | 0.058000    | 1082.0  |          | 0.1430      | 1082.0  |

Vypoctene hodnoty:

Rovnice solidu :  $TS = 18.6363 XS^2 + -50.5636 XS + 1084.9$

Rovnice likvidu :  $TL = -75.0888 XL^2 + -9.3322 XL + 1084.9$

| DT   | Teplota | XS       | XL       | ko       | DTH  | DTH/DT |
|------|---------|----------|----------|----------|------|--------|
| [K]  | [°C]    | [mol. %] | [mol. %] | [-]      | [K]  | [-]    |
| 0.01 | 1084.86 | 0.000198 | 0.0011   | 0.186155 | 0.01 | 1.000  |
| 0.03 | 1084.84 | 0.000593 | 0.0031   | 0.189262 | 0.03 | 0.980  |
| 0.10 | 1084.77 | 0.001979 | 0.0099   | 0.199446 | 0.09 | 0.918  |
| 0.30 | 1084.57 | 0.005946 | 0.0265   | 0.224405 | 0.24 | 0.792  |
| 0.50 | 1084.37 | 0.009925 | 0.0404   | 0.245498 | 0.35 | 0.705  |
| 2.87 | 1082.00 | 0.058000 | 0.1430   | 0.405595 | 0.98 | 0.342  |
| 4.87 | 1080.00 | 0.100000 | 0.2000   | 0.500000 | 1.16 | 0.237  |

### 6.3 Postup při výpočtu v prostředí Matlab®

Postup při zadávání vstupních dat pro modelování křivek solidu a likvidu v binárním systému pomocí programu zpracovaného v software Matlab® je dialogovým způsobem, podobně jako v předchozím případě – viz kap. 6.2. Na obr. 6.1 je prezentován formulář GUI (Graphic User Interface) pro výpočet binárního systému platina – křemík.

**binarky**  
Soubor Grafy nápověda

**Binární systém**  
Pt Si Teplota eutektika nebo peritektika 830 °C  
Teplota tání prvku Pt je 1769 °C a molární entalpie je 22175 J/mol OK

**Body**  
Solidus počet bodů 5 Likvidus počet bodů 5 OK

| Xs  | Ts   | Xl | Tl   |
|-----|------|----|------|
| 1.4 | 830  | 23 | 830  |
| 1   | 110  | 19 | 1060 |
| 0.8 | 1200 | 15 | 1280 |
| 0.6 | 1390 | 12 | 1420 |
| 0.4 | 1500 | 10 | 1490 |

model kvadr. Rovnice Tabulka Simulace

**Tabulka**

| dT     | T [°C] | Xs     | Xl      | Ko     | Th      | Th/dT  |
|--------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|
| 0.01   | 1769.0 | 0.0000 | 0.0006  | 0.0146 | 0.009   | 0.8944 |
| 0.10   | 1768.9 | 0.0001 | 0.0058  | 0.0146 | 0.089   | 0.8941 |
| 1.00   | 1768.0 | 0.0008 | 0.0578  | 0.0146 | 0.891   | 0.8913 |
| 10.00  | 1759.0 | 0.0085 | 0.5616  | 0.0151 | 8.648   | 0.8648 |
| 100.00 | 1669.0 | 0.0861 | 4.5584  | 0.0189 | 69.928  | 0.6993 |
| 939.00 | 830.0  | 1.0011 | 22.9395 | 0.0436 | 343.025 | 0.3653 |

**Simulace**

| dT     | T [°C] | Xs     | Xl     | Ko     | Th     | Th/dT  |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0.01   | 1769.0 | 0.0000 | 0.0006 | 0.0130 | 0.010  | 1.0000 |
| 0.03   | 1769.0 | 0.0000 | 0.0019 | 0.0131 | 0.030  | 0.9999 |
| 0.10   | 1768.9 | 0.0001 | 0.0065 | 0.0131 | 0.100  | 0.9996 |
| 0.30   | 1768.7 | 0.0003 | 0.0194 | 0.0131 | 0.300  | 0.9986 |
| 0.50   | 1768.5 | 0.0004 | 0.0323 | 0.0131 | 0.499  | 0.9977 |
| 0.70   | 1768.3 | 0.0006 | 0.0452 | 0.0131 | 0.698  | 0.9968 |
| 1.00   | 1768.0 | 0.0008 | 0.0645 | 0.0131 | 0.995  | 0.9954 |
| 3.00   | 1766.0 | 0.0025 | 0.1918 | 0.0132 | 2.959  | 0.9863 |
| 5.00   | 1764.0 | 0.0042 | 0.3168 | 0.0134 | 4.888  | 0.9776 |
| 7.00   | 1762.0 | 0.0059 | 0.4398 | 0.0135 | 6.784  | 0.9691 |
| 9.00   | 1760.0 | 0.0076 | 0.5607 | 0.0136 | 8.648  | 0.9609 |
| 10.00  | 1759.0 | 0.0085 | 0.6205 | 0.0137 | 9.569  | 0.9569 |
| 100.00 | 1669.0 | 0.0861 | 4.5584 | 0.0179 | 74.001 | 0.7400 |

**Rovnice a graf - kvadratický model**  
Solidus OK  
 $T_s = 244.3141 x^2 - 1182.5264 x + 1769$   
Likvidus OK  
 $T_l = -1.0335 x^2 - 17.2267 x + 1769$

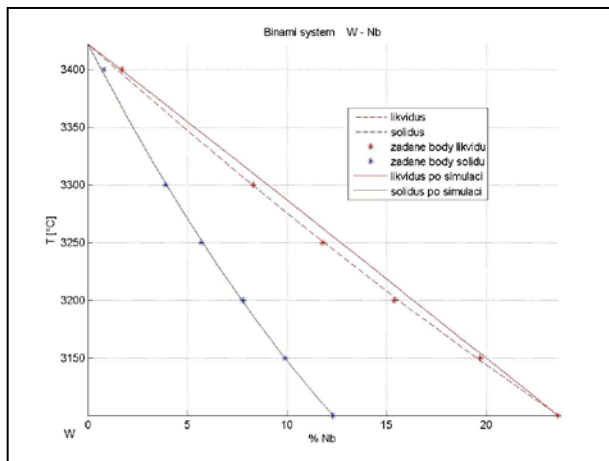
**Rovnice a graf po simulaci**  
Solidus OK  
 $T_s = 244.3141 x^2 - 1182.5264 x + 1769$   
Likvidus OK  
 $T_l = -1.1041 x^2 - 15.4311 x + 1769$

**Body po simulaci**

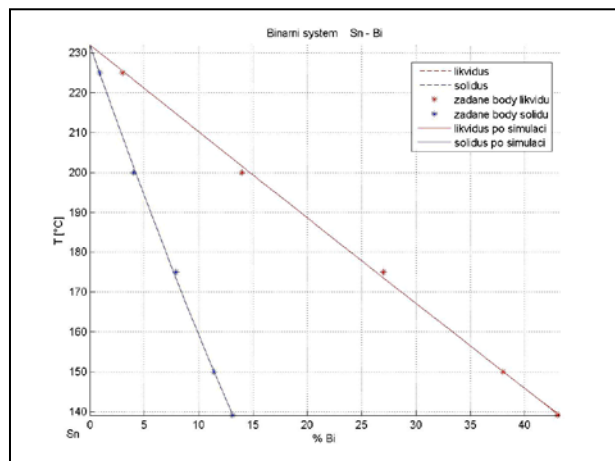
| Solidus |      | Likvidus |         |
|---------|------|----------|---------|
| Xs      | Ts   | Xl       | Tl      |
| 1.4     | 830  | 23       | 830     |
| 1       | 110  | 19       | 1077.22 |
| 0.8     | 1200 | 15       | 1289.1  |
| 0.6     | 1390 | 12       | 1424.83 |
| 0.4     | 1500 | 10       | 1504.28 |

**Export informací**  
Jméno souboru Uložit

Obr. 6.1 Příklad formuláře pro modelování křivek solidu a likvidu systému Pt–Si v prostředí Matlab®



a) Systém wolfram – niob



b) Systém cín – bizmut

**Obr. 6.2** Křivky solidu a likvidu dvou binárních systémů simulované pomocí software Matlab®



## Shrnutí pojmů

Rovnovážný rozdělovací koeficient - definice

Typy modelových křivek pro simulaci průběhů křivek solidu a likvidu v binárních diagramech.

Termodynamické kritérium dle Hayese a Chipmana



## Otázky k probranému učivu

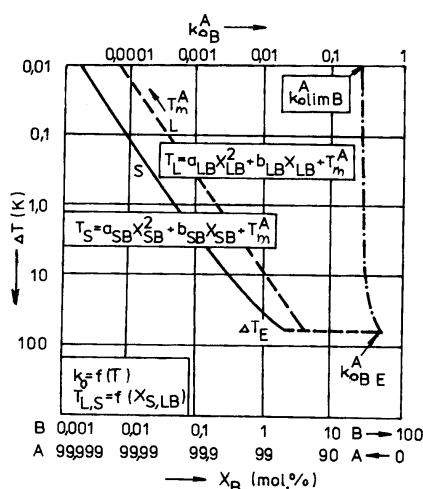
Jaké typy modelových rovnic jsou vhodné pro binární diagramy kovových systémů (např. Cu – Sn) a jaké jsou vhodné pro systémy polovodičových materiálů (např. Si – Sb)?

Jaký má význam termodynamické kritérium dle Hayese a Chipmana při modelování křivek solidu a likvidu?



## Úlohy k řešení

**Úloha 6.1:** Výpočet křivek solidu a likvidu zadané binární soustavy a stanovení hodnot rovnovážných rozdělovacích koeficientů  $k_0$  příměšového prvku v základní látce.



1. Proveďte literární rešerši daného binárního systému.
2. Sestavte tabulku experimentálně zjištěných nebo graficky odečtených bodů křivek solidu a likvidu (4 až 6 bodů u každé křivky).
3. Proveďte vlastní výpočet na PC. Tisk výsledků ze zadaných původních vstupních dat a z hodnot po modelování (dvě výstupní tabulky).
4. Graficky v bilogarithmickém měřítku vyneste závislosti  $\Delta T_S = f(X_S)$ ,  $\Delta T_S = f(X_L)$ ,  $k_0 = f(\Delta T)$  v Excelu – viz obr. 6.3.
5. Zhodnoťte dosažené výsledky, porovnejte průběhy křivek dle literárních údajů s vypočtenými průběhy. Jmenovitě uveďte vypočtené rovnice solidu a likvidu, hodnoty  $k_0$ ,  $k_{0E,P}$ , platnost modelových rovnic a platnost termodynamického kritéria.

**Obr. 6.3** Bilogarithmické znázornění křivek solidu a likvidu a  $k_0$

### **Úloha 6.2: Modelování binárního systému v prostředí Matlab®**

Proveďte analogický výpočet modelování křivek solidu a likvidu konkrétního binárního diagramu včetně grafických výstupů pomocí programu „bin.m“ v programovacím jazyku Matlab®

### **Úloha 6.3: Modelování binárního systému v prostředí Excel – návrh a odladění programu**

Vypracujte program v Excelu pro modelování křivek solidu a likvidu zadaného binárního systému za použití regrese. Optimalizujte průběh solidu, resp. likvidu z hlediska Hayes – Chipmanova kritéria v oblasti zředěných roztoků a graficky znázorněte průběhy křivek solidu a likvidu před a po modelování v lineárním a bilogaritmickém znázornění – viz úloha 6.1.

## 7. TERNÁRNÍ SYSTÉMY



Čas ke studiu: 6 hodin



**Cíl:** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

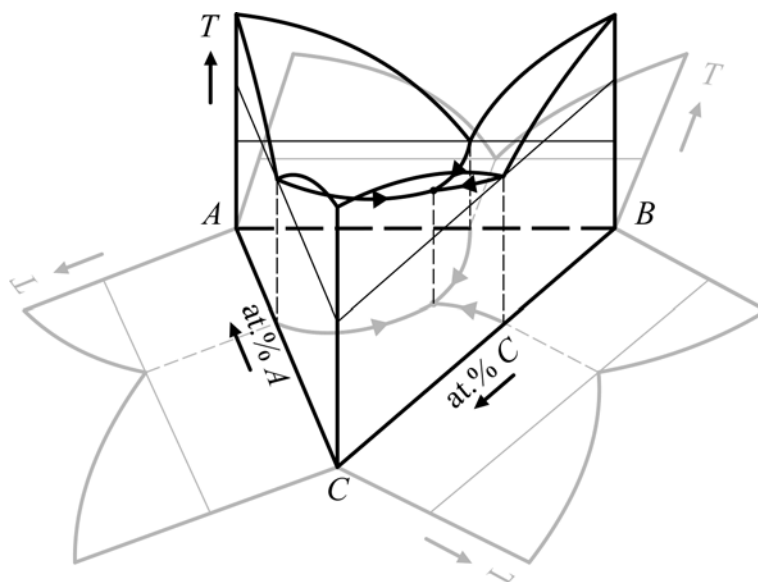
- Definovat charakteristické znaky ternárních systémů.
- Popsat základní typy ternárních diagramů včetně příslušných reakcí.
- Popsat jednotlivé fázové transformace při změně teploty.
- Modelovat konkrétní ternární systémy včetně grafických výstupů.



Výklad

### 7.1 Obecné vlastnosti a definice ternárních systémů

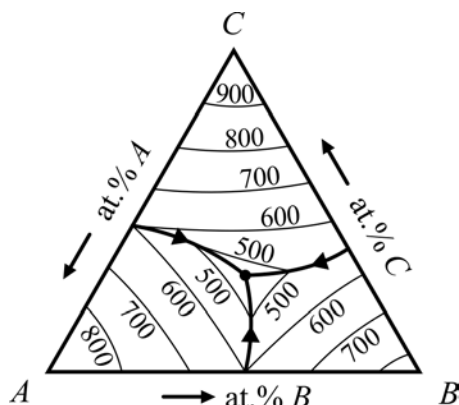
Mnohé slitiny jsou tvořeny třemi a více složkami. Pokud se jedná o soustavu tří složek, hovoříme o ternárním systému, pro který je nutné sestavit **trojrozměrný fázový diagram (3D)**. Ternární systém bývá znázorněn jako **funkce pěti proměnných** – teploty  $T$ , tlaku  $p$  a koncentrace tří složek  $X_A$ ,  $X_B$  a  $X_C$ . U ternárních kovových systémů je převážně uvažován tlak jako konstantní  $p = 0,1$  MPa. Trojrozměrný fázový diagram ternárního systému je tvořen trojbokým hranolem, kde základnu tvoří rovnostranný trojúhelník, jehož vrcholy představují čisté složky a jednotlivé strany jsou rovnovážné binární systémy přilehlých čistých složek. Z každého vrcholu základny se tyčí kolmice, které znázorňují teplotní osy celé ternární soustavy (obr. 7.1). Praktická orientace v trojrozměrné projekci ternární soustavy je příliš složitá, proto se v praxi užívají **projekce ploch likvidu a solidu**, **izotermické řezy** a **izopletické řezy**.



Obr. 7.1 Hypotetický trojrozměrný fázový diagram

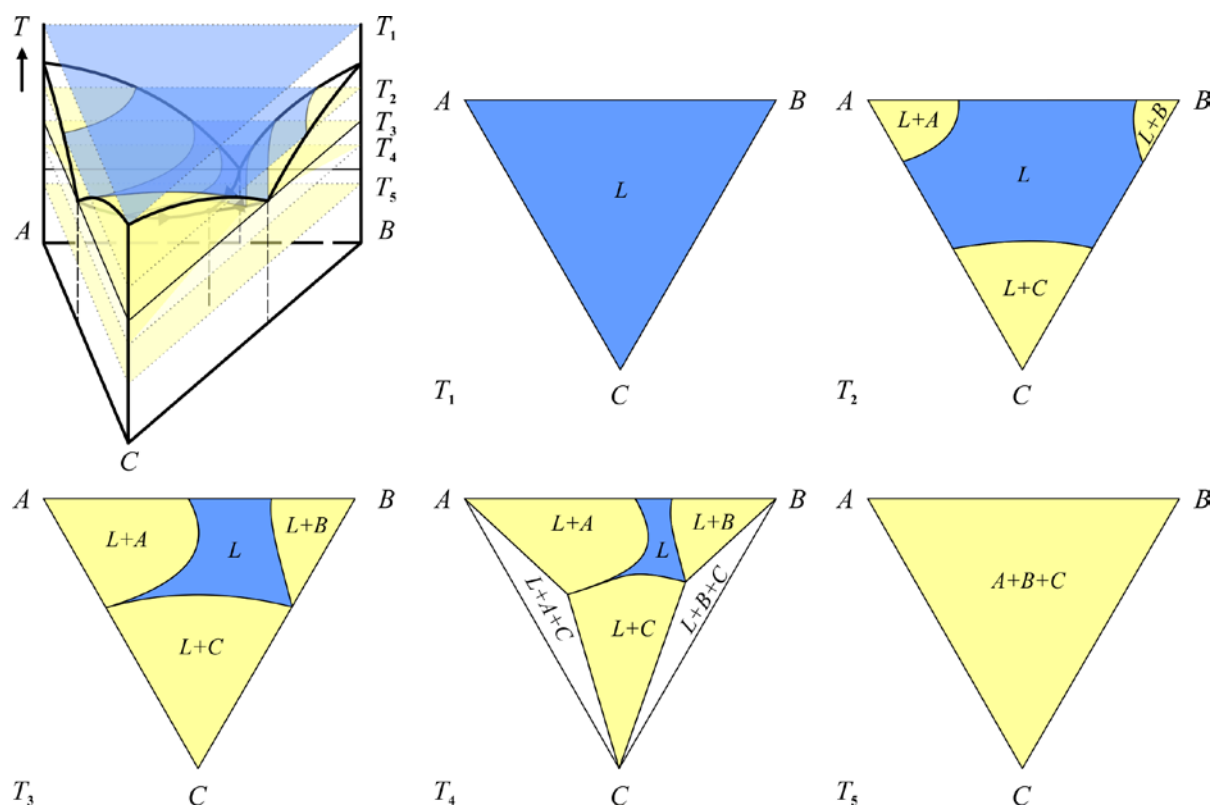
V binárních diagramech je počátek teploty krystalizace znázorněn křivkami likvidu. V ternárních systémech jsou tyto křivky nahrazeny celými plochami. **Projekce likvidu** pak znázorňuje teplotní reliéf počátku krystalizace, tedy na ploše likvidu, jenž je promítnut do podstavy ternárního systému (Obr. 7.2.). Teploty na ploše likvidu jsou v ternárním systému zaznamenány v podobě izoterm. Mimo pro-

jekce likvidu se někdy uvádějí také **projekce solidu**. Konstrukčně vznikají projekce likvidu a solidu z mnoha izotermických řezů při různých teplotách. Projekce povrchů likvidu a solidu se využívá při predikci počátku nebo konce krystalizace dané slitiny a rovněž zobrazují i další údaje jako např. brázdy (valley), které tvoří hranice mezi plochami a mohou procházet systémem buď z jedné strany na druhou, od jedné binární eutektické / peritektické reakce k druhé, nebo se svažují k ternární eutektické či peritektické reakci, což umožňuje stanovit primární typ fáze tvořící se v průběhu tuhnutí pro dané složení. Z projekcí likvidu / solidu lze rovněž vyčíst, jestli je v systému obsaženo maximum, či minimum.



**Obr. 7.2** Projekce likvidu s ternární eutektickou reakcí

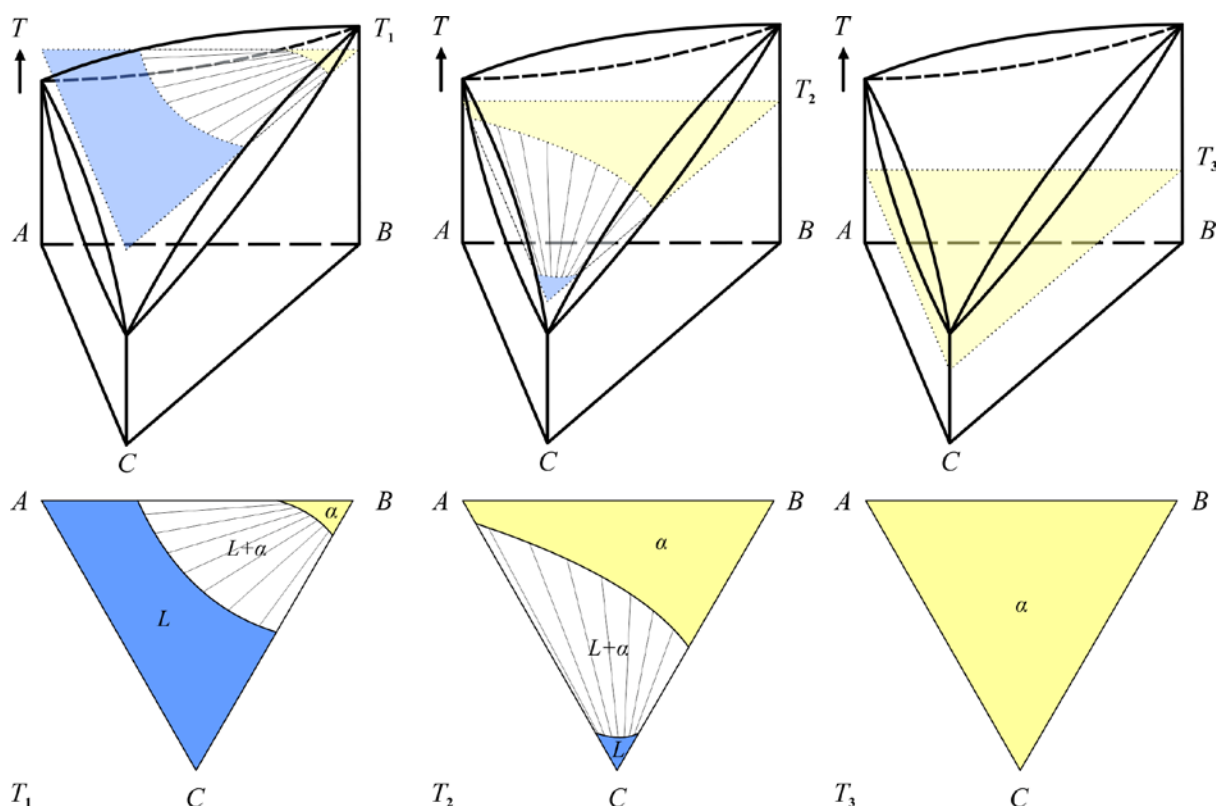
**Izotermický řez** znázorňuje rovinu vodorovně procházející trojrozměrnou projekcí ternární soustavy při konstantní teplotě a zároveň podává obraz o složení a množství přítomných fázích jakékoliv slitiny při dané teplotě (obr. 7.3). Na základě izotermického řezu lze do jisté míry predikovat i další vývoj fází při tuhnutí.



**Obr. 7.3** Vývoj izotermických řezů ternární soustavy v průběhu tuhnutí

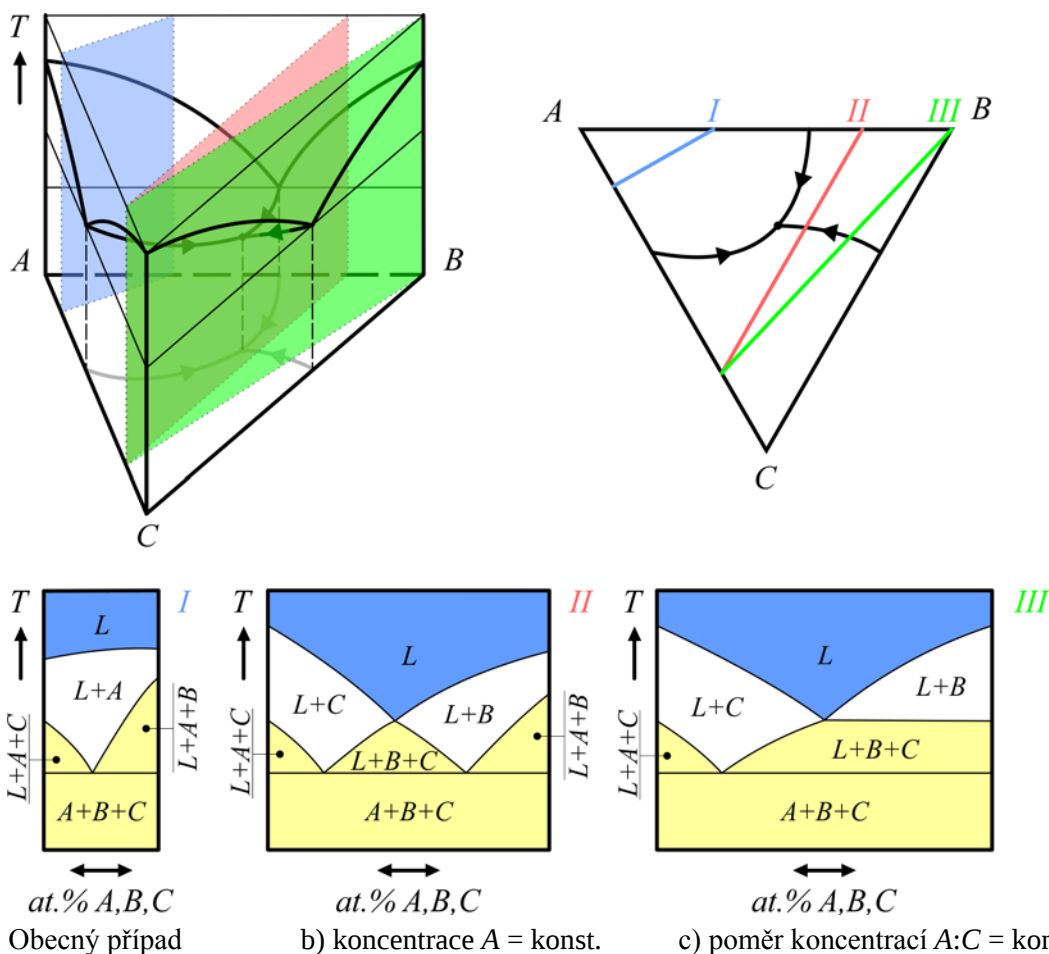
Stejně jako v binárních systémech, tak i v ternárních, je rovnováha mezi dvěma fázemi znázorněna konodami (tie-lines). Izotermické řezy pak poskytují nejvhodnější způsob, jak tuto rovnováhu znázor-

nit pomocí souborů konod, spojujících body plochy likvidu a solidu, nebo spojující tři body pomocí trojúhelníkových konod (tie-triangles) při  $T = \text{konst.}$ , příp. 4 body při teplotách ternárních eutektických či peritektických reakcí.



**Obr. 7.4** Izotermické řezy ternárním systémem ABC se znázorněním rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fází

**Izopletický řez**, někdy rovněž znám jako polytermický řez, je kolmá rovina k základně ternární soustavy, přičemž teplota není konstantní. Izopletické řezy často vycházejí z jednoho rohu ternární soustavy (z místa výskytu čisté složky), pak představují pevný poměr dvou složek (případ III na obr. 7.5), nebo jsou rovnoběžné k jedné straně ternární soustavy a pak znázorňují konstantní složení jednoho prvku, přičemž množství dalších dvou prvků se může měnit (případ II na obr. 7.5). Tyto řezy znázorňují, jak se mění jednotlivé fáze a struktury v závislosti na změně teploty a složení prvků. Vzhledem k tomu, že oblasti mezi křivkami likvidu a solidu nejsou uzavřené, s výjimkou míst výskytu čistých složek, nebo jiných náhodných případů, není proto ani možné konodami zaznamenat rovnováhu mezi tuhou a kapalnou fází.



Obr. 7.5 Izopletické řezy ternárním systémem

## 7.2 Gibbsův koncentrační trojúhelník

Díky svým geometrickým vlastnostem, poskytuje rovnostranný trojúhelník jednoduchý způsob, jak znázornit složení tří složek v ternárním systému. Pokud existuje složení slitiny v bodě  $P$  (obr. 7.6) a tímtož bodem jsou vedeny přímky rovnoběžně ke každé ze stran rovnostranného trojúhelníku, vzniknou tři menší rovnostranné trojúhelníky o délce stran  $aaa$ ,  $bbb$  a  $ccc$ . Součet délek devíti stran těchto tří trojúhelníků je roven součtu tří stran hlavního trojúhelníku  $ABC$ , v němž jsou vepsané, nebo součet délek jedné strany každého menšího trojúhelníku je roven délce jedné strany hlavního trojúhelníku:  $a + b + c = AB = AC = BC$ . Rovněž součet výšek trojúhelníku vepsaných je roven výšce hlavního trojúhelníku:  $a' + b' + c' = h$  (obr. 7.6). Jestliže strany ternární soustavy představují binární systémy, musejí znázorňovat i koncentrační stupnici rozdělenou na stejný počet dílů, většinou v atomárních nebo hmotnostních procentech. Tytéž jednotky lze pak použít pro stanovení složení uvnitř ternární soustavy v bodě  $P$ .

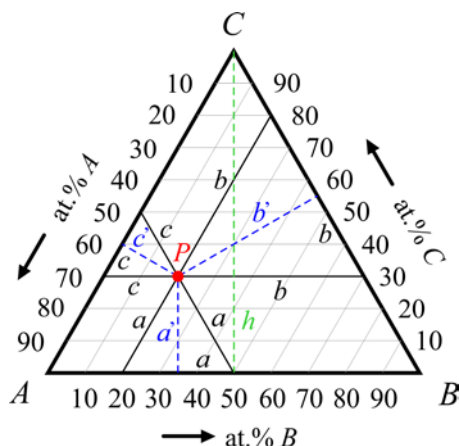


### Řešený příklad

**Příklad 7.1:** Stanovte složení slitiny v bodě  $P$  s využitím koncentračního trojúhelníku na obr. 7.6.

Jestliže délka strany  $a$  představuje at.% složky  $A$  ve slitině  $P$ , délka strany  $b$  představuje at.% složky  $B$  a délka strany  $c$  představuje at.% složky  $C$ , tak součet těchto délek bude roven délce jedné strany ternárního systému  $ABC$ . Součet stran  $a + b + c = 100$  at.% a je zřejmé, že 1 at.% má stejnou délku, ať už měříme podél okraje diagramu, nebo podél kterékoliv vepsané přímky rovnoběžné s hranou koncentračního trojúhelníku.

Ke stejnému výsledku je možné se dopracovat, za použití výšek avšak pro zjednodušení je možné zanést do trojúhelníku  $ABC$  jednotkovou koncentrační mřížku a proložit bod  $P$  rovnoběžkami se stranami tohoto trojúhelníku. Složení lze následně číst přímo a slitina v bodě  $P$  pak bude mít toto složení: 50 at.% A, 20 at.% B a 30 at.% C.



Obr. 7.6 Gibbsův koncentrační trojúhelník

### 7.3 Klasifikace ternárních systémů

Existuje několik možností jak klasifikovat ternární systémy, ovšem nejjednodušší způsob je klasifikace podle počtu fází přítomných v ternárním systému. Toto třídění zahrnuje i typ fáze a charakter hlavní reakce:

- systémy obsahující dvě fáze (kapalnou fázi  $L$  + tuhý roztok  $\alpha$ ),
- systémy obsahující tři fáze (kapalnou fázi  $L$  + dva primární tuhé roztoky  $\alpha$  a  $\beta$ ), vykazující trojfázovou reakci,
- systémy obsahující čtyři fáze (kapalnou fázi  $L$  + tři primární tuhé roztoky  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ ), vykazující čtyřfázovou invariantní reakci a
- systémy obsahující více než čtyři fáze (kapalnou fázi  $L$  + tři primární tuhé roztoky  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  + jednu nebo více intermediárních fází), vykazující dvě nebo více invariantních reakcí.

U ternárních systémů obsahujících čtyři fáze se může jednat o tyto základní typy diagramů [3, 4, 5]:

- a) Třída I: Ternární eutektická reakce:  $L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$  – **typ E**.
- b) Třída IIa: Přechod mezi peritektickou a eutektickou reakcí (2x binární eutektické systémy, 1x binární peritektický systém). Ternární reakce:  $L + \alpha \Leftrightarrow \beta + \gamma$  – **typ U**.
- c) Třída IIb: Přechod mezi peritektickou a eutektickou reakcí (2x binární peritektické systémy, 1x binární eutektický systém). Ternární reakce:  $L + \alpha \Leftrightarrow \beta + \gamma$  – **typ U**.
- d) Třída III: Ternární peritektická reakce:  $L + \alpha + \beta \Leftrightarrow \gamma$  – **typ P**.

### 7.4 Matematické metody modelování ternárních systémů

V současné době poskytují mezinárodní databáze jako např. ASM International, Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) nebo Materials Science International (MSI), nespočet údajů o ternárních systémech v podobě projekcí povrchů ploch likvidu a solidu či izotermických nebo izopletických řezů. Kompletní vyobrazení povrchu jak likvidu, tak i solidu pro každý jednotlivý ternární systém však ve většině případů chybí, což následně neumožňuje výpočet rovnovážných rozdělovacích koeficientů při procesu tuhnutí. Z tohoto důvodu byl na VŠB-TU Ostrava vyvinut software pro modelování ternárních systémů v programovém prostředí Matlab®, jenž pro geometrický popis povrchů likvidu, solidu a solvu využíval metodu **kvadratických ploch**.

Kvadratická plocha  $T$  nad oblastí  $P$  je definována rovnicí (7.1):

$$T: z = k_1x^2 + k_2y^2 + k_3xy + k_4x + k_5y + k_6, \quad z = \langle T_{\min.}(x, y), T_{\max.}(x, y) \rangle, \quad (7.1)$$

kde koeficienty  $k_1$  a  $k_2$  jsou reálná čísla, přičemž alespoň jedno z čísel je různé od nuly. Každá plocha byla následně do programu zadána pomocí vhodných bodů na hranicích ploch, avšak celkový počet pevně zadáných bodů nepřesahoval počet parametrů, tj. šest. Pro ternární systémy jednoduchých typů metoda kvadratických ploch postačuje, nicméně u složitějších ternárních systémů je nutné použít jinou metodu, např. B-spline ploch.

**B-spline plocha** vzniká z B-spline křivek, jejichž průběh je upravován tzv. řídicími body. Řídicí body fungují jako kotvící body avšak samotné křivky se nedotýkají. Matematicky lze B-spline křivku vyjádřit rovnicí (7.2):

$$S(u) = \sum_{i=0}^n N_{i,p}(u) \mathbf{P}_i \Leftrightarrow \begin{cases} x = \sum_{i=0}^n N_{i,p}(u) x_i \\ y = \sum_{i=0}^n N_{i,p}(u) y_i \end{cases}, \quad (7.2)$$

kde  $\mathbf{P}_i = (x_i, y_i) \in \mathbb{R}^2$ ,  $i = 0, \dots, n$ , což jsou body řídicího polygonu, tzv. řídicí body, a  $\{N_{i,p}(u)\}_{i=0}^n$  jsou  $p$ th-stupně B-splínových bázových funkcí definovaných na knot vektoru rovnice (7.3) a báze pro  $p = 0$  jsou definovány rovnicí (7.4):

$$U = (\underbrace{0, \dots, 0}_{p+1}, u_{p+1}, \dots, u_n, \underbrace{1, \dots, 1}_{p+1}), \quad (7.3)$$

$$N_{i,0}(u) = \begin{cases} 1, & u \in \langle u_i, u_{i+1} \rangle \\ 0, & u \notin \langle u_i, u_{i+1} \rangle \end{cases} \quad (7.4)$$

Báze pro  $k = 1, \dots, p$  jsou definovány rovnicí (7.5)

$$N_{i,k}(u) = \frac{u - u_i}{u_{i+k} - u_i} N_{i,k-1}(u) + \frac{u_{i+k+1} - u}{u_{i+k+1} - u_{i+1}} N_{i+1,k-1}(u) \quad (7.5)$$

B-spline plocha pak vznikne sítí řídicích bodů B-spline křivek, kde

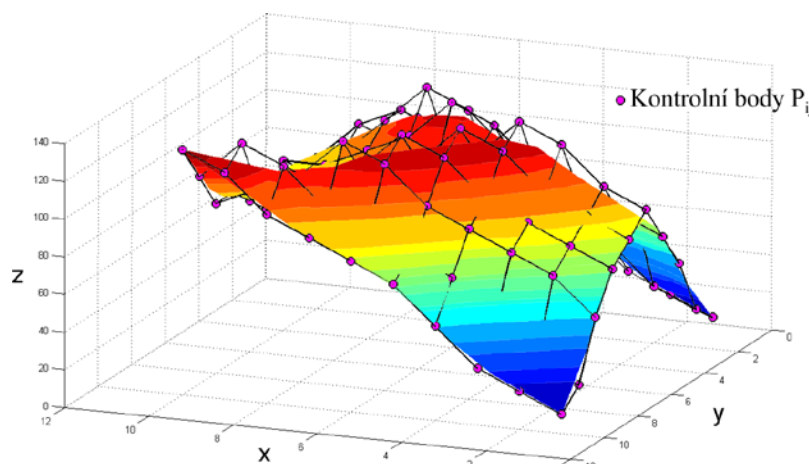
$\mathbf{P}_{ij} = (x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}) \in \mathbb{R}^3$ ,  $i = 0, \dots, n$ ,  $j = 0, \dots, m$ , dva knot vektory

$U = (0, \dots, 0, u_{p+1}, \dots, u_n, 1, \dots, 1)$  a  $V = (0, \dots, 0, u_{p+1}, \dots, u_m, 1, \dots, 1)$ , které tvoří univariantní

B-spline funkce  $\{N_{i,p}(u)\}_{i=0}^n$  a  $\{N_{j,p}(v)\}_{j=0}^m$ . B-spline plochu na obr. 7.7 lze pak vyjádřit rovnicí (7.6)

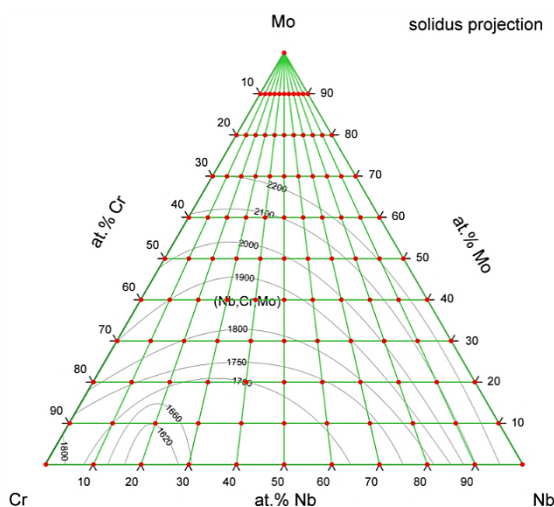
$$S(u, v) = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m N_{i,p}(u) N_{j,p}(v) \mathbf{P}_{ij} \Leftrightarrow \begin{cases} x = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m N_{i,p}(u) N_{j,p}(v) x_{ij} \\ y = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m N_{i,p}(u) N_{j,p}(v) y_{ij} \\ z = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m N_{i,p}(u) N_{j,p}(v) z_{ij} \end{cases} \quad (7.6)$$

Vymodelovaná B-spline plocha v software Matlab® pak díky soustavě řídicích bodů lépe kopíruje teplotní reliéf ploch likvidu, solidu i solvu. (obr. 7.7).



**Obr. 7.7** Modelové znázornění B-spline plochy s funkcí kontrolních bodů

Kontrolní body, které tvoří data, jsou odebrána z termodynamických diagramů binárních a ternárních slitin ve formě koncentrací jednotlivých prvků při různých teplotách. Z projekcí likvidu a solidu jsou koncentrace jednotlivých složek odebrány tak, že je koncentrační trojúhelník rozdělen na vhodný počet ploch rozdělených brázdami, minimem či maximem. Každá plocha je pak proložena několika přímkami, s počátkem v jednom bodě, nejlépe však ve 100 % koncentraci čistých složek. Jednotlivé přímky každé plochy se pak sbíhají na okrajích sousedících ploch, které představují brázdou, popř. minimum nebo maximum. Pokud je ternární systém natolik jednoduchý, že nevyžaduje rozdělení do více ploch, je celý koncentrační trojúhelník brán jako jedna plocha (obr. 7.8).



**Obr. 7.8** Ternární systém Cr-Mo-Nb se znázorněním sítě kontrolních bodů

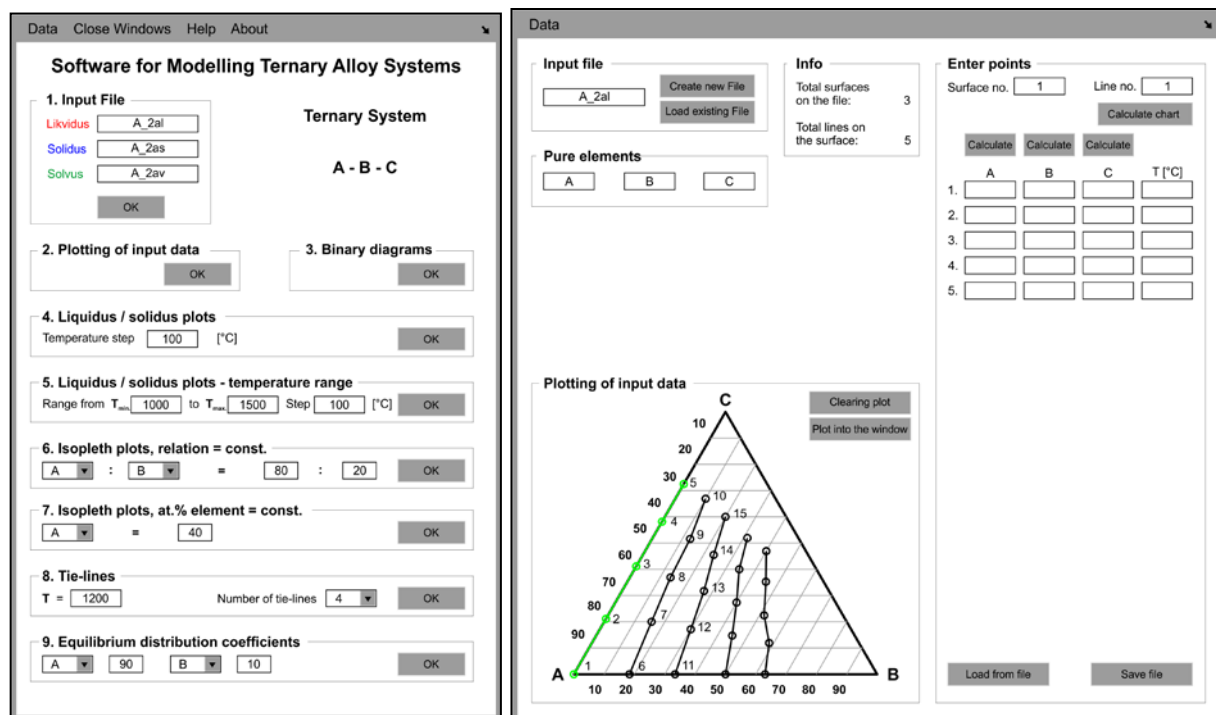
Vzhledem k tomu, že převážná většina ternárních systémů v databázích neobsahuje kompletní projekce povrchů likvidu a solidu, je možné pro modelování použít i izopletických řezů. Pro stanovení koncentrace všech tří složek na křivkách likvidu / solidu se však musejí jednotlivé body vynést do patřičných míst Gibbsova koncentračního trojúhelníku a znovu odečíst.

## 7.5 Matlab® software pro modelování ternárních systémů

Výpočetní program byl vytvořen pomocí software Malab®, který má integrované prostředí pro vědeckotechnické výpočty, modelování, návrhy algoritmů a simulaci. Vstupní data pro jednotlivé plochy se zadávají pomocí souřadnic bodů  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  [at. %] a teploty  $T$ , příp. lze zadat fixně regresní parametry rovnic jednotlivých binárních systémů z vlastní databáze.

Grafické uživatelské rozhraní softwaru se skládá z hlavního okna, tzv. vstupního formuláře, který umožňuje jednoduché ovládání aplikace. Vstupní formulář slouží nejen k nastavení požadovaných

podmínek při modelování, je z něj možné otevřít i podsekcí programu, která umožňuje zadávání a úpravu zdrojových dat (obr. 7.9).



**Obr. 7.9** „Vstupní formulář“ vlevo, formulář „Data“ vpravo

Okno „Vstupní formulář“, slouží pro načtení zpracovaných dat, vymodelování 2D a 3D projekcí likvidu a solidu, či izopletických řezů nebo vymodelování konod a výpočtení hodnot rovnovážných rozdělovacích koeficientů. Podokno vstupního formuláře „Data“ slouží k vytvoření datových souborů, zadávání a úpravě vstupních dat.

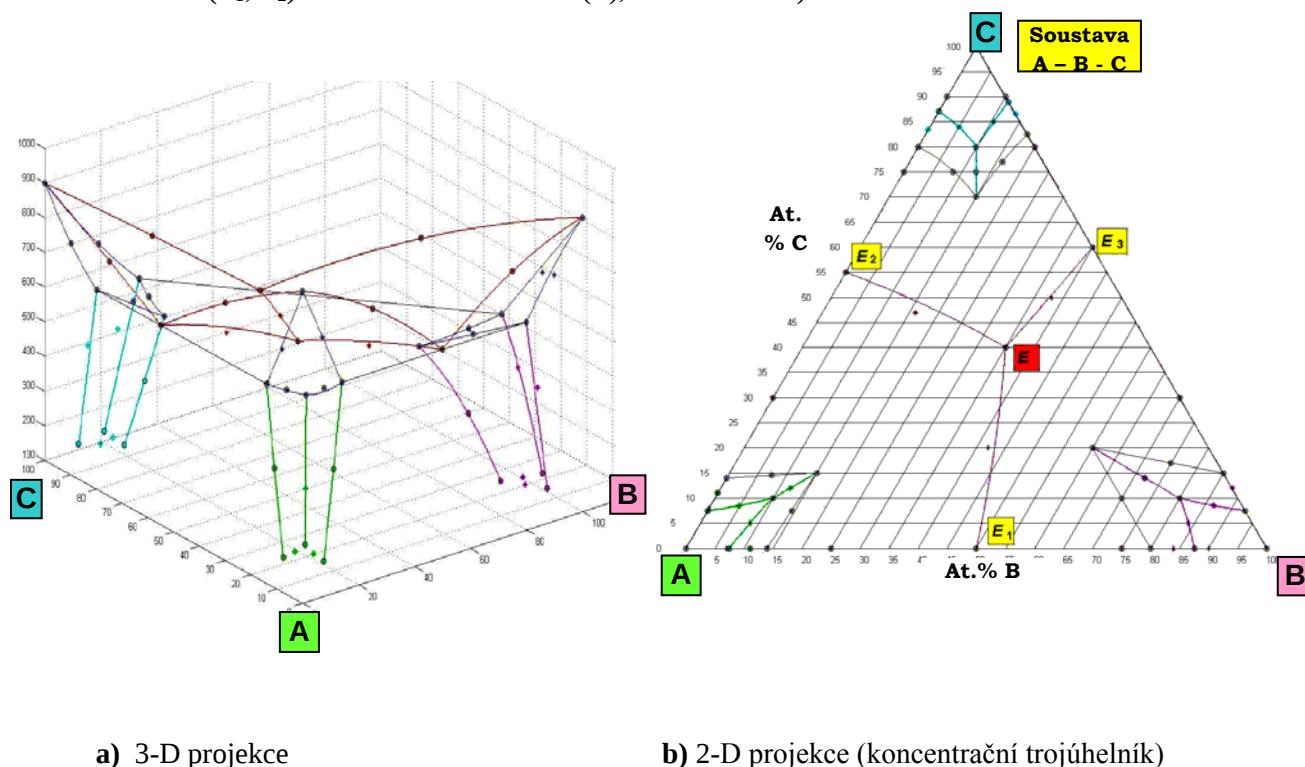
Program má 9 voleb různých výpočtů a možných tabelárních či grafických výstupů:

- 1) tabulka a grafy vypočtených teplot jednotlivých ploch solvu, solidu a likvidu ternárního, resp. binárních systémů,
- 2) izotermické řezy ternárním systémem A–B–C pro zvolené teploty,
- 3) izopletické řezy pro konstantní koncentraci prvku A, B, resp. C [at. %],
- 4) izopletické řezy pro zvolený koncentrační poměr  $B : C = \text{konst.}$ ,
- 5) izotermický řez s konodami pro zvolenou teplotu,
- 6) vykreslení konod a výpočet rovnovážných rozdělovacích koeficientů komponent pro zadanou teplotu, odpovídající izotermě likvidu či solidu,
- 7) vykreslení konod a výpočet rovnovážných rozdělovacích koeficientů pro slitinu daného chemického složení, včetně výpočtu podílu přítomných fází při rovnovážné krystalizaci,
- 8) tabulka rozdělovacích koeficientů a grafické zobrazení koncentrační, resp. teplotní závislosti rozdělovacích koeficientů jednotlivých komponent v zvolené oblasti ternárního systému,
- 9) výpočet trajektorie změny chemického složení slitiny při nerovnovážných nebo kvazirównovážných podmínkách krystalizace.

Úspěšné modelování je závislé především na kvalitě vstupních dat, která lze získat z reálných systémů. Problematika studia ternárních systémů se týká nejen rozdělovacích koeficientů, ale také i izotermických a izopletických řezů, izotermických řezů s konodami. Mezi izotermickými a izopletickými řezy existuje vazba, kterou můžeme využít pro zpětnou kontrolu.

Současný stav výpočetního programu umožňuje celkové zobrazení diagramu v 3-D projekci s barevným rozlišením barevných ploch: červená – likvidus, modrá – solidus, zelená, azurová a magenta – solvus, viz obr. 7.10a). Rovinnou projekci ploch likvidu, solidu a solvu uvádí obr. 7.10b),

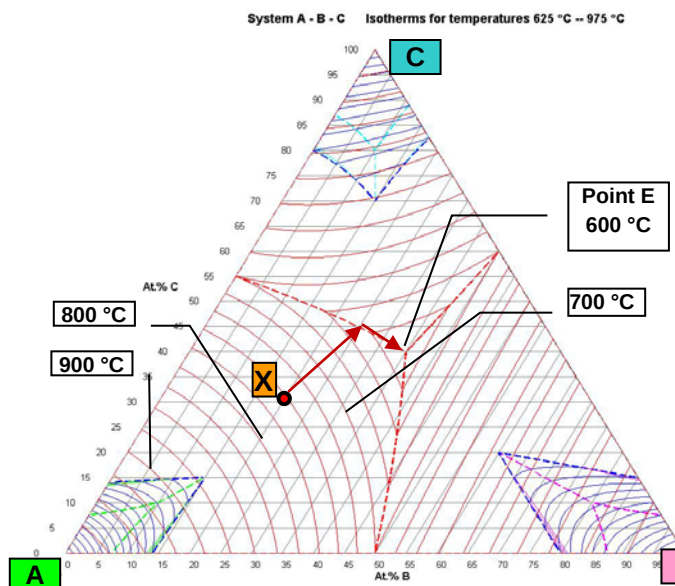
zobrazení izotermických křivek obr. 7.11 a na obr. 7.12 jsou znázorněny konody pro izotermický řez při 600 °C. V rámci výpočetního programu má uživatel další možnosti zobrazení, včetně vertikálních izopletických (polytermických) řezů. Program umožňuje výpočet konod pro danou slitinu v průběhu rovnovážné krystalizace, což umožní stanovit rozdělovací (segregační) koeficienty jednotlivých komponent a podíl jednotlivých fází v průběhu krystalizace. Program také umožňuje zakreslení jednotlivých izotermických řezů pro zvolené teploty, kde je patrný charakter reakcí a vznik jednotlivých fází v daném teplotním intervalu. Dalším významným přínosem modelování je grafický a tabelární výstup hodnot rozdělovacích koeficientů pro danou oblast ternárního systému. Např. můžeme sledovat chování slitin v regionu vymezeném teplotou tání prvku A a dvěma eutektickými křivkami spojující binární eutektika ( $E_1$ ,  $E_2$ ) s ternárním eutektikem ( $E$ ), viz obr. 7.10b).



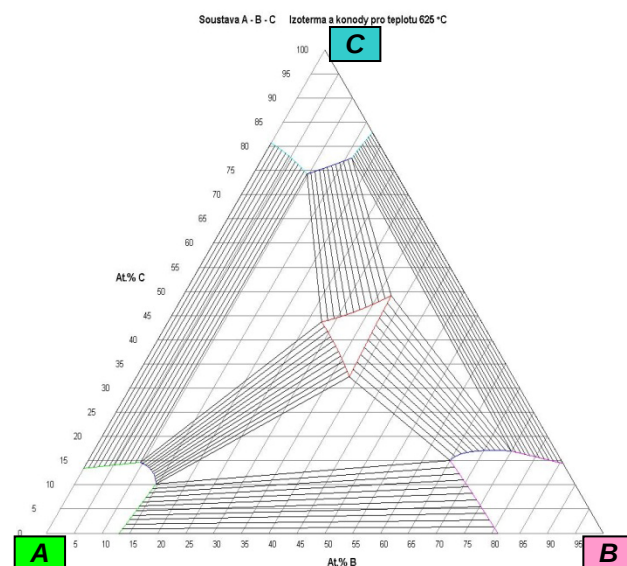
**Obr. 7.10** Projekce modelového ternárního systému A – B – C eutektického typu.

Význačné body a jejich teploty: A – 1000 °C, B – 950 °C, C – 900 °C,  $E_1$  – 700 °C,  $E_2$  – 675 °C,  $E_3$  – 650 °C, E – 600 °C

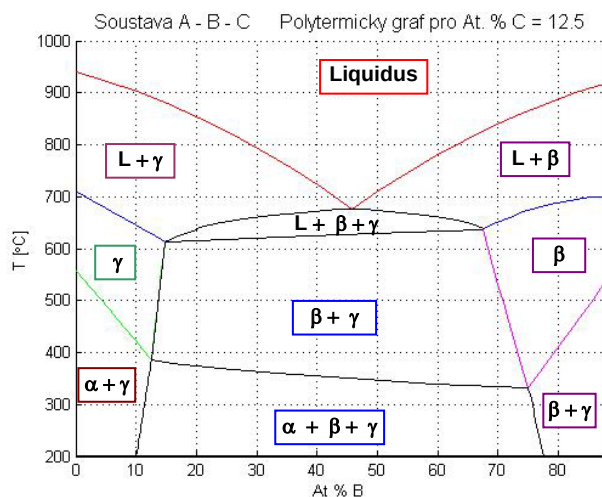
Charakter izopletických (vertikálních) řezů ternárním diagramem A–B–C eutektického typu dle obr. 7.10a) je jako příklad uveden na obrázku 7.13. Na obr. 7.13a) je prezentován izopletický řez vedený rovnoběžně s binárním diagramem A–B pro konstantní koncentraci prvku 12.5 at. % C. V jednotlivých uzavřených polích jsou vyznačeny příslušné fáze, které se zde vyskytují. Izopletický řez na obr. 7.13b) je veden přes bod ternárního eutektika (25 at. % A, 35 at. % B, 40 at. % C) pro konstantní koncentraci prvku 35 at. % B, tedy rovnoběžně s binárním diagramem A–C. Význam izopletických řezů spočívá v tom, že pro konkrétní slitinu snadno určíme, kterými fázovými přeměnami a při jakých teplotách prochází daná slitina za termodynamicky rovnovážných podmínek.



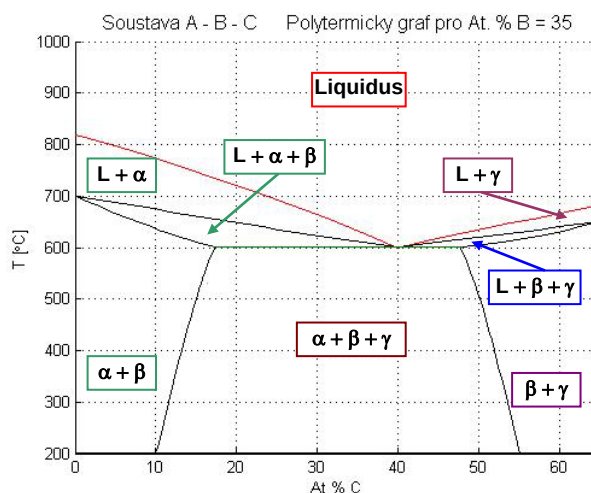
Obr. 7.11 Izotermické řezy pro teploty 625 ÷ 975 °C



Obr. 7.12 Projekce konod pro 625 °C



a) 12.5 at. % C = konst.



b) 35 at. % B = konst.

Obr. 7.13 Vybrané izopletické řezy ternárním systémem A–B–C eutektického typu

Fázové přeměny a změny chemického složení vybrané slitiny o složení 50 at. % A, 20 at. % B, 30 at. % C při rovnovážných podmínkách ochlazování dokumentuje tab. 7.1 a obr. 7.11 (červené šipky). Při rovnovážné krystalizaci slitiny nejprve dochází v první etapě ke vzniku tuhého roztoku  $\alpha$ , po dosažení taveniny „eutektického sedla“ se začnou vylučovat současně fáze  $\alpha + \gamma$ . Dále se s klesající teplotou mění složení taveniny do bodu ternárního eutektika, kde při teplotě 600 °C utuhne zbývající podíl taveniny eutektickou reakcí za současného vzniku všech tří fází  $\alpha + \beta + \gamma$ . Pod teplotami 600 °C koexistují vedle sebe pouze tyto tři fáze za postupného snižování jejich rozpustnosti ve shodě s ternárním systémem dle obr. 7.10 a 7.11.

**Tab. 7.1** Změny chemického složení jednotlivých fází při rovnovážné krystalizaci vybrané slitiny **X** (viz obr. 7.11) o složení 50 at. % A, 20 at. % B, 30 at. % C

| [At. %]                | Liquidus        |                 |                 | Phase $\alpha$       |                      |                      | Phase $\beta$       |                     |                     | Phase $\gamma$       |                      |                      |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $T [^{\circ}\text{C}]$ | $x_L(\text{B})$ | $x_L(\text{C})$ | $x_L(\text{A})$ | $x_\alpha(\text{B})$ | $x_\alpha(\text{C})$ | $x_\alpha(\text{A})$ | $x_\beta(\text{B})$ | $x_\beta(\text{C})$ | $x_\beta(\text{A})$ | $x_\gamma(\text{B})$ | $x_\gamma(\text{C})$ | $x_\gamma(\text{A})$ |
| 756.9                  | 20.00           | 30.00           | 50.00           | 5.40                 | 7.47                 | 87.13                | 0                   | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    | 0                    |
| 736.9                  | 21.34           | 32.08           | 46.59           | 5.99                 | 8.26                 | 85.75                | 0                   | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    | 0                    |
| 716.9                  | 22.64           | 34.12           | 43.24           | 6.62                 | 9.11                 | 84.27                | 0                   | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    | 0                    |
| 696.9                  | 23.88           | 36.15           | 39.97           | 7.35                 | 9.99                 | 82.66                | 0                   | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    | 0                    |
| 676.9                  | 24.99           | 38.24           | 36.77           | 8.38                 | 10.79                | 80.83                | 0                   | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    | 0                    |
| 656.9                  | 26.48           | 39.92           | 33.60           | 8.47                 | 12.35                | 79.18                | 0                   | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    | 0                    |
| 636.9                  | 27.69           | 41.81           | 30.50           | 9.33                 | 13.63                | 77.04                | 0                   | 0                   | 0                   | 0                    | 0                    | 0                    |
| 622.1                  | 28.51           | 43.24           | 28.25           | 10.15                | 14.68                | 75.18                | 0                   | 0                   | 0                   | 10.22                | 73.88                | 15.89                |
| 612.1                  | 31.57           | 41.74           | 26.68           | 12.29                | 14.82                | 72.89                | 0                   | 0                   | 0                   | 12.26                | 72.31                | 15.43                |
| 602.1                  | 34.42           | 40.30           | 25.28           | 14.52                | 14.97                | 70.51                | 0                   | 0                   | 0                   | 14.48                | 70.45                | 15.07                |
| 600                    | 35              | 40              | 25              | 15                   | 15                   | 70                   | 60                  | 20                  | 20                  | 15                   | 70                   | 15                   |
| 550                    | 0               | 0               | 0               | 14.44                | 14.45                | 71.11                | 63.78               | 18.11               | 18.11               | 14.38                | 71.25                | 14.38                |
| 500                    | 0               | 0               | 0               | 13.87                | 13.88                | 72.25                | 66.88               | 16.56               | 16.56               | 13.75                | 72.50                | 13.75                |
| 450                    | 0               | 0               | 0               | 13.28                | 13.29                | 73.42                | 69.58               | 15.21               | 15.21               | 13.13                | 73.75                | 13.13                |
| 400                    | 0               | 0               | 0               | 12.68                | 12.68                | 74.64                | 72                  | 14                  | 14                  | 12.5                 | 75                   | 12.5                 |
| 350                    | 0               | 0               | 0               | 12.05                | 12.05                | 75.90                | 74.21               | 12.89               | 12.89               | 11.88                | 76.25                | 11.88                |
| 300                    | 0               | 0               | 0               | 11.39                | 11.40                | 77.21                | 76.27               | 11.87               | 11.87               | 11.25                | 77.50                | 11.25                |
| 250                    | 0               | 0               | 0               | 10.71                | 10.72                | 78.57                | 78.19               | 10.91               | 10.91               | 10.63                | 78.75                | 10.63                |
| 200                    | 0               | 0               | 0               | 10                   | 10                   | 80                   | 80                  | 10                  | 10                  | 10                   | 80                   | 10                   |

## 7.6 Rovnovážné rozdělovací koeficienty v ternárních systémech

Hlavní materiálovým parametrem charakterizujícím segregační procesy při krystalizaci kovů, polovodičů a jejich slitin je rovnovážný rozdělovací koeficient  $k_{oB}^{A-B}$ , jak již bylo uvedeno v kap. 6 a 8. V binárním systému A–B byl rovnovážný rozdělovací koeficient  $k_{oB}^{A-B}$  příměsového prvku B v základní složce A definován jako izotermický poměr (teplota  $t$  je konstantní) koncentrace příměsi B na křivce solidu  $x_{SB}$  ke koncentraci prvku B na křivce likvidu  $x_{LB}$

$$k_{oB}^{A-B} = x_{SB} / x_{LB} \quad [t = \text{konst.}] \quad (6.8)$$

nebo v ternárním systému A–B–C je rozdělovací koeficient jednotlivých prvků A, B, C

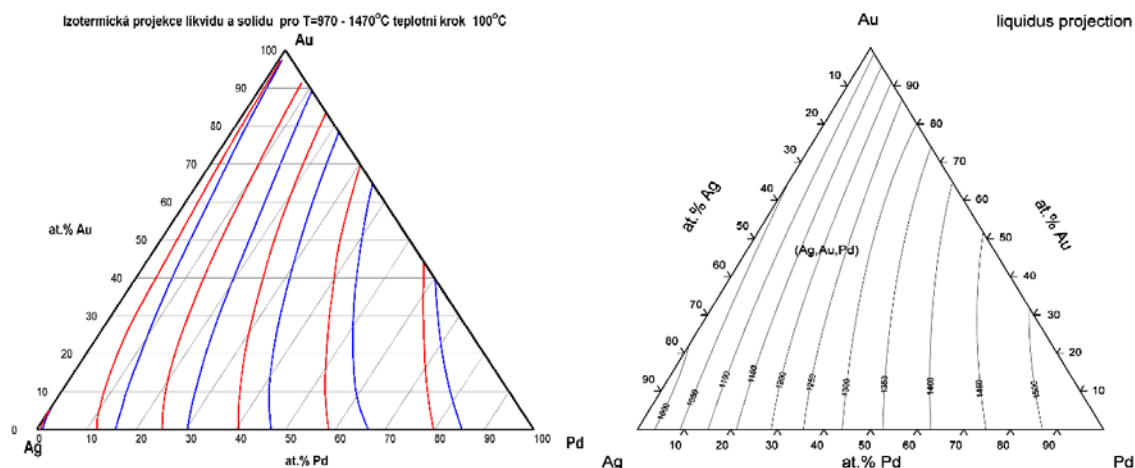
$$k_{oA}^{A-B-C} = x_{SA} / x_{LA}; \quad k_{oB}^{A-B-C} = x_{SB} / x_{LB}; \quad k_{oC}^{A-B-C} = x_{SC} / x_{LC}. \quad [t = \text{konst.}] \quad (7.7)$$

Hodnoty rozdělovacích koeficientů jednotlivých prvků pro konkrétní slitinu v ternárním systému A–B–C lze tedy určit ze spojnic (konod) dvou v rovnováze se nacházejících bodů na ploše solidu  $x_S$  a likvidu  $x_L$  pro zvolenou teplotu  $T$  – viz tab. 7.1. Taktéž lze určit rozdělovací koeficienty mezi jednotlivými fázemi  $\alpha + \beta + \gamma$ . Např. koeficient  $k_{oB}^{A-B-C}$  určuje přerozdělování prvku B v ternárním systému A–B–C při daných termodynamicky rovnovážných podmínkách.

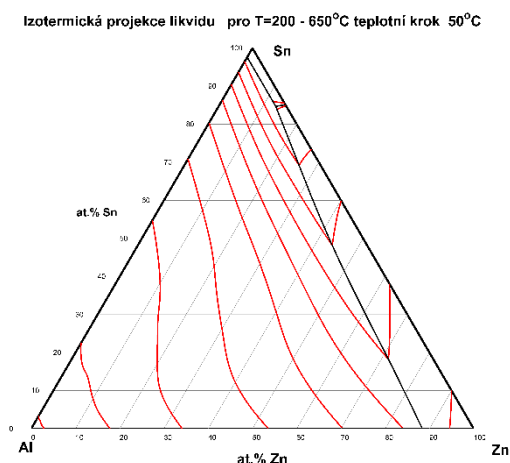
## 7.7 Praktické příklady modelování ternárních systémů

Ternární systém Ag–Au–Pd, obsahující dvě fáze, tvoří kontinuální řadu tuhých roztoků, který je složen ze tří binárních systémů s dokonalou rozpustností složek jak v kapalném, tak v tuhém stavu, je znázorněn na obr. 7.10.

Ternární systém Al–Sn–Zn obsahující čtyři fáze je znázorněn na obr. 7.11. Systém je tvořen eutektickými reakce na všech binárních stranách a uvnitř systému obsahuje ternární čtyřfázovou eutektickou reakci.



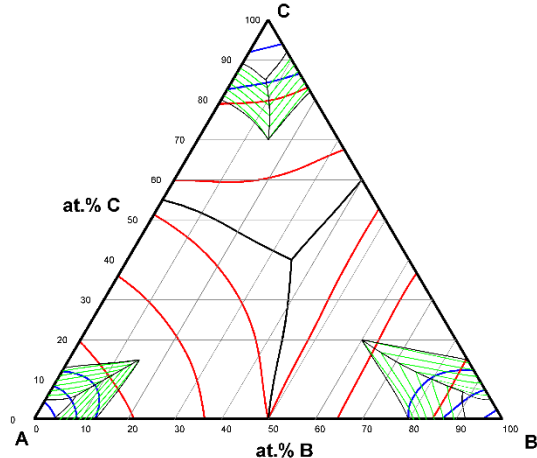
**Obr. 7.10** Projekce likvidu (červené křivky) a solidu (modré křivky) vymodelované ternární soustavy Ag-Au-Pd vlevo a originál projekce likvidu z databáze ASM International vpravo



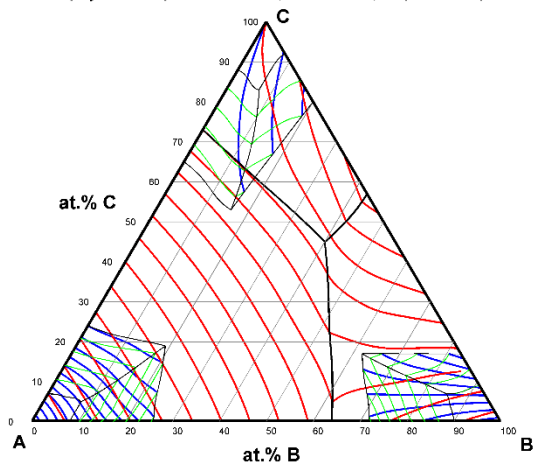
**Obr. 7.11** Projekce likvidu vymodelované ternární soustavy Al-Sn-Zn vlevo a originál z databáze ASM International vpravo

Na obr. 7.12 jsou znázorněny dva modelové typy ternárních systémů *ABC*. Jedná se o projekce křivek likvidu, solidu a solvu. V ternárním systému vlevo probíhají tři binární eutektické reakce, přičemž uvnitř systému je přítomna čtyřfázová ternární eutektická reakce. V ternárním systému vpravo existují dvě binární eutektické reakce a jedna binární peritektická reakce na straně *AC*. Uvnitř systému je pak přítomna ternární peritektická reakce.

Isothermal projection of liquidus and solidus;  $T = 0 - 1000^{\circ}\text{C}$ ; temperature step  $100^{\circ}\text{C}$



Isothermal projection of liquidus and solidus;  $T = 0 - 1700^{\circ}\text{C}$ ; temperature step  $100^{\circ}\text{C}$



**Obr. 7.12** Ternární systémy modelového typu, vlevo s ternární eutektickou reakcí, vpravo s ternární peritektickou reakcí



## Shrnutí pojmů

Gibbsův koncentrační trojúhelník  
Základní typy ternárních diagramů a reakce  
Izotermické a izopletické řezy  
Konoda a trojúhelníková konoda  
Projekce ternárních systémů



## Otázky k probranému učivu

Jaké typy ternárních diagramů a příslušných reakcí fázových transformací znáte?  
Jaký je rozdíl mezi konodou (tie-line) a trojúhelníkovou konodou (tie-triangle)?  
Popište způsoby určení koncentrace ternární slitiny pomocí Gibbsova koncentračních trojúhelníků.  
Jak lze určit rozdělovací koeficienty jednotlivých komponent v průběhu krystalizace.  
Popište fázové přeměny pro konkrétní ternární slitinu v průběhu ochlazování.



## Úlohy k řešení

### Úloha 7.1: Modelování vybraného typu ternárního systému

Dle zadání proveďte modelování vybraného typu ternárního systému:

- 1) Vytvořte 3D model ternárního systému a zobrazte jednotlivé binární systémy,
- 2) Vypočtěte izotermické řezy ternárním systémem  $A-B-C$  pro zvolené teploty,
- 3) Vypočtěte a graficky znázorněte izopletické řezy pro konstantní koncentraci prvku  $A$ ,  $B$ , resp.  $C$ .
- 4) Vypočtěte a graficky znázorněte izopletické řezy pro zvolený koncentrační poměr  $B : C = \text{konst.}$ ,
- 5) Vypočtěte a graficky znázorněte izotermický řez s konodami pro zvolenou teplotu,
- 6) Pro zadanou slitinu stanovte rovnovážné rozdělovací koeficienty jednotlivých komponent
- 7) Zakreslete trajektorii změny chemického složení slitiny v likvidu, solidu a solvu při rovnovážných podmínkách krystalizace.

## 8. SIMULACE SMĚROVÉ KRYSTALIZACE A ZONÁLNÍHO TAVENÍ



**Čas ke studiu:** 3 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Definovat pojmy rozdělovací koeficient, směrová krystalizace, zonální tavení.
- Popsat princip a význam krystalizačních metod pro rafinaci kovů
- Modelovat koncentrační profily směrové krystalizace a zonálního tavení



**Výklad**

### 8.1 Rovnovážný rozdělovací koeficient

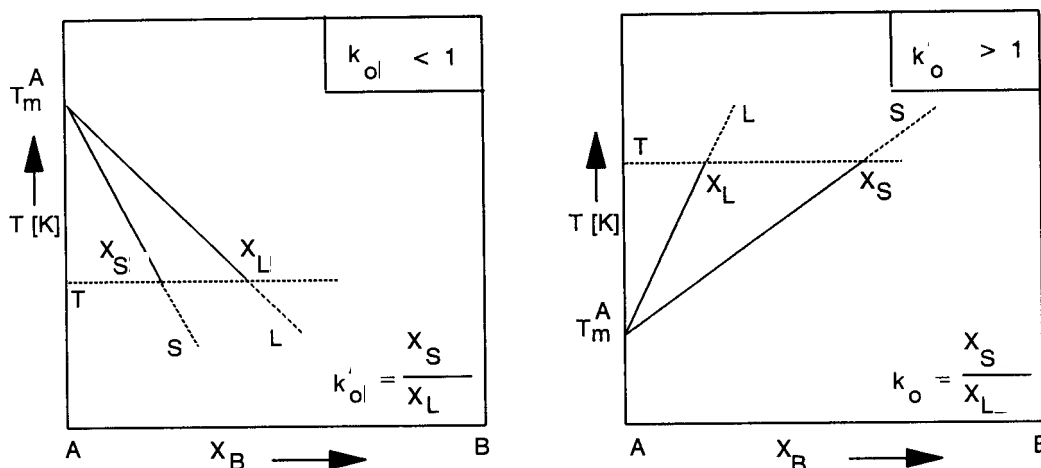
Koncentrační poměry při procesu tuhnutí slitin lze hodnotit pomocí příslušných rovnovážných stavových diagramů binárních či polykomponentních systémů. Existence teplotního rozdílu mezi likvidem a solidem svědčí o tom, že při každé teplotě v tomto intervalu jsou v termodynamické rovnováze tuhá a tekutá fáze s odlišným chemickým složením. Při procesu tuhnutí dochází na rozhraní krystal - tavenina k přerozdělování příměsí a nečistot mezi oběma fázemi.

Míru rozdělování příměsí mezi tuhoun a tekutou fází určuje tzv. **rovnovážný rozdělovací koeficient**  $k_o$  příměsí B v základní látce A, definovaný jako **izotermický poměr** ( $T=T_S=T_L$ ) **koncentrace příměsového prvku B v tuhé fázi**  $X_S$  (**solidu**) **a v kapalně fázi**  $X_L$  (**likvidu**) – viz obr. 8.1:

$$k_o = X_S / X_L; \quad T = \text{konst.}, \quad (8.1)$$

kde koncentrace jsou udávány v mol. zlomcích, příp. vyjádřeny procentuálně (at.%, resp. mol.%).

Tekutá fáze je přitom považována za homogenní **taveninu** a pevná fáze za **homogenní tuhý roztok**.



a) příměs B snižuje teplotu tání prvku A

b) příměs B zvyšuje teplotu tání prvku A

**Obr. 8.1** Definice rovnovážného rozdělovacího koeficientu (pro zjednodušení jsou křivky solidu a likvidu zakresleny jako přímky, v reálu to neplatí)

Obecně je rozdělovacím koeficientem označován poměr koncentrací mezi dvěma fázemi v termodynamickém smyslu, přičemž se fáze mohou vyskytovat v tomtéž či rozdílném stavu (skupenství). V předložených souvislostech bude rozdělovací koeficient výhradně použit k popisu izotermických koncentračních poměrů příměsí *B* v základní látce *A* při krystalizaci z tekuté fáze (výjimku tvoří transformace v tuhé fázi). K omezení na termodynamicky definovaný rozdělovací koeficient přitom nedochází.

Rovnovážný rozdělovací koeficient nabývá hodnot menších než jedna  $k_0 < 1$  pro systémy, v nichž příměsový prvek *B* snižuje teplotu tání základní složky *A*, viz obr. 8.1a, např. eutektické soustavy. Pro systémy, u nichž příměsový prvek *B* zvyšuje teplotu tání, bude mít rozdělovací koeficient hodnotu větší než jedna  $k_0 > 1$  – viz obr. 8.1b, např. peritektické typy binárních diagramů.

Rozdílná rozpustnost příměsí a nečistot v tavenině a krystalu vede v souvislosti s přenosovými jevy k přerozdělování prvků matrice (*A*) i příměsí (*B*). Tím vznikají při každé primární krystalizaci různé **segregační mikro- i makronehomogenity**, které negativně ovlivňují vlastnosti utuhlých látek.

Výše definovaný rozdělovací koeficient představuje **hlavní materiálový parametr** pro rafinaci látek krystalizačními procesy, jakými jsou zonální tavení a směrová krystalizace jako výběrové krystalizační procesy. Při praktických aplikacích tohoto parametru je nutno respektovat i kinetiku procesu krystalizace kovů a slitin, které zahrnují i kvazirovnovážné stavy na fázovém rozhraní krystal – tavenina, reálnou rychlost posunu fronty krystalizace, difuzní procesy v krystalu a v tavenině, přirozenou i nucenou konvekci, gravitaci atd. Proto se zavedly i pojmy, jako **kinetický** a **efektivní rozdělovací koeficient** [1]. V dalším textu budeme písmenem **k** označovat obecně rozdělovací koeficient.

Procesy krystalizace z tavenin zaujímají v současné době jedno z nejvýznamnějších míst mezi ostatními způsoby rafinace kovů a polovodičů. Používají se v konečném stadiu rafinace pro odstranění velmi malých i stopových množství příměsí.

Mezi rafinační metody, využívající procesy krystalizace z tavenin patří:

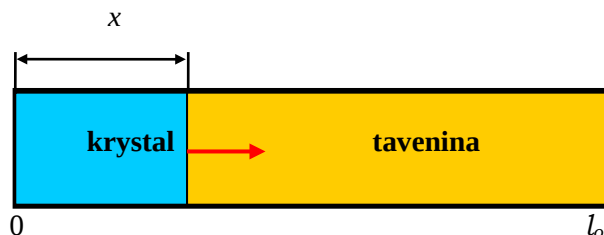
- směrová krystalizace,
- zonální tavení,
- tažení krystalů a monokrystalů z tavenin.

## 8.2 Směrová krystalizace

Jedná se o rafinační metodu, založenou na rozdělování příměsí mezi tekutou a tuhou fází. Princip metody spočívá v tom, že roztaveným ingotkem rafinovaného materiálu o délce  $l_0$  a výchozí koncentraci příměsí  $C_0$  se posouvá pomalou rychlostí fázové rozhraní krystal-tavenina (obr. 8.2). Přitom dochází na tuhneoucím rozhraní k **přerozdělování příměsí a nečistot přítomných v základní látce**. Koncentrační profil příměsí  $C(x)$  v ztuhlé části závisí na změně koncentračních poměrů na fázovém rozhraní, které jsou dány především hodnotami rozdělovacích koeficientů jednotlivých přítomných příměsí v základní rafinované látce. Vztah mezi rozdělovacím koeficientem, množstvím utuhlé látky a koncentrací příměsí pro směrovou krystalizaci má tvar:

$$C(x) = C_0 k (1 - g)^{k-1} \quad (8.2)$$

- kde  $C(x)$  - koncentrace příměsí v krystalu v bodě  $x$ ,  
 $C_0$  - výchozí průměrná koncentrace příměsí v celém objemu taveniny,  
 $k$  - rozdělovací koeficient prvku *B* v základní látce *A*,  
 $g$  - poměrná část utuhlého krystalu ( $g = x / l_0$ ),  
 $x$  - vzdálenost od počátku ingotku.

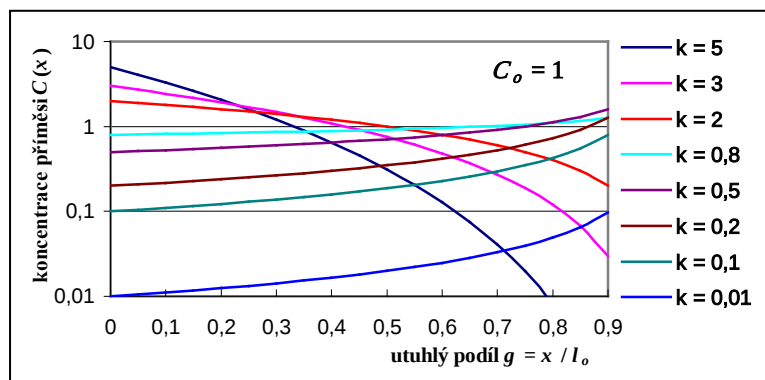


Obr. 8.2 Princip směrové krystalizace

Rovnice (8.2) vychází z těchto předpokladů [1, 2]:

- difuze příměsí  $D_L$  v tavenině je úplná a ideální,
- difuze příměsí  $D_S$  v tuhé fázi je nulová,
- příměs tvoří se základní látkou tuhý roztok,
- při tuhnutí se hustota materiálu nemění ( $\rho_S / \rho_L = 1$ ).

Pro  $x = 0$  bude nově vznikající koncentrace  $C(x=0) = C_{(0)} = C_o k$ . Čím je hodnota rozdělovacího koeficientu vzdálenější od jedné ( $k \ll 1$ ,  $k \gg 1$ ), tím účinnější bude rozdělování dané příměsí v celém objemu ingotku.



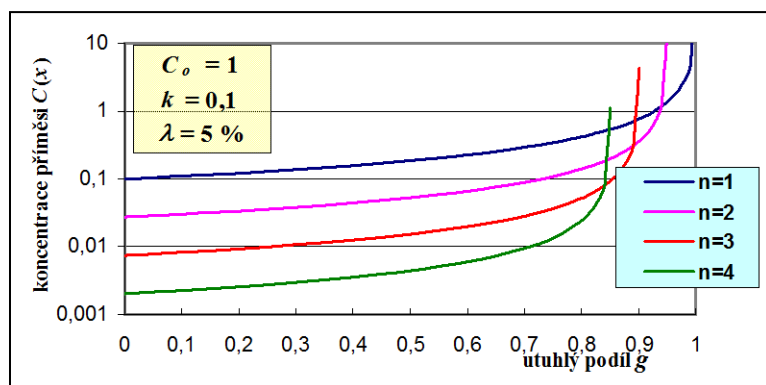
**Obr. 8.3** Koncentrační profily směrové krystalizace pro různé hodnoty rozdělovacího koeficientu  $k$

Pro rafinaci látek pomocí směrové krystalizace mají význam ty příměsi, jejichž rozdělovací koeficient je menší než 1. V tomto případě dojde v průběhu postupu krystalizačního rozhraní tuhnoucím krystalem k postupnému obohacování taveniny o příměsi s  $k < 1$  a tedy k obohacení koncové části utuhlého ingotku o celkové délce  $l_o$ . Naproti tomu bude začátek ingotku o příměsi s  $k < 1$  ochuzen (obr. 8.3). Opačně je tomu pro příměsi s  $k > 1$ , které se obohacují v počáteční části tuhnoucího ingotku a o něž je tedy koncová část ochuzena.

Klasická směrová krystalizace je však proces pouze **jednorázový**. Roztavíme-li znovu ingotek s takto vzniklým koncentračním profilem  $C(x)$ , dojde po jeho novém roztavení v důsledku konvekčního proudění v tavenině k vyrovnaní koncentrace příměsí v celém objemu taveniny na původní hodnotu  $C_o$ . Po opakovaném procesu směrové krystalizace vznikne shodný koncentrační profil  $C(x)$  po celé délce ingotku jako byl původně.

Má-li být metoda směrové krystalizace účinná, musí se znečištěná část ingotku odstranit - sekcionovat. V praxi se to provádí dvěma způsoby:

- první způsob předpokládá sekcionování utuhlého ingotku, tj. odstranění znečištěných částí. Následuje sestavení čistších sekcionovaných částí i z několika ingotků a jejich opětovné přetavování směrovou krystalizací.
- druhý způsob předpokládá tavení materiálu v lodičce zvláštní konstrukce. Ta dovoluje odvod obohaceného podílu  $\lambda$  matečné taveniny z koncové části ingotku - viz obr. 8.4, která by utuhla jako poslední a ve které předpokládáme zvýšenou koncentraci příměsí s  $k < 1$ . Po odvodu obohaceného podílu  $\lambda$  se původní hladina  $C_o$  příměsí po roztavení sníží na  $C_p$ . Pokud se tento proces opakuje několikrát, mluvíme o vícenásobné **směrové krystalizaci s odvodem materiálu**.



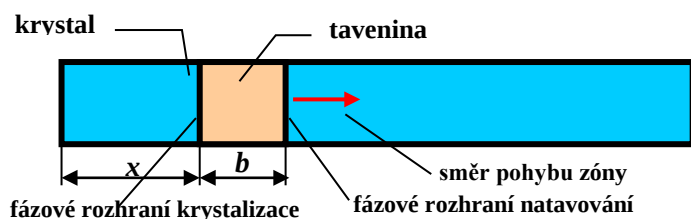
**Obr. 8.4** Koncentrační profily příměsí po čtyřnásobné směrové krystalizaci s odvodem materiálu ( $n$  – počet procesů směrové krystalizace).

### 8.3 Zonální tavení

je výběrová metoda směrové krystalizace využívaná k rafinaci látek na vysokou čistotu, při níž dochází k řízenému rozdělování v ingotku přítomných příměsí a nečistot periodickým opakováním rafinačního krystalizačního procesu v omezené části (zóně) taveného ingotku - obr. 8.5.

Při zonálním tavení je v ingotku o délce  $l_0$  natavena pouze jeho definovaná část, tj. **úzká zóna** o šířce  $b$ . Roztavená zóna s koncentrací příměsí v tavenině  $C_L$ , která postupuje ingotkem, má dvě rozhraní mezi taveninou a tuhými fázemi (obr. 8.5):

- frontu natavování -  $(x+b)$ , kde je původní tuhá fáze o koncentraci  $C_0$  do zóny natavována,
- frontu krystalizace - v místě  $(x)$ , kde v zóně roztavený a konvekcemi v tavenině homogenizovaný materiál o koncentraci  $C_L$  opět tuhne, ovšem s novou koncentrací  $C(x)$ .



Obr. 8.5 Princip zonálního tavení

Koncentrační profil rozdělování příměsí lze pro první průchod zóny (obr. 8.6) ingotkem popsat rovnici :

$$C(x) = C_0 [1 - (1 - k) \exp(-kx/b)], \quad (8.3)$$

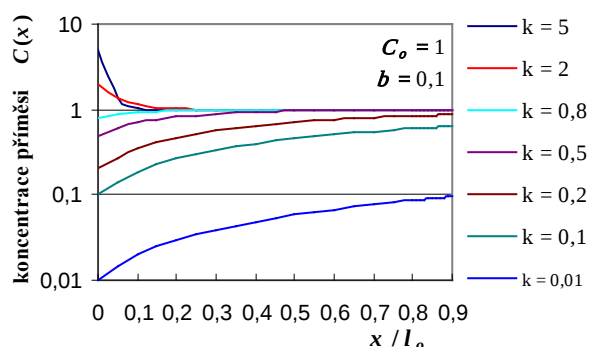
kde  $C(x)$  - koncentrace příměsí v utužené části ingotku v místě  $x$  po jednom průchodu zóny,  
 $C_0$  - původní koncentrace dané příměsí v celém objemu ingotku,  
 $b$  - šířka zóny.

Pro  $x = 0$  platí  $C(x=0) = C_0 = k C_0$ .

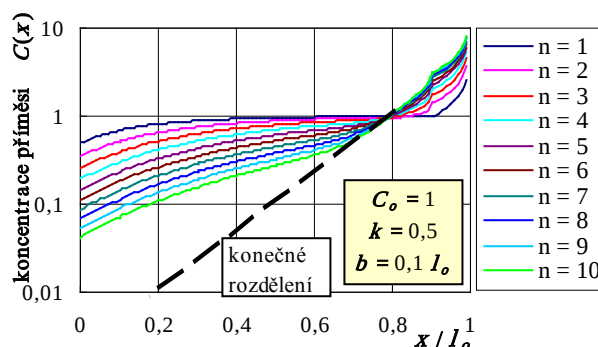
Pro vícenásobné zonální tavení byla na základě zákona o zachování hmoty odvozena rovnice umožňující výpočet koncentrace v krystalu po  $n$ -tém průchodu zóny. Rovnice udává vztah mezi změnou koncentrace příměsí v postupující zóně a rozdílem mezi tokem příměsí, který do zóny vstupuje a tokem příměsí, který zónu opouští. Je odvozena za těchto zjednodušených předpokladů: šířka zóny  $b$  se nemění, průřez zóny zůstává stálý,  $k$  je konstantní, při tuhnutí nenastává změna objemu, promíchávání taveniny je dokonalé a v tuhé fázi není žádná difuze. Finální vztah má tvar:

$$C_n(x) = \frac{k}{b} \left[ \int_0^{x+b} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \right], \quad (8.4)$$

avšak neplatí pro celou délku ingotku. V okamžiku, kdy fronta natavování zóny dosáhne konce ingotku, probíhá v tomto posledním zbytku taveniny směrová krystalizace.



Obr. 8.6 Koncentrační profily zonálního tavení po jednom průchodu zóny pro různé hodnoty  $k$



Obr. 8.7 Koncentrační profily zonálního tavení po jednom až 10 průchodech zóny pro  $k = 0,5$  včetně konečného rozdělení

Z porovnání koncentračních profilů zonálního tavení a směrové krystalizace pro  $k < 1$  vyplývá (viz obr. 8.4 a 8.6 např. pro  $k = 0,1$ ), že ochuzení o cizí příměsí je v úzké zóně při zonální rafinaci

v důsledku jejího menšího objemu menší než tomu bylo v široce po celé délce rozprostřené matečné tavenině při směrové krystalizaci. V souladu s tím je po jednom průchodu zóny hladina koncentrace cizích příměsí v jedenkrát zonálně přetaveném ingotku vyšší než tomu bylo při směrové krystalizaci.

Na obr. 8.7 je znázorněn charakter rafinačního účinku po jednom až 10 průchodech zóny. Z porovnání se směrovou krystalizací a jejím koncentračním profilem vyplývá, že zonální tavení je účinnou metodou rafinace jen v tom případě, je-li vedena jako vícenásobný rafinační proces. Při něm lze v závislosti na parametrech  $b$ ,  $k$  a  $l_o$  dosáhnout tzv. konečného čili mezního rozdělení.

Nedostatkem zonálního tavení, ale i směrové krystalizace jako rafinačních metod je současná přítomnost příměsí s  $k > 1$  i  $k < 1$  v základní látce. Je tedy nutno před zvolením těchto metod rafinace vyhodnotit přítomnost všech příměsí v základní látce a jejich možné rozložení vzhledem k hodnotám rozdělovacích koeficientů nebo předem volit jinou metodu jejich odstraňování.

Vyššího účinku lze dosáhnout tzv. zonální rafinací s odvodem materiálu, kdy se ze zonálně rafinované látky odstraňuje postupně např. po každém průchodu zóny její poslední malá část z konce ingotku (při  $k < 1$ ), která je nejvíce obohacena příměsemi. Tento postup tedy umožní vyšší výtěžek rafinovaného materiálu. Zonální tavení slouží kromě výroby vysoce čistých látek rovněž k přípravě **mikrolegovaných** částí zónovaných ingotků nebo k **pěstování monokrystalů** vysoce čistých látek (Si, Ge, vysokotavitelné kovy aj.).

#### 8.4 Teoretický výpočet koncentračních profilů směrové krystalizace s odvodem materiálu

Pro tento účel byl vytvořen vlastní software v programovacím jazyku QBASIC, který vychází z rovnice (8.2), která však ztrácí fyzikální smysl pro  $x = l_o$ . Integrací rovnice (8.2) pro jednotlivé úseky ingotu v mezích  $\langle x-1, x \rangle$ , tj. pro jednotkovou délku kroku (např. 1 cm) obdržíme rovnici:

$$C_{n(x)} = -C_o l_o \left[ \left( 1 - \frac{x}{l_o} \right)^k - \left( 1 - \frac{x-1}{l_o} \right)^k \right], \quad (8.5)$$

která má platnost pro celou délku ingotu  $\langle 0, l_o \rangle$ .

Vícenásobná směrová krystalizace při  $k < 1$  s oddělováním materiálu na konci ingotku má význam pro zvýšení rafinačního efektu, kdy se po každém jednotlivém procesu směrové krystalizace odvede silně příměsemi obohacený (znečištěný) konec ingotku, čímž se sníží i celková hladina příměsí a nečistot před dalším opakovaným procesem krystalizace [1]. Pro aplikaci této metody je třeba zvážit a optimalizovat velikost (objem) odvedeného materiálu  $\lambda$ , počet nutných krystalizačních procesů  $n$ , abychom získali materiál o čistotě vyšší než kritická koncentrace příměsí  $C_{kr}$  a maximální výtěžnosti materiálu. Poznámka: Metoda směrové krystalizace s odvodem materiálu se prakticky aplikuje pouze pro příměsí s  $k < 1$ .

Vlastní výpočet probíhá v prostředí QBASIC – název programu SKZT.BAS. Podmínkou je prostředí **Windows XP**.

##### a) Vstupní data:

Směrová krystalizace s odvodem materiálu

Výchozí koncentrace  $C_o = ?$  (doporučuje se volit  $C_o = 1$ )

Délka ingotu  $L = ?$  (dle zadání např.  $l_o = 100, 150, 200$  cm)

Rozdělovací koeficient  $K = ?$  (zadá asistent)

Odvedená část  $M(\%) = ?$  ( $\lambda = 1, 2, 5, 10$  %) – dle zadání

Počet průchodů  $N = ?$  ( $n = 1, 3, 5, 10$ ) – dle zadání

##### b) Postup výpočtu:

Výpočet koncentrace  $C(x)$  v jednotlivých bodech  $x$  ingotu při jednotkovém kroku v intervalu délky krystalu  $\langle 0, l_o \rangle$

Před dalším procesem krystalizace se odvede část materiálu na konci ingotu, takže nová část ingotu bude mít nyní délku:

$$l^* = l_o \left(1 - \frac{\lambda}{100}\right), \text{ např. pro } 100 \text{ úseků} \quad (8.6)$$

Určí se nová střední koncentrace  $C_o^*$  integrací koncentračního profilu v mezích  $<0, l^*>$  dle rovnice:

$$C_o^* = C_o \frac{l_o}{l^*} \left[ 1 - \left(1 - \frac{l^*}{l_o}\right)^k \right] \quad (8.7)$$

Transformace:  $l_o = l^*, C_o = C_o^*$ .

Výpočet koncentračního profilu pro další proces směrové krystalizace.

Výstupy:

- Tabulka koncentrací v jednotlivých bodech  $x$  po jednotlivých procesech směrové krystalizace v ASCII kódech.
- Grafické znázornění koncentračního profilu  $C(x)$  po  $n$  procesech směrové krystalizace (vhodné exportovat data do Excelu).

## 8.5 Teoretický výpočet koncentračních profilů zonálního tavení s odvodem materiálu

Pro první průchod zóny lze určit koncentrační profil  $C(x)$  příměsí podle rovnice (8.3). Rovnice (8.3) platí v intervalu délky ingotku  $<0, l_o - b>$ , navíc musí platit  $b = \text{konst.}$  Rovnici (8.3) můžeme integrovat pro jednotlivé úseky ingotku o jednotkovém kroku (v mezích  $<x-1, l_o-b>$ ), čímž obdržíme rovnici:

$$C_x = C_o + \frac{b C_o (1-k)}{k} \left[ \exp^{-\frac{kx}{b}} - \exp^{-\frac{k(x-1)}{b}} \right] \quad (8.8)$$

Pro koncovou část ingotku - interval  $<l_o - b, l_o>$  lze pro 1. průchod zóny použít integrální rovnici směrové krystalizace (8.5).

Koncentrační profily zonálního tavení pro druhý a další průchody zóny lze řešit pomocí rovnice Burrise - Stockmana - Dillona (8.4) z materiálové bilance dvou po sobě následujících krystalizačních procesů např. za použití řešení integrálů lichoběžníkovou metodou. Výpočet koncentrace v bodě  $x = 0$  pro  $n$ -tý průchod zóny

$$C_{n(0)} = \frac{k}{b} \sum_{i=1}^{x=b} C_{n-1(x)} \quad (8.9)$$

Výpočet koncentrace v intervalu  $<1, l_o - b>$  pro  $n$ -tý průchod

$$C_{n(x)} = \frac{2k}{2b+k} \left[ \sum_{i=1}^{x+b} C_{n-1(x+b)} - \sum_{i=1}^x C_{n(x-1)} \right] \quad (8.10)$$

za použití lichoběžníkové metody.

Výpočet probíhá v prostředí QBASIC – programu SKZT.BAS. Podmínkou je prostředí **Windows XP**.

a) Vstupní data:

Analogická jako u výpočtu směrové krystalizace. Navíc se zadává

**Délka zóny B = ?** (dle zadání)

b) Postup výpočtu:

**1. průchod**

- Výpočet koncentračního profilu zonálního tavení v intervalu  $<0, l_o - b>$  dle (8.8).
- Výpočet koncentračního profilu směrové krystalizace dle (8.5) v intervalu  $<l_o - b, l_o>$ .
- Uložení hodnot koncentračního profilu do souboru v ASCII.

**2. a další průchody**

- Výpočet nové délky ingotu při odvodu materiálu.
- Výpočet koncentrace v bodě  $x = 0$  pro  $n$ -tý průchod.

- Výpočet koncentračního profilu zonálního tavení po  $n$ -tém průchodu zóny dle rovnice (8.10).
- Výpočet koncentračního profilu koncové části ingotu (směrová krystalizace).
- Uložení hodnot koncentračního profilu do výstupního souboru.
- Výpočet koncentračního profilu pro další průchod zóny.

#### Výstupy:

Tabulka koncentrací v jednotlivých bodech  $x$  po jednotlivých procesech zonálního tavení v ASCII.  
Grafické znázornění koncentračního profilu  $C(x)$  po  $n$  procesech zonálního tavení (možno exportovat data do Excelu).



### Shrnutí pojmů

Směrová krystalizace  
Zonální tavení  
Koncentrační profily  
Krystalizace s odvodem materiálu.  
Rafinační efekt.



### Otázky k probranému učivu

Princip směrové krystalizace a její význam pro krystalizaci a rafinaci látek.  
Princip zonálního tavení a jeho význam pro krystalizaci a rafinaci látek.  
Porovnejte koncentrační profily po směrové krystalizaci a zonálním tavení pro  $k = 0,15$ .  
Jaký význam má metoda krystalizace s odvodem materiálu.  
Popište metody materiálové bilance pro případ směrové krystalizace a zonálního tavení.



### Úlohy k řešení

#### Úloha 8.1: Modelování procesu směrové krystalizace

Pro zadanou hodnotu  $k$ , velikosti odvodu materiálu  $\lambda = 1, 2, 3, 5, 10 \%$  a pro počet procesů směrové krystalizace  $n = 10$  proveďte výpočty  $C(x)$  a zakreslete koncentrační profily. Pro zadanou hodnotu  $C_{kr}$  navrhnete optimální režim směrové krystalizace (variabilní  $\lambda$ ,  $n$ , výtěžek)

#### Úloha 8.2: Modelování procesu zonálního tavení

Pro zadanou hodnotu  $k$ , šířku zóny  $b$  a velikosti odvodu materiálu  $\lambda = 1, 2, 3, 5, 10 \%$  a pro počet procesů zonálního tavení  $n = 10$  proveďte výpočty  $C(x)$  a zakreslete koncentrační profily. Pro zadanou hodnotu  $C_{kr}$  navrhnete optimální režim zonálního tavení (variabilní  $\lambda$ ,  $n$ , výtěžek). Zhodnoťte vliv parametru  $b$  na rafinační efekt při zonálním tavení.

#### Úloha 8.3: Rafinační efekt zonálního tavení a směrové krystalizace

Na základě modelování obou procesů pro analogické vstupní podmínky krystalizace dle úloh 8.1 a 8.2 zhodnoťte rafinační efekt a možnosti mikrolegování slitin za účelem dosažení maximální homogeneity krystalu v axiálním směru.

#### **Úloha 8.4: Výtěžnost krystalu**

Pro zadanou hodnotu  $k$  a velikost odvodu materiálu  $\lambda$  (%) pro  $n_{\max.} = 10$  vypočítejte a graficky znázorníte koncentrační profily. Určete minimální počet procesů krystalizace (zonálního tavení i směrové krystalizace) pro dosažení koncentrace nižší než  $C_{kr}$  v 75 % délky ingotu  $l_o$  (dáno  $C_o$ ,  $C_{kr}$ ,  $k$ ,  $l_o$ ,  $b$ ,  $\lambda$ ).

#### **Úloha 8.5: Vytvoření programu v Excelu pro modelování procesu směrové krystalizace s odvodem materiálu**

- a) Vytvořte program pro výpočet  $C(x)$  po směrové krystalizaci dle rovnice (8.2) a integrální rovnice (8.5) pro  $n = 1$ . Porovnejte výsledky z hlediska přesnosti výpočtů.
- b) Vytvořte program pro výpočet  $C(x)$  po směrové krystalizaci dle rovnice (8.2) a rovnice (8.5) pro  $n = 5$  s odvodem materiálu pro  $\lambda = 5$  %. Porovnejte výsledky z hlediska přesnosti výpočtů. Aplikujte metodu materiálové bilance.

#### **Úloha 8.6: Vytvoření programu v Excelu pro modelování procesu zonálního tavení s odvodem materiálu**

- c) Vytvořte program pro výpočet  $C(x)$  po zonálním tavení dle rovnice (8.2) a integrální rovnice (8.8) pro  $n = 1$ , resp. (8.2) a (8.5) pro koncovou část ingotu. Porovnejte výsledky z hlediska přesnosti výpočtů.
- d) Vytvořte program pro výpočet  $C(x)$  po směrové krystalizaci dle rovnic (8.3), (8.4) a rovnic (8.8) až (8.10) pro  $n = 5$  s odvodem materiálu pro  $\lambda = 5$  %. Porovnejte výsledky z hlediska přesnosti výpočtů. Aplikujte kontrolní metodu materiálové bilance (8.4).

#### **Použitá literatura ke kapitolám 5 až 8**

- [1] Kuchař, L., Drápala, J. *Metalurgie čistých kovů. Metody rafinace čistých látek*. Nadácia R. Kamela, Košice, 2000, 185 s., ISBN 80-7099-471-1.
- [2] Pfann, W.G. *Zone melting*. New York, London, 1958, 366 pp.
- [2a] Pfann, W.G. *Pásmové tavení*. Praha, SNTL, 1973, 233 s.
- [3] West, D.R.F., Saunders, N. *Ternary Phase Diagrams in Materials Science*. 3<sup>rd</sup> edition, MANEY for the Institute of Materials, 2002, 223 p., ISBN 1-902653-52-1.
- [4] Osincev, O.E. *Diagrammy sostojanija dvojnyh i trojnyh sistem. Fazovye ravnovesija v splavach*. 2<sup>nd</sup> Ed., Moskva, Mašinostrojenie, 2014, 352 s., ISBN 978-5-94275-734-2.
- [5] Petrov, D.A. *Trojnye sistemy*. Moskva, Kniga po Trebovanui, 2013, 316 s., ISBN 978-5-458-59910-8.
- [6] Drápala, J. *Ternární systémy*. E-learning. Interní texty FMMI VŠB – TU Ostrava, 2013, 43 s.
- [7] Kuchař, L. *Metalurgie čistých kovů. Část I. Krystalizační procesy*. Skripta VŠB – TU Ostrava, 1988, 338 s.
- [8] Drápala, J., Kuchař, L. *Metalurgie čistých kovů. Návod do cvičení*. Skripta VŠB – TU Ostrava, 1990, 166 s.

## 9. VYUŽITÍ DATABÁZÍ V MATERIÁLOVÉM INŽENÝRSTVÍ



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Seznámit se s významnými tuzemskými i zahraničními databázemi materiálů.
- Vyhledávat materiály dle norem, typu slitin, vlastností a aplikací.
- Optimalizovat výběr materiálů podle aplikačních požadavků.
- Aktivně pracovat s vybranými databázemi kovových materiálů.



**Výklad**

### 9.1 Informační databázový systém kovových materiálů „Kovy“

Společnost NORMSERVIS s.r.o., Ždár nad Sázavou poskytuje dlouhodobě služby v oblasti technické normalizace spočívající v dodávání a aktualizaci (řízení) tuzemských norem ( ČSN, TŽ, TPG, TDG, TIN, TNI, TD, TNV, PNE, HŽ), zahraničních a mezinárodních norem ( ASME, ASTM, BS, SAE, UOP, DIN, ETSI, GOST, IEC, ISO, UIC, PN, STN, UNE, GB, Gazprom, VDI, AD 2000 a mnoha dalších). Další její činnost spočívá ve vydávání technických příruček, vytváření software s normalizační problematikou.

#### **Informace o materiálech a jejich ekvivalentech.**

Systém slouží k poskytování informací o materiálech různých zemí. Pomocí systému lze stanovit obdobné materiály mezi zeměmi navzájem. Obsahuje databázi železných materiálů. Uplatnění nalezne především ve společnostech zabývajících se strojírenskou výrobou, obchodem a kooperací se zahraničím.

Program obsahuje normy ocelí k tváření, ocelí na odlitky, litin s lupínkovým grafitem, litin s kuličkovým grafitem, temperované litiny a speciálních kovů z následujících zemí: Austrálie (AUS), Rakousko (AUT), Belgie (BEL), Bulharsko (BGR), Brazílie (BRA), Kanada (CAN), České republiky (CZE), Evropské unie (EHS), Německo (DEU), Španělsko (ESP), Finsko (FIN), Francie (FRA), Velké Británie (GBR), Maďarsko (HUN), Švýcarsko (CHE), Čína (CHN), Indie (IND), Írán (IRN), ISO norem, Itálie (ITA), Japonsko (JPN), Koreje (KOR), Norsko (NOR), Polsko (POL), Rumunsko (ROM), Rusko (RUS), Srbsko (SRB), Slovensko (SVK), Švédsko (SWE) a USA. Obsahuje i materiály dle EN. Databáze každé země obsahuje kromě označení materiálu i označení normy, výše uvedený druh materiálu, chemické složení a zemi původu materiálu. Poslední verze databáze obsahuje celkem přes 42 000 značek různých kovových materiálů.

U českých (slovenských) značek je uvedeno i použití, mechanické vlastnosti, teploty tepelného zpracování, grafy tepelného zpracování, informace o svařitelnosti a typech materiálů z hlediska vhodnosti použití (např. oceli pro cementaci). V případě, že mechanické vlastnosti jsou ovlivněny druhem výrobku, stavem tepelného zpracování či provedením, zobrazí se uživateli i tyto informace s možností volby.

#### **Základní funkce programu:**

*Prohlížení databází materiálů jednotlivých zemí*

*Vyhledávání v databázích dle:*

země původu, značky, čísla normy, chemického složení

*Vyhledávání obdobných zahraničních materiálů dle:*

znaku podobnosti (kódu, které byly obdobným značkám přiděleny), chemického složení,

*U českých materiálů zobrazení:*

mechanických vlastností, použití materiálu, teplot tepelného zpracování, diagramů tepelného zpracování, informací o svařitelnosti, stavu tepelného zpracování výrobků, povrchu a provedení.

V databázi českých materiálů:

vyhledávání dle typu materiálu z hlediska vlastností a použití.

Tisk výsledkových zpráv

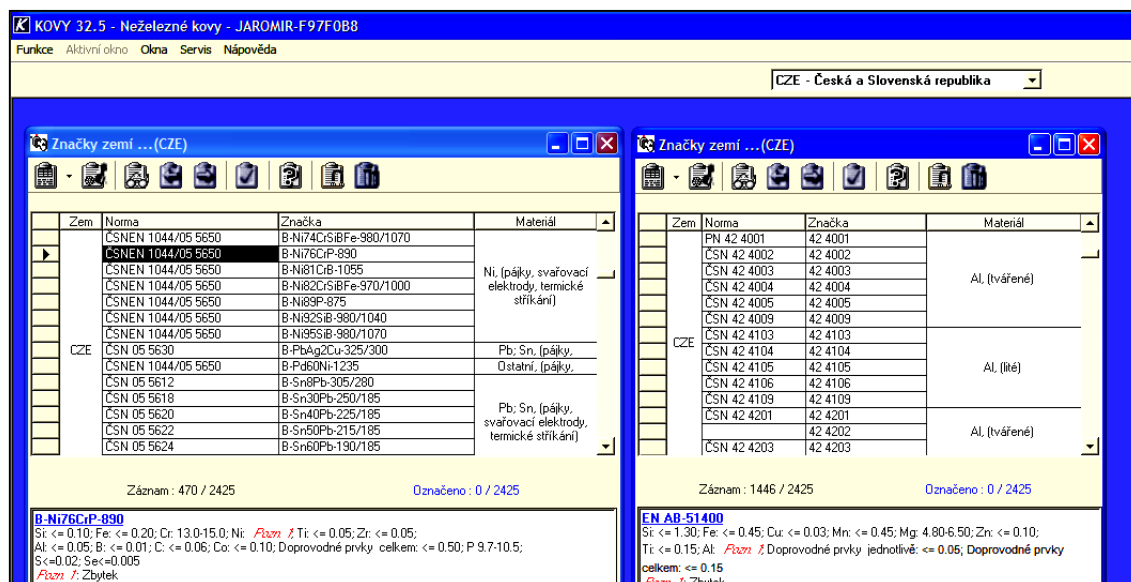
Pomocné databáze:

Pro zajištění správné funkce systému ve specifických podmínkách různých uživatelů systém obsahuje několik speciálních databází, v nichž má každý uživatel možnost individuálního nastavení.

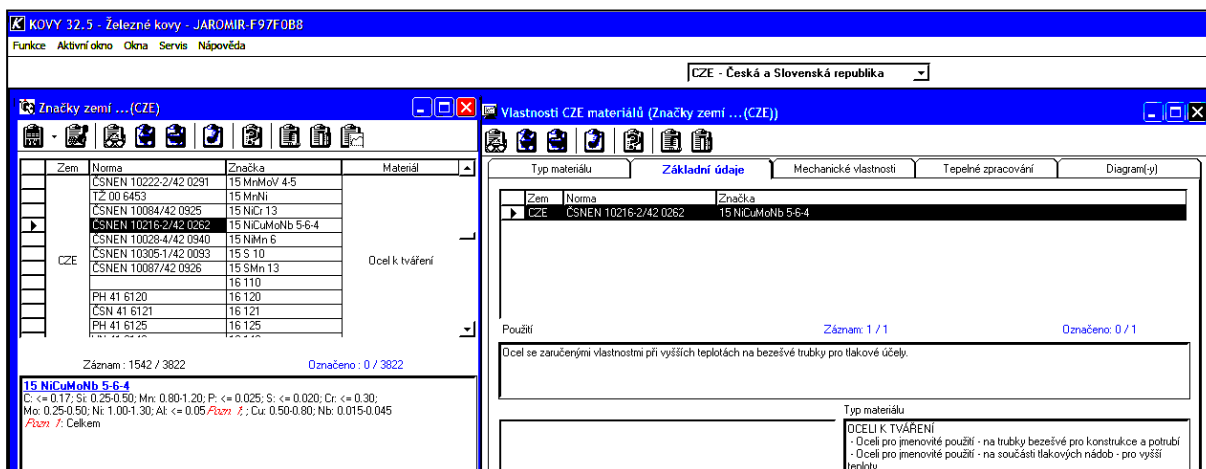
### Technické, instalační a licenční podmínky:

Systém je určen pro prostředí operačních systémů MS Windows. Za základ řešení je použita architektura KLIENT / SERVER se správou dat přes MS SQL Server nebo MSDE. Z toho důvodu může systém Kovy pracovat v podmínkách lokálního i síťového nasazení. V síťovém nasazení je používána tzv. "Plovoucí licence", což znamená, že systém můžete nainstalovat na libovolný počet síťových stanic a v daném okamžiku jej můžete spustit na takovém počtu, který odpovídá zakoupenému počtu licencí. Ochrana dat je zabezpečena přístupovými právy a přidělenými hesly každému uživateli individuálně. Máte možnost volby jazykového prostředí, a to v jazyce českém, německém nebo anglickém.

Na následujících obrázcích 9.1 až 9.4 jsou prezentovány ukázky výběru dat z databází „Železné kovy“ a „Neželezné kovy“.



Obr. 9.1 Ukázka výběru ČSN norem pájek a Al materiálů



Obr. 9.2 Ukázka informací o oceli 15 NiCuMoNb 5-6-4

Značky zemí ... (CZE)

| Zem | Norma                                          | Značka | Chemické složení                                                                                                          |
|-----|------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CZE | ČSNEN 10248-1/42 1066                          | 1.0021 | C: <= 0.20; P: <= 0.045; S: <= 0.045; N: <= 0.009; Pozn. 1: Pro každé zvýšení N- o 0.001% se sníží max. obsah P- o 0.005% |
|     | ČSNEN 10248-1/42 1066                          | 1.0023 | C: <= 0.24; P: <= 0.045; S: <= 0.045; N: <= 0.009; Pozn. 1: Pro každé zvýšení N- o 0.001% se sníží max. obsah P- o 0.005% |
|     | ČSNEN 10305-3/42 0095                          | 1.0031 | C: <= 0.10; Si: <= 0.35; Mn: <= 0.70; P: <= 0.025; S: <= 0.025                                                            |
|     | ČSNEN 10305-2/42 0094<br>ČSNEN 10305-3/42 0095 | 1.0033 | C: <= 0.11; Si: <= 0.35; Mn: <= 0.70; P: <= 0.025; S: <= 0.025                                                            |
|     | ČSNEN 10305-2/42 0094<br>ČSNEN 10305-3/42 0095 | 1.0034 | C: <= 0.15; Si: <= 0.35; Mn: <= 0.70; P: <= 0.025; S: <= 0.025                                                            |

Záznam : 3 / 3822
Označeno : 0 / 3822

Obdobné materiály podle chemického složení (Vlastnosti CZE materiálů (Značky zemí ... (CZE)))

Značka 1.0031

Pro značku

1.0031 (CZE)

USA

Stupeň přesnosti 6

1/14

Záznam: 1 / 1

Označeno: 0 / 1

Materiál Ocel k tváření

Materiál Ocel k tváření

Typ materiálu

Základní údaje

Mechanické vlastnosti

Tepelné zpracování

Diagram(y)

| Zem | Norma                 | Značka |
|-----|-----------------------|--------|
| CZE | ČSNEN 10305-3/42 0095 | 1.0031 |

Záznam: 1 / 1
Označeno: 0 / 1

Použití

Ocel na za studena kalibované a svařované trubky pro přesné použití.

Typ materiálu

OCELI K TVÁŘENÍ  
- Oceli konstrukční - nelegované  
- Oceli pro jmenovité použití - na trubky svařované pro konstrukce a potrubí

Obr. 9.3 Ukázka informací o oceli značky 1.0031

KOVY 32.5: Železné kovy - JAROMÍR F97F088

Hledat dle značky (Značka = 42 CrMo4)

Hledat dle značky

42 CrMo4

Zem

Norma

Značka

Materiál

CZE

ČSNEN 10263-4/42 1082

42 CrMo 4

Ocel k tváření

Záznam : 1/2

Označeno : 0/2

Vlastnosti CZE materiálů (Hledat dle značky (Značka = 42 CrMo 4))

Typ materiálu

Základní údaje

Mechanické vlastnosti

Tepelné zpracování

Diagram(y)

| Zem | Norma                 | Značka    |
|-----|-----------------------|-----------|
| CZE | ČSNEN 10263-4/42 1082 | 42 CrMo 4 |

Záznam: 1 / 1
Označeno: 0 / 1

Použití

Oceli k zúžlechtování jsou ve smyslu této normy konstrukční ocel pro strojní použití, které jsou na základě svého chemického složení vhodné ke kalení a vykazují v zúžlechtěném stavu dobrou houževnatost při dané pevnosti v tahu.

Typ materiálu

OCELI K TVÁŘENÍ  
- Oceli se zvláštními vlastnostmi - pro zúžlechtování a povrchové kalení - ušlechtlé

Typ materiálu

Základní údaje

Mechanické vlastnosti

Tepelné zpracování

Diagram(y)

Tepelné zpracování

| Vlastnost                                                | Hodnota               |
|----------------------------------------------------------|-----------------------|
| Poznámka                                                 |                       |
| Zem                                                      | CZE                   |
| Norma                                                    | ČSNEN 10083-1/42 0931 |
| Značka                                                   | 42 CrMo 4             |
| Kalení ve vodě (°C)                                      | 820-860               |
| Popouštění (°C)                                          | 540-680               |
| Doba popouštění minimálně 60 minut. (doporučená hodnota) |                       |

Obr. 9.4 Ukázka informací o oceli značky 42 CrMo4

Počítačová simulace a modelování v materiálovém inženýrství

101

## 9.2 Databázový systém materiálů „The Materials Selector“

Databáze "The Materials Selector" na CD - ROM zahrnuje všechny informace, které jsou ve třech dílech tištěné knihy Materials Selector autorů Norman A. Waterman and Michael F. Ashby (vydavatel CHAPMAN&HALL-CRCnetBASE). Obsahuje tabulky, obrázky, Ashbyho diagramy a texty, vše komfortně zpracováno pro rychlý a snadný přístup. Navíc lze využít vyhledávací režim, který dovoluje vybrat materiály podle předdefinovaných kritérií.

Po vložení CD - ROM do mechaniky PC se nainstaluje automaticky ovládací program na příslušný harddisk. Nejprve uvidíte úvodní obrazovku. Tu můžete uzavřít kliknutím kdekoli na obrazovce či kliknutím na nějakou ikonu. Všechny funkční ovládací prvky jsou přístupné přes menu na horní liště obrazovky. Můžete vybrat vhodné téma kliknutím na ikonku nebo použitím klávesové zkratky (ALT + podržený znak).

Ze **Selector menu** můžete zpřístupnit následující volby:

- New consultation - Nový projekt (výběr)
- Load consultation - Vložit projekt (výběr)
- Review consultation - Prohlédnout projekt (výběr)
- Save consultation - Uložit výběr

Z **Tools menu** můžete zpřístupnit následující volby:

- Electronic Book - Elektronická kniha
- Index - Index
- Table viewer - Prohlížeč tabulek
- Figure viewer - Prohlížeč obrázků
- Characteristics tables - Charakteristiky tabulek
- Ashby chart viewer - Prohlížeč Ashbyho grafů
- Unit converter - Převod jednotek

Z nabídky **View menu** můžete zvolit následující možnosti:

- Current Consultation - Aktuální návrh
- Search Results - Vyhledávání výsledků

Z nabídky **Help menu** můžete vybrat např.:

- On line manual - Online příručka

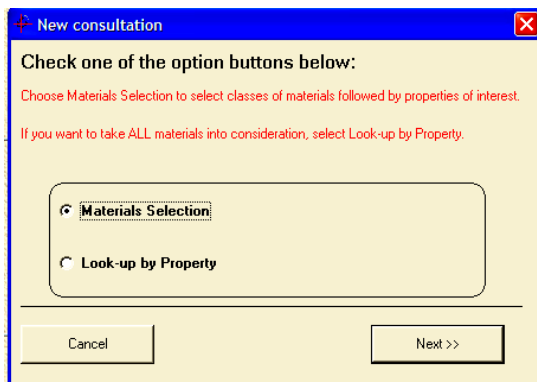
Některé z nejdůležitějších funkcí jsou dostupné přes tlačítka na liště s nástroji v nižší řadě. Informace o jejich funkcích lze zjistit podržením ukazatele myši na příslušné ikoně.

### Výběr materiálů:

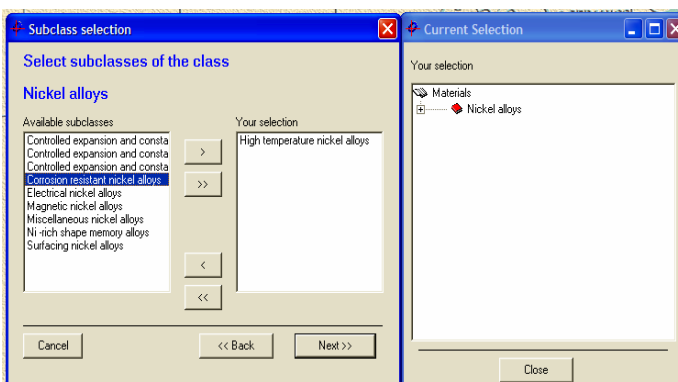
Zvolte **New consultation**. Seznam vychází z toho, co si můžete vybrat:

Jednu nebo více tříd materiálů.

Jednu nebo více vlastností pro každý materiál, který jste označili. Pokud nemůžete najít vlastnost, je to proto, že nejsou pro tento materiál dostupná žádná data. Abyste měli přístup ke všem vlastnostem, proveďte **Look-up by Property** – viz obr 9.5.



Obr. 9.5 Výběr materiálu



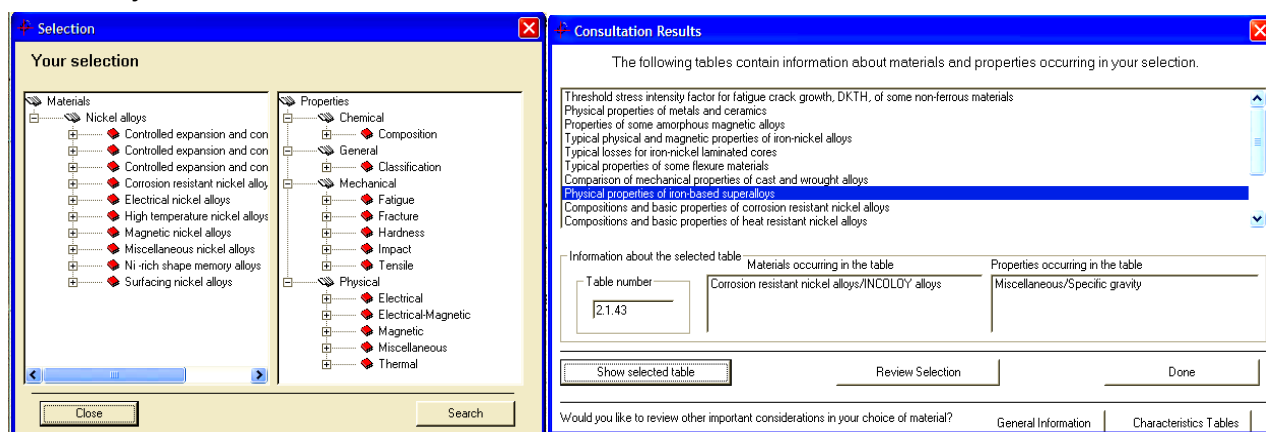
Obr. 9.6 Výběr konkrétního materiálu a jeho vlastností

Zvýrazněte materiál či vlastnost, o kterou se zajímáte a klikněte na tlačítko se šipkou doprava přesuňte váš výběr do pravého sloupce - viz obr. 9.6. Použitím této metody můžete vybrat tolik položek, kolik si přejete. Můžete zrušit volbu položky jejím zvýrazněním a kliknutím tlačítka na šipku ukazující

doleva. Dvojitým kliknutím na některou položku ji také posunete z jednoho seznamu do druhého. Když jste ukončili specifikaci materiálů a nabízených vlastností, klikněte na další tlačítko v spodním pravém rohu (tlačítko **Next**). V tomto bodě můžete buď začít režim vyhledávání či pokračovat se specifikováním výběru typu materiálu vašeho zájmu.

Podobná procedura vás bude provázet při výběru vlastností. Můžete detailně specifikovat vlastnosti materiálu a pro některé vlastnosti můžete také specifikovat jejich číselné rozsahy, které vás zajímají. Zvýrazněte každou vlastnost a postupně specifikujte rozsahy pro každý případ. Jestliže už nechcete specifikovat hodnotu pro vlastnost, klikněte na tlačítko **No Value**.

Při volbě **Search** systém hledá údaje do tabulky, které splňují požadavky definované v návrhu (**Consultation**). Když bude hledání ukončeno, objeví se seznam tabulek, které obsahují informace alespoň o jedné kombinaci materiálu a vlastnosti vyskytující se v požadavcích a ty budou na displeji zobrazeny – viz obr. 9.7.



Obr. 9.7 Okno "Search Results" - výsledky vyhledávání

Informace o nalezených tabulkách je zobrazená v **Information**, když zvýrazníte tabulku jedním kliknutím na ni. Stiskněte **Search**, když jste nadefinovali vlastnosti, které požadujete. Bude zobrazen seznam tabulek obsahující informaci o alespoň jedné vlastnosti vyskytující se v požadavku. Chcete-li vidět tabulku, stiskněte tlačítko **Show selected table** na označené tabulce. Jestli byste raději viděli informaci o tabulce, zvolíte tlačítko **Show Electronic Book Info**. Můžete také vybrat recenzi vašeho požadavku stisknutím ikony **Review Consultation**. Odtud můžete upravit kritéria vašeho hledání a provést nové hledání.

Kdykoliv mohou být výsledky hledání znovu zobrazeny volbou **Search Results** z nabídky **View menu**. Nebo můžete stisknout tlačítko **Done** pro návrat k výsledkům hledání. Můžete hledat pouze vlastnosti v **Look-up** podle **Property search**. Vlastnosti by měly být specifikovány v nejvyšším možném detailu pro nalezení tabulek obsahující informaci, kterou požadujete.

Níže jsou uvedeny vybrané tabulky vlastností slitin kovů – viz obr. 9.8 až 9.11.

| Typical mechanical and physical properties of silicon cast irons |                        |                            |                     |                       |                              |                                                                         |                                  |                              |
|------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Type                                                             | Tensile strength (MPa) | Compressive strength (MPa) | Impact strength (J) | Brinell hardness (HB) | Density (Mg/m <sup>3</sup> ) | Coefficient of thermal expansion* x 10 <sup>-6</sup> (K <sup>-1</sup> ) | Thermal conductivity (W/m per K) | Electrical resistivity (μΩm) |
| High silicon iron*                                               | 90-180                 | 690                        | 0.1-3               | 480-520               | 7                            | 12.4-13.1                                                               | -                                | 0.5                          |
| Medium silicon grey                                              | 170-310                | 620-1040                   | 20-31               | 170-250               | 6.8-7.1                      | 10.8                                                                    | 37                               | -                            |
| Medium silicon                                                   | 415-690                | -                          | 7-155               | 140-300               | 7.1                          | 10.8-13.5                                                               | -                                | 0.58-0.87                    |
| Silicon-molybdenum                                               | 600-660                | -                          | -                   | 220-240               | 6.85                         | 10-11.8                                                                 | 20-25                            | -                            |

Obr. 9.8 Typické mechanické vlastnosti odlitků nízkouhlíkových křemíkových ocelí (databáze „The Materials Selector“)

| The properties of some typical alloys of cobalt |                |                                        |                                      |                                         |                                         |                                             |
|-------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Alloy designation                               | Density (g/ml) | Tensile properties, At 21°C, UTS (MPa) | Tensile properties, At 21°C, 0.2% PS | Tensile properties, At 21°C, Elongation | Tensile properties, At 871°C, UTS (MPa) | Tensile properties, At 871°C, 0.2% PS (MPa) |
| <b>Superalloys and</b>                          |                |                                        |                                      |                                         |                                         |                                             |
| X-40                                            | 8.6            | 745                                    | 834                                  | 9                                       | 334                                     |                                             |
| FSX-414                                         | 8.3            | 739                                    | 141                                  | 11                                      | 319                                     | 166                                         |
| MAR-M 509                                       | 8.85           | 736                                    | 573                                  | 4                                       | 353                                     | 250                                         |
| <b>Wrought</b>                                  |                |                                        |                                      |                                         |                                         |                                             |
| L 605                                           | 9.13           | 1097                                   | 462                                  | 64                                      | 324                                     | 242                                         |
| HS 188                                          | 9.13           | 860                                    | 483                                  | 56                                      | 421                                     | 282                                         |
| UM Co 50                                        | 8.06           | 925                                    | 610                                  | 19                                      | 199                                     | 160                                         |
| <b>Spring material (Wire)</b>                   |                |                                        |                                      |                                         |                                         |                                             |
| Elgiloy                                         | 8.3            | 2289                                   | 1318                                 | 1.5                                     | 1700*                                   | 1210*                                       |
| <b>Dental and prosthetic</b>                    |                |                                        |                                      |                                         |                                         |                                             |
| B33531 P/E 2, 1981                              |                | 709                                    | 500                                  | 7                                       |                                         |                                             |
| <b>Wrought</b>                                  |                |                                        |                                      |                                         |                                         |                                             |
| B33531 P/E 2, 1981                              |                | 1060                                   | 846                                  | 52                                      |                                         |                                             |
| <b>Wear resistant</b>                           |                |                                        |                                      |                                         |                                         |                                             |
| Stellite 6B                                     | 8.39           | 1007                                   | 632                                  | 11                                      | 385                                     | 270                                         |
| Stellite 6K                                     | 8.39           | 1217                                   | 708                                  | 4                                       | 380                                     | 180                                         |

Obr. 9.9 Vlastnosti některých typických slitin kobaltu (databáze „The Materials Selector“)

| Mechanical properties of aluminium alloys reinforced with ceramic particulates |                                        |                   |                |                                   |                         |                        |              |                             |                            |                             |               |  |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------|--|
| Base                                                                           | Base alloy designation, Composition    | Form              | Heat treatment | % particulate                     | 0.2% proof stress (MPa) | Tensile strength (MPa) | Elongation % | Modulus of elasticity (GPa) | Fracture toughness (MPa√m) | Density (gcm <sup>3</sup> ) | Source        |  |
| 6061                                                                           | Mg 1.0, Si 0.6, Cu 0.2, Cr 0.25        | Extrusion         | T6             | nil                               | 276                     | 310                    | 20           | 69.9                        | 29.7                       | 2.71                        | British Alcan |  |
| 6061                                                                           | Mg 1.0, Si 0.6, Cu 0.2, Cr 0.25        | Extrusion         | T6             | 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 297                     | 338                    | 7.6          | 81.4                        | 24.1                       | 2.81                        | British Alcan |  |
| 6061                                                                           | Mg 1.0, Si 0.6, Cu 0.2, Cr 0.25        | Extrusion         | T6             | 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 317                     | 359                    | 5.4          | 87.6                        | 22                         | 2.86                        | British Alcan |  |
| 6061                                                                           | Mg 1.0, Si 0.6, Cu 0.2, Cr 0.25        | Extrusion         | T6             | 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 359                     | 379                    | 2.1          | 98.6                        | 21.5                       | 2.94                        | British Alcan |  |
| 6061                                                                           | Mg 1.0, Si 0.6, Cu 0.2, Cr 0.25        | Extrusion         | T6             | 13 SiC                            | 317                     | 356                    | 4.9          | 89.5                        | 17.9                       | -                           | British Alcan |  |
| 6061                                                                           | Mg 1.0, Si 0.6, Cu 0.2, Cr 0.25        | Extrusion         | T6             | 20 SiC                            | 440                     | 585                    | 4            | 120                         | -                          | -                           | FEHE Froes    |  |
| 6061                                                                           | Mg 1.0, Si 0.6, Cu 0.2, Cr 0.25        | Extrusion         | T6             | 30 SiC                            | 570                     | 795                    | 2            | 140                         | -                          | -                           | FEHE Froes    |  |
| 2014A                                                                          | Cu 4.4, Mg 0.7, Si 0.8, Mn 0.75        | Extrusion         | T6             | nil                               | 414                     | 483                    | 13           | 73.1                        | 25.3                       | 2.8                         | British Alcan |  |
| 2014A                                                                          | Cu 4.4, Mg 0.7, Si 0.8, Mn 0.75        | Extrusion         | T6             | 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 483                     | 517                    | 3.3          | 84.1                        | 18                         | 2.92                        | British Alcan |  |
| 2014A                                                                          | Cu 4.4, Mg 0.7, Si 0.8, Mn 0.75        | Extrusion         | T6             | 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 476                     | 503                    | 2.3          | 91.7                        | 18.8                       | 2.97                        | British Alcan |  |
| 2014A                                                                          | Cu 4.4, Mg 0.7, Si 0.8, Mn 0.75        | Extrusion         | T6             | 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 483                     | 503                    | 0.9          | 101.4                       | -                          | 2.98                        | British Alcan |  |
| 2014A                                                                          | Cu 4.4, Mg 0.7, Si 0.8, Mn 0.75        | Extrusion         | T6             | 10 SiC                            | 457                     | 508                    | 1.8          | 91.2                        | 17.7                       | -                           | British Alcan |  |
| 2219                                                                           | Cu 6.0, Mn 0.3, V 0.1                  | Extrusion         | T6             | nil                               | 290                     | 414                    | 10           | 73.1                        | -                          | -                           | British Alcan |  |
| 2219                                                                           | Cu 6.0, Mn 0.3, V 0.1                  | Extrusion         | T6             | 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 359                     | 428                    | 3.8          | 88.2                        | -                          | -                           | British Alcan |  |
| 2219                                                                           | Cu 6.0, Mn 0.3, V 0.1                  | Extrusion         | T6             | 20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 359                     | 421                    | 3.1          | 91.7                        | -                          | -                           | British Alcan |  |
| 2618A                                                                          | Cu 2.0, Mg 1.5, Si 0.9, Fe 0.9, Ni 1.0 | Sheet             | T6             | 10 SiC                            | 396                     | 468                    | 3.3          | 93.6                        | -                          | -                           | British Alcan |  |
| 2618A                                                                          | Cu 2.0, Mg 1.5, Si 0.9, Fe 0.9, Ni 1.0 | Extrusion         | T6             | nil                               | 320                     | 400                    | 12.6         | 75                          | -                          | 2.84                        | British Alcan |  |
| 2618A                                                                          | Cu 2.0, Mg 1.5, Si 0.9, Fe 0.9, Ni 1.0 | Extrusion         | T6             | 13 SiC                            | 333                     | 450                    | 6.6          | 89                          | 28.9                       | -                           | British Alcan |  |
| 7075                                                                           | Zn 5.6, Mg 2.2, Cu 1.5, Cr 0.2         | Extrusion         | T6             | nil                               | 617                     | 659                    | 11.3         | 71.1                        | -                          | 2.8                         | British Alcan |  |
| 7075                                                                           | Zn 5.6, Mg 2.2, Cu 1.5, Cr 0.2         | Extrusion         | T6             | 12 SiC                            | 597                     | 646                    | 2.6          | 92.2                        | -                          | 2.9                         | British Alcan |  |
| 8090                                                                           | Li 2.5, Cu 1.3, Mg 0.95, Zr 0.1        | Extrusion (18 mm) | T6             | nil                               | 480                     | 550                    | 5            | 79.5                        | -                          | 2.55                        | British Alcan |  |
| 8090                                                                           | Li 2.5, Cu 1.3, Mg 0.95, Zr 0.1        | Extrusion (18 mm) | T6             | 12 SiC                            | 486                     | 529                    | 2.6          | 100.1                       | -                          | 2.62                        | British Alcan |  |

Obr. 9.10 Mechanické vlastnosti hliníkových slitin vyztužených keramickými částicemi („Materials Selector“)

| Comparison of new aluminium alloys |                               |                                |                          |                           |                           |        |            |
|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------|------------|
| Property                           | Conventional aluminium alloys | Conventional aluminium alloys1 | Aluminium-lithium alloys | Aluminium-lithium alloys1 | Aluminium-lithium alloys2 | RSR*   | Alloys     |
| Alloy ref#                         | 2024 T3                       | 7075 T6                        | CP271                    | CP276 Alcoa B             | 8090                      | RAE 72 | PA Germany |
| Density (gEg)                      | 2.8                           | 2.8                            | 2.53                     | 2E59, 2E52                | 2.54                      | 2.89   | 2.95       |
| Ult tensile strength               | 470-480                       | 565                            | 540                      |                           | 510                       | 723    | 520        |
| Yield strength (MPa)               | 360                           | 480/510                        | 490                      | 570-580                   | 360-460                   | 709    | 400        |
| GPa modulus                        | 72                            | 70-72                          | 81                       | 81E5-80E2                 | 79-80                     | 89     | 92         |
| Elongation (%)                     | 17                            | 10-11                          | 3-5-10                   | 6-12                      | 6                         | 7.5    | 6          |
| Fatigue strength                   | 120                           |                                |                          |                           |                           | 250    | 250        |
| Fracture toughness                 |                               |                                |                          |                           | 30-165                    |        |            |

Obr. 9.11 Porovnání vlastností některých nových hliníkových slitin (dle databáze „The Materials Selector“)

Databáze „The Materials Selector“ obsahuje nejen informace o ocelích, různých neželezných kovech (Al, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, ušlechtilé kovy, vysokotavitelné kovy, Sn, Ti, Zn a jejich slitinách, ale také o polymerech (kompozity a lamináty, elastomery, pěny, termoplasty, termosety), o práškové metalurgii.

### 9.3 Databáze „CASTI“

Byly zakoupeny licence od firmy CASTI Publishing Inc., Edmonton, Alberta, Kanada, a to:

- a) Databáze "CASTI" na CD – ROM: **CASTI METALS BLACK BOOK™, Ferrous Metals**, 3<sup>rd</sup> Edition, Volume 1),
- b) Databáze "CASTI" na CD – ROM: **„CASTI METALS RED BOOK“, Nonferrous Metals**, 2<sup>nd</sup> Edition.

Obě databáze jsou k dispozici i v knižní formě a na CD ROM. Níže uvádíme obsah obou databází a několik ukázek na obr. 9.12 a 9.13.

Databáze: **CASTI METALS BLACK BOOK™, Ferrous Metals**

#### Contents

##### **SECTION I METALLURGY** (pp. 1 – 235)

1. Introduction to the Metallurgy of Ferrous Materials
2. Wrought Carbon & Alloy Steel Metallurgy
3. Cast Steel Metallurgy
4. Cast Iron Metallurgy
5. Tool Steel Metallurgy
6. Stainless Steel Metallurgy
7. North American Metal Standard Designation Systems
8. European (CEN) Metal Standard Designation Systems
9. Metallurgical Terms: Definitions in English & French, Glossary arranged by English, Spanish, German & French.

##### **SECTION II METALS DATA** (pp. 236 – 699)

U všech sekcí je vždy uvedeno: American Specification Titles & Designations, Chemical Compositions, Mechanical Properties

10. Cast Iron Data
11. Castings - Carbon & Alloy Steels
12. Wrought Carbon & Alloy Steels
13. Forgings - Carbon, Alloy & Stainless Steels
14. Tubular Products - Carbon, Alloy & Stainless Steels
15. Boilers & Pressure Vessels - Carbon, Alloy & Stainless Steels
16. Fasteners - Carbon, Alloy & Stainless Steels:
17. Tool Steels: Heat Treatment Data, Hardness Requirements, Selected properties
18. Wrought Stainless Steels
19. Cast Stainless Steels
20. Machining Data: Turning Data - Carbon & Alloy Steels, Face Milling Data - Carbon & Alloy Steels, Turning Data - Stainless Steels, Face Milling Data - Stainless Steels.
21. Physical Properties: The Elements, Carbon & Alloy Steels, Stainless Steels.
22. American Standards Cross References: Carbon Steels, Alloy Steels, Stainless Steels, Tool Steels, Cast Steels.
23. International Standards Designations & Titles: Cast Irons, Steel Bars, Forgings, Fasteners, Piping, Tubing, Fittings & Testing, Stainless Steel Products.
24. European Standards Data: Carbon & Alloy Steels, Stainless Steels.
25. International Standards Cross References: Carbon & Alloy Steels.
26. International Standards Cross References: Cast Irons,
27. International Standards Cross References: Tool Steels.
28. International Standards Cross References: Stainless Steels.

##### **SECTION III APPENDICES & INDEX** (pp. 700 – 740)

- Appendix 1: Hardness Conversion Tables  
Appendix 2: SI Unit Conversions  
Appendix 3: Imperial Unit Data  
Appendix 4: American Pipe Dimensions  
Appendix 5: Delta Ferrite (FN) Diagram  
Appendix 6: Periodic Table  
Appendix 7: International Standards Organizations  
Technical Associations & Societies  
Index

| CARBON AND ALLOY STEEL CASTINGS                  |                                                                                                                                       |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ASTM Spec.                                       | Title                                                                                                                                 |
| <b>General Applications, Structural Purposes</b> |                                                                                                                                       |
| A 27/A 27M                                       | Steel Castings, Carbon, for General Application                                                                                       |
| A 148/A 148M                                     | Steel Castings, High Strength, for Structural Purposes                                                                                |
| A 732/A 732M                                     | Castings, Investment, Carbon and Low Alloy Steel for General Application, and Cobalt Alloy for High Strength at Elevated Temperatures |
| A 781/A 781M                                     | Castings, Steel and Alloy, Common Requirements, for General Industrial Use                                                            |
| <b>High-Temperature/Pressure Service</b>         |                                                                                                                                       |
| A 216/A 216M                                     | Steel Castings, Carbon, Suitable for Fusion Welding, for High-Temperature Service                                                     |
| A 217/A 217M                                     | Steel Castings, Martensitic Stainless and Alloy, for Pressure-Containing Parts, Suitable for High-Temperature Service                 |
| A 356/A 356M                                     | Steel Castings, Carbon, Low Alloy, and Stainless Steel, Heavy-Walled for Steam Turbines                                               |
| A 389/A 389M                                     | Steel Castings, Alloy, Specially Heat-Treated, for Pressure Containing Parts, Suitable for High Temperature Service                   |
| A 426                                            | Centrifugally Cast Ferritic Alloy Steel Pipe for High-Temperature Service                                                             |
| A 487/A 487M                                     | Steel Castings, Suitable for Pressure Service                                                                                         |
| A 660                                            | Centrifugally Cast Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service                                                                     |
| A 703/A 703M                                     | Steel Castings, General Requirements, for Pressure-Containing Parts                                                                   |
| <b>Low-Temperature Service</b>                   |                                                                                                                                       |
| A 352/A 352M                                     | Steel Castings, Ferritic and Martensitic, for Pressure-Containing Parts, Suitable for Low-Temperature Service                         |
| A 757/A 757M                                     | Steel Castings, Ferritic and Martensitic, for Pressure-Containing and Other Applications, for Low-Temperature Service                 |
| <b>Alloy Steel Castings</b>                      |                                                                                                                                       |
| A 128/A 128M                                     | Steel Castings, Austenitic Manganese                                                                                                  |
| A 915/A 915M                                     | Steel Castings, Carbon and Alloy, Chemical Requirements Similar to Standard Wrought Grades                                            |

| CHEMICAL COMPOSITION OF CARBON STEEL FORGINGS |        |           |           |           |       |       |                                                     |
|-----------------------------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-------|-------|-----------------------------------------------------|
| ASTM Spec.                                    | UNS    | C         | Mn        | Si        | S     | P     | Other                                               |
| A 105                                         | K03504 | 0.35      | 0.60-1.05 | 0.35      | 0.050 | 0.040 | 0.40 Cu, 0.40 Ni, 0.30 Cr, 0.12 Mo, 0.05 V, 0.02 Cb |
| A 181 Cl 60,70                                | K03502 | 0.35      | 1.10      | 0.10-0.35 | 0.05  | 0.05  | ---                                                 |
| A 266 Gr 1, 2                                 | K03506 | 0.35      | 0.40-1.05 | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 266 Gr 3                                    | K05001 | 0.45      | 0.50-0.90 | 0.35      | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 266 Gr 4                                    | K03017 | 0.30      | 0.80-1.35 | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 288 Cl 1                                    | K05002 | 0.50      | 0.60-1.00 | 0.15-0.30 | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 290 Cl A, B                                 | K04000 | 0.35-0.50 | 0.60-0.90 | 0.35      | 0.040 | 0.040 | 0.30 Ni, 0.25 Cr, 0.10 Mo, 0.06 V, 0.35 Cu          |
| A 290 Cl C, D                                 | K04500 | 0.40-0.50 | 0.60-0.90 | 0.35      | 0.040 | 0.040 | 0.30 Ni, 0.25 Cr, 0.10 Mo, 0.06 V, 0.35 Cu          |
| A 291 Cl 1                                    | K05500 | 0.55      | 0.60-0.90 | 0.35      | 0.040 | 0.040 | 0.30 Ni, 0.25 Cr, 0.10 Mo, 0.06 V, 0.35 Cu          |
| A 291 Cl 2                                    | K05000 | 0.50      | 0.40-0.90 | 0.35      | 0.040 | 0.040 | 0.10 V, 0.35 Cu                                     |
| A 350 Gr LF1                                  | K03009 | 0.35      | 0.60-1.35 | 0.15-0.30 | 0.040 | 0.035 | 0.40 Ni, 0.30 Cr, 0.12 Mo, 0.40 Cu, 0.02 Cb, 0.05 V |
| A 350 Gr LF2                                  | K03011 | 0.35      | 0.60-1.35 | 0.15-0.30 | 0.040 | 0.035 | 0.40 Ni, 0.30 Cr, 0.12 Mo, 0.40 Cu, 0.02 Cb, 0.05 V |
| A 372 Gr A                                    | K03002 | 0.30      | 1.00      | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 372 Gr B                                    | K04001 | 0.35      | 1.35      | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 372 Gr C                                    | K04801 | 0.48      | 1.65      | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 469 Cl 1                                    | K14501 | 0.45      | 0.90      | 0.15-0.35 | 0.015 | 0.015 | 0.03-0.12 V                                         |
| A 470 Cl 1                                    | K14501 | 0.45      | 0.90      | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | 0.03 min V                                          |
| A 508 Gr 1                                    | K13502 | 0.35      | 0.40-1.05 | 0.15-0.40 | 0.025 | 0.025 | 0.40 Ni, 0.25 Cr, 0.10 Mo, 0.05 V                   |
| A 508 Gr 1A                                   | K13502 | 0.30      | 0.70-1.35 | 0.15-0.40 | 0.025 | 0.025 | 0.40 Ni, 0.25 Cr, 0.10 Mo, 0.05 V                   |
| A 541 Gr 1                                    | K03506 | 0.35      | 0.40-0.90 | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | 0.40 Ni, 0.25 Cr, 0.10 Mo, 0.05 V                   |
| A 541 Gr 1A                                   | ---    | 0.30      | 0.70-1.35 | 0.15-0.40 | 0.025 | 0.025 | 0.40 Ni, 0.25 Cr, 0.10 Mo, 0.05 V                   |
| A 649 Cl 2                                    | K05001 | 0.55      | 0.50-0.90 | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 649 Cl 4                                    | ---    | 0.35      | 0.60-1.05 | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 694 <sup>a, c</sup>                         | K03014 | 0.26      | 1.40      | 0.15-0.35 | 0.025 | 0.025 | ---                                                 |
| A 707 Gr L1 <sup>a</sup>                      | K02302 | 0.20      | 0.60-1.50 | 0.35      | 0.030 | 0.030 | 0.30 Cr, 0.40 Ni, 0.12 Mo, 0.05 V, 0.40 Cu, 0.02 Cb |
| A 707 Gr L2 <sup>a</sup>                      | K03301 | 0.30      | 0.60-1.35 | 0.35      | 0.030 | 0.030 | 0.30 Cr, 0.40 Ni, 0.12 Mo, 0.05 V, 0.40 Cu, 0.02 Cb |

| EN 10025 - MECHANICAL PROPERTIES OF HOT ROLLED PRODUCTS OF NON-ALLOY STRUCTURAL STEELS |        |                                     |                    |                                       |                    |                    |                           |                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|
| Name                                                                                   | Number | Tensile Strength, N/mm <sup>2</sup> |                    | Upper Yield Stress, N/mm <sup>2</sup> |                    |                    | % Elongation <sup>a</sup> |                    |
|                                                                                        |        | < 3 mm                              | ≥ 3 mm to ≤ 100 mm | ≤ 16 mm                               | > 16 mm to ≤ 40 mm | > 40 mm to ≤ 63 mm | ≥ 3 mm to ≤ 40 mm         | > 40 mm to ≤ 63 mm |
| S185 <sup>c</sup>                                                                      | 1.0035 | 310-540                             | 290-510            | 185                                   | 175                | ---                | 18                        | ---                |
| S235JR <sup>c</sup>                                                                    | 1.0037 | ---                                 | ---                | 235                                   | 235                | ---                | 26                        | 25                 |
| S235JRG1 <sup>c</sup>                                                                  | 1.0036 | 360-510                             | 340-470            | 235                                   | 225                | ---                | 26                        | 25                 |
| S235JRG2                                                                               | 1.0038 | 360-510                             | 340-470            | 235                                   | 225                | 215                | 26                        | 25                 |
| S235J0                                                                                 | 1.0114 | 360-510                             | 340-470            | 235                                   | 225                | 215                | 26                        | 25                 |
| S235J2G3                                                                               | 1.0116 | 360-510                             | 340-470            | 235                                   | 225                | 215                | 26                        | 25                 |
| S235J2G4                                                                               | 1.0117 | 360-510                             | 340-470            | 235                                   | 225                | 215                | 26                        | 25                 |
| S275JR                                                                                 | 1.0044 | 430-580                             | 410-560            | 275                                   | 265                | 255                | 22                        | 21                 |
| S275J0                                                                                 | 1.0143 | 430-580                             | 410-560            | 275                                   | 265                | 255                | 22                        | 21                 |
| S275J2G3                                                                               | 1.0144 | 430-580                             | 410-560            | 275                                   | 265                | 255                | 22                        | 21                 |
| S275J2G4                                                                               | 1.0145 | 430-580                             | 410-560            | 275                                   | 265                | 255                | 22                        | 21                 |
| S355JR                                                                                 | 1.0045 | 510-680                             | 490-630            | 355                                   | 345                | 335                | 22                        | 21                 |
| S355J0                                                                                 | 1.0553 | 510-680                             | 490-630            | 355                                   | 345                | 335                | 22                        | 21                 |
| S355J2G3                                                                               | 1.0570 | 510-680                             | 490-630            | 355                                   | 345                | 335                | 22                        | 21                 |
| S355J2G4                                                                               | 1.0577 | 510-680                             | 490-630            | 355                                   | 345                | 335                | 22                        | 21                 |
| S355K2G3                                                                               | 1.0595 | 510-680                             | 490-630            | 355                                   | 345                | 335                | 22                        | 21                 |
| S355K2G4                                                                               | 1.0596 | 510-680                             | 490-630            | 355                                   | 345                | 335                | 22                        | 21                 |
| E295                                                                                   | 1.0050 | 490-660                             | 470-610            | 295                                   | 285                | 275                | 20                        | 19                 |
| E335                                                                                   | 1.0060 | 590-770                             | 570-710            | 335                                   | 325                | 315                | 16                        | 15                 |
| E360                                                                                   | 1.0070 | 690-900                             | 670-830            | 360                                   | 355                | 345                | 11                        | 10                 |

a. Elongation values based on longitudinal test specimen.  
b. Charpy V notched specimens, average from 3 specimens.  
c. For thicknesses up to 25 mm.  
Single values are minimums, unless otherwise specified.

Obr. 9.12 Ukázky tabulek z databáze „Black book“

## DATABÁZE „THE METALS RED BOOK“, Nonferrous Metals, 2<sup>nd</sup> Edition

### CONTENT – 8 CHAPTERS (612 pp.)

1. Aluminum & Aluminum Alloys: Metallurgy, Data.
2. Nickel & Nickel Alloys: Metallurgy, Data
3. Titanium & Titanium Alloys: Metallurgy, Data
4. Reactive & Refractory Metals: Nb (Cb), Ta, Mo, W, Re, Zr, Co, Metallurgy, Data
5. Cemented Carbides (WC): Metallurgy, Data
6. Lead, Tin, & Zinc Alloys: Metallurgy, Data
7. Precious Metals: Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir, Metallurgy, Data
8. Copper & Copper Alloys: Metallurgy, Data

| Chapter 1 Aluminium & Aluminium Alloys 17           |                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SAE/AMS SPECIFICATIONS - ALUMINUM & ALUMINUM ALLOYS |                                                                                                                                     |
| AMS                                                 | Title                                                                                                                               |
| 2201                                                | Tolerances Aluminum and Aluminum Alloy Bar, Rod, Wire, and Forging Stock Rolled or Cold Finished, Superseded by ANSI H35.2 (Sep 94) |
| 2202                                                | Tolerances, Aluminum Alloy and Magnesium Alloy Sheet and Plate, Superseded by ANSI H35.2 (Aug 96)                                   |
| 2203                                                | Tolerances, Aluminum Alloy Drawn Tubing, Superseded by ANSI H35.2 (Sep 94)                                                          |
| 2204                                                | Tolerances Aluminum Alloy Standard Structural Shapes, Superseded by ANSI H35.2 (Aug 96)                                             |
| 2205                                                | Tolerances, Aluminum Alloy and Magnesium Alloy Extrusions, Superseded by ANSI H35.2 (Aug 96)                                        |
| 2450                                                | Sprayed Metal Finish Aluminum NONCURRENT Sep 94                                                                                     |
| 2470                                                | Anodic Treatment of Aluminum Alloys, Chromic Acid Process                                                                           |
| 2471                                                | Anodic Treatment of Aluminum Alloys, Sulfuric Acid Process, Undyed Coating                                                          |
| 2472                                                | Anodic Treatment of Aluminum Alloys, Sulfuric Acid Process, Dyed Coating                                                            |
| 2473                                                | Chemical Treatment for Aluminum Alloys, General Purpose Coating                                                                     |
| 2474                                                | Chemical Treatment for Aluminum Alloys Low Electrical Resistance Coating                                                            |
| 2482                                                | Teflon-Impregnated or Codeposited Hard Coating Treatment of Aluminum Alloys                                                         |
| 2672                                                | Brazing, Aluminum, Torch or Furnace                                                                                                 |
| 2673                                                | Brazing, Aluminum and Aluminum Alloys Molten Flux (Dip)                                                                             |
| 2811                                                | Identification Aluminum and Magnesium Alloy Wrought Products                                                                        |
| 3412                                                | Flux, Aluminum Brazing                                                                                                              |
| 3414                                                | Flux, Aluminum Welding                                                                                                              |
| 3415                                                | Flux, Aluminum Dip Brazing 1030°F (554°C) or Lower Liquidus                                                                         |
| 4000                                                | Aluminum Sheet and Plate, (1060-0) NONCURRENT January 1987, UNS A91060                                                              |
| 4001                                                | Aluminum Sheet and Plate 0.12Cu, (1100-0) Annealed, UNS A91100                                                                      |
| 4003                                                | Aluminum Alloy Sheet and Plate 0.12Cu, (1100-H14) Strain Hardened, UNS A91100                                                       |
| 4004                                                | Aluminum Alloy Foil, 2.5Mg - 0.25Cr, (5052-H191) Strain Hardened, UNS A95052                                                        |
| 4005                                                | Aluminum Alloy Foil 5.0Mg - 0.12Mn - 0.12Cr, (5056-H191) Strain Hardened, NONCURRENT May 94, UNS A95056                             |
| 4006                                                | Aluminum Alloy Sheet and Plate 1.25Mn - 0.12Cu - (3003-0) Annealed, UNS A93003                                                      |
| 4007                                                | Aluminum Alloy Foil 4.4Cu - 1.5Mg - 0.60Mn (2024-0), NONCURRENT Apr 92, UNS A92024                                                  |
| 4008                                                | Aluminum Alloy Sheet and Plate 1.25Mn - 0.12Cu (3003-H14) Strain Hardened, UNS A93003                                               |
| 4009                                                | Aluminum Alloy Foil 1.0Mg - 0.6Si - 0.30Cu - 0.20Cr (6061-0) Annealed, UNS A96061                                                   |

The Metals Red Book - 2nd Edition

| Chapter 2 Nickel & Nickel Alloys 155                        |                                                                                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SAE/AMS SPECIFICATIONS - NICKEL & NICKEL ALLOYS (Continued) |                                                                                                                                                                                                     |
| AMS                                                         | Title                                                                                                                                                                                               |
| 4775                                                        | Nickel Alloy Brazing Filler Metal 73Ni - 0.75C - 4.5Si - 14Cr - 3.1B - 4.5Fe 1790 to 1970°F (977 to 1077°C) Solidus-Liquidus Range, UNS N99600                                                      |
| 4776                                                        | Nickel Alloy Brazing Filler Metal 73Ni - 4.5Si - 14Cr - 3.1B - 4.5Fe (Low Carbon) 1790 to 1970°F (977 to 1077°C) Solidus-Liquidus Range, UNS N99610                                                 |
| 4777                                                        | Nickel Alloy Brazing Filler Metal 82Ni - 4.5Si - 7.0Cr - 3.1B - 3.0Fe 1780 to 1830°F (971 to 999°C) Solidus-Liquidus Range, UNS N99620                                                              |
| 4778                                                        | Nickel Alloy Brazing Filler Metal 92Ni - 4.5Si - 3.1B 1800 to 1900°F Solidus-Liquidus Range, UNS N99630                                                                                             |
| 4779                                                        | Nickel Alloy Brazing Filler Metal 94Ni - 3.5Si - 1.8B 1800 to 1950°F (982 to 1066°C) Solidus-Liquidus Range, UNS N99640                                                                             |
| 4782                                                        | Nickel Alloy Brazing Filler Metal 71Ni - 10Si - 19Cr 1975 to 2075°F (1080 to 1135°C) Solidus-Liquidus Range, UNS N99650                                                                             |
| 4892                                                        | Alloy Castings, Sand and Centrifugal, Corrosion and Heat Resistant 66Ni - 29Cu - 4.0Si as Cast, UNS N04019                                                                                          |
| 4893                                                        | Alloy Castings, Sand and Centrifugal, Corrosion and Heat Resistant 66Ni - 29Cu - 4.0Si Solution Treated, UNS N04019                                                                                 |
| 5377                                                        | Alloy Castings, Investment, Corrosion and Heat Resistant, 73Ni - 12Cr - 4.5Mo - 2.0Cb - 0.70Ti - 0.05 C - 6.0Al - 0.010B - 0.10Zr, Vacuum Melted, As Cast, UNS N07713                               |
| 5383                                                        | Alloy Castings, Investment, Corrosion and Heat Resistant, 52.5Ni - 19Cr - 3.0Mo - 5.1(Cb+Ta) - 0.90Ti - 0.60Al - 18Fe, Vacuum Melted, Homogenization and Solution Heat Treated, UNS N07718          |
| 5384                                                        | Alloy Castings, Investment, Corrosion and Heat Resistant, 53Ni - 18Cr - 18Co - 4.0Mo - 2.9Ti - 2.9Al - 0.006B, Vacuum Melted, Vacuum Cast, Solution and Precipitation Heat Treated, UNS N07500      |
| 5388                                                        | Alloy Castings, Investment, Corrosion and Heat Resistant, 53.5Ni - 16.5Cr - 17Mo - 4.5W - 5.8Fe - 0.40V, As Cast, UNS N10002                                                                        |
| 5389                                                        | Alloy Castings, Sand, Corrosion and Heat Resistant 55Ni - 16.5Cr - 17Mo - 4.5W - 5.8Fe - 0.40V Solution Heat Treated, NONCURRENT Nov 94 UNS N10002                                                  |
| 5390                                                        | Alloy Castings, Investment, Corrosion and Heat Resistant, 47.5Ni - 22Cr - 1.5Co - 9Mo - 0.60W - 18.5Fe, As Cast, UNS N06002                                                                         |
| 5391                                                        | Alloy Castings, Investment, Corrosion and Heat Resistant, 73Ni - 13Cr - 4.5Mo - 2.3Cb - 0.75Ti - 6.0Al - 0.010B - 0.10Zr Vacuum Melted, As Cast, UNS N07713                                         |
| 5396                                                        | Alloy Castings, Investment, Corrosion and Heat Resistant, 65Ni - 28Mo - 5.5Fe - 0.40V, As Cast, UNS N1000                                                                                           |
| 5397                                                        | Alloy Castings, Investment, Corrosion and Heat Resistant, 50Ni - 9.5Cr - 15Co - 3.0Mo - 4.8Ti - 5.5Al - 0.015B - 0.95V - 0.06Zr, Vacuum Melted, Vacuum Cast, As Cast, NONCURRENT Nov 95, UNS N13100 |
| 5399                                                        | Alloy Castings, Investment, Corrosion and Heat Resistant, 52Ni - 19Cr - 11Co - 9.8Mo - 3.2Ti - 1.6Al - 0.006B, Vacuum Melted, Vacuum Cast, Solution Heat Treated, UNS N07041                        |

Obr. 9.13 Ukázky tabulek z databáze „Red book“

## 9.4 Databáze „JMatPro“

Software **JMatPro - the Materials Property Simulation Package**, Public Release Version 5.0, dodavatel: Sente Software Ltd., Surrey Technology Center, Guildford, Velká Británie. Jedná se o rozsáhlou databázi z oblasti materiálového inženýrství, která zahrnuje data pro řadu elementárních kovů, slitin, intermetalických sloučenin, uhlíkových i nerezových ocelí, litin a slitin řady neželezných kovů. Konkrétně software JMatPro obsahuje následující databáze: Základní typy oceli, nerezové oceli, litiny, slitiny Al, Mg, Co, Ni, Ti, Zr, superslitiny na bázi Ni a NiFe, monokrystaly a pájky. Na VŠB – TU Ostrava byla zakoupena pouze databáze „**Solders**“. Kompletní software má následující možnosti – viz obsah níže:

Table of Contents

### 1. Installation - System requirements

### 2. User Interface

- 2.1 The main window.
- 2.2 The material browser.
- 2.3 Common features - common features of graphs, saving data to material files, creating plot or tables snapshots, data selection.
- 2.4 Thermodynamic calculations - single calculation, temperature stepping, concentration stepping, profile, metastable phases calculation, thermodynamic calculation graphs.
- 2.5 TTT/CCT calculations - general TTT/CCT calculation, graphs.
- 2.6 Mechanical properties - general room temperature strength and hardness calculation, high temperature strength calculation, stress and hardness graphs, creep calculations and graphs, stress-strain curves, room temperature stress-strain utility, Jominy hardenability and graphs, cast iron strength calculation and graphs.
- 2.7 Thermo-physical and physical properties - Which calculation to use?, extended general calculation, dynamic physical properties calculation, physical properties graphs, gamma/gamma' mismatch calculation in Ni alloys, gamma/gamma' mismatch plots, stacking fault calculation and plots.
- 2.8 Solidification phases and properties - calculation window, solidification graphs, solidification calculation for general steels, solidification graphs for general steels.
- 2.9 Chemical properties, pitting corrosion calculation and graphs.
- 2.10 Coarsening - coarsening calculation and graphs.
- 2.11 Martensite transitions - martensite transition calculation, martensite transition graphs.
- 2.12 Quench properties for general steels - quench properties calculation, quench properties and welding graphs, cooling profile creation wizard.
- 2.13 Welding cycle for general steels - welding cycle calculation, quench properties and welding cycle graphs.
- 2.14 Isothermal transformation - calculation and graphs.
- 2.15 Phase formation on cooling - calculation and graphs, physical properties on cooling calculation and graphs.
- 2.16 Energy changes - calculation (general material type and cast iron), graphs.
- 2.17 Simultaneous precipitation - calculation and graphs.
- 2.18 Data export - heat treatment export, export to forge by Transvalor.
- 2.19 Carburisation – calculation and graphs.
- 2.20 Ni alloys heat treatment – calculation.

### 3. Material specific information

- 3.1 General Steels calculations.
- 3.2 Cast-Iron austenitisation temperature choice.
- 3.3 Note on Al-Li alloys.

### 4. Utilities

- 4.1 Conversions.
- 4.2 Martensite transition and hardness calculator.
- 4.3 Estimation of the Austenite grain size.

### 5. Frequently Asked Questions

- 5.1 Summary.
- 5.2 User interface FAQs.
- 5.3 General Steels FAQs.
- 5.4 Solidification FAQs.
- 5.5 Creep FAQs.
- 5.6 Lattice mismatch FAQs.
- 5.7 TTT/CCT FAQs.
- 5.8 High temperature strength FAQs.
- 5.9 Aluminium alloys FAQs.
- 5.10 Physical properties FAQs.

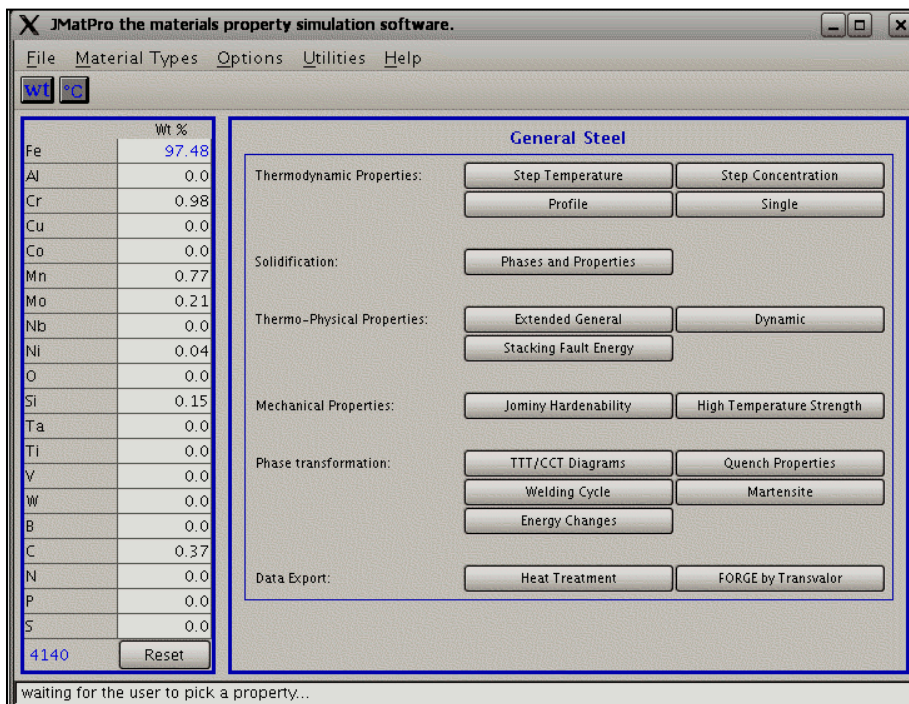
### 6. On-site upgrade of the Sentinel key

- 6.1 The Secure Update utility.

Níže bude uveden základní postup pro využívání produktu JMatPro.

### A. Hlavní vstupní okno: Volba materiálu

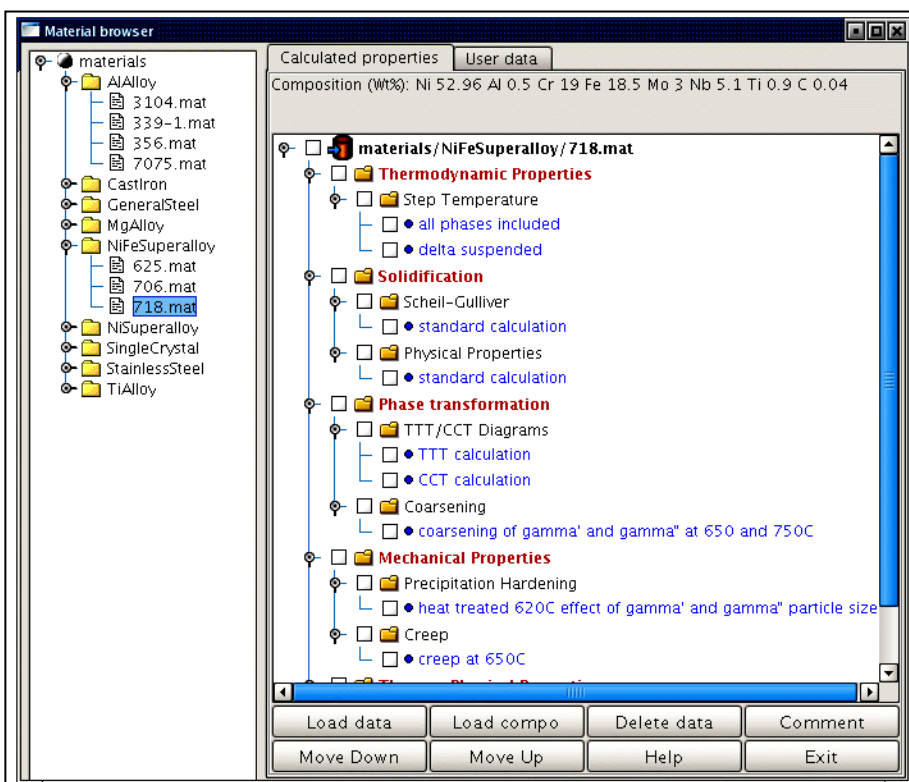
Tento prohlížeč dovoluje snadnou navigaci kolekcí materiálových souborů (záznamů). Každý soubor materiálů má jedinečné označení, čímž je chemické složení identifikující konkrétní materiál. Soubory materiálů jsou určeny pro provedení výpočtů všech vlastností pro danou slitinu. Formát těchto souborů je navržen tak, aby prohlížeč klasifikoval v podobě stromové struktury celý uložený **soubor dat** pro různé vlastnosti. Prohlížeč může být snadno využit pro znovuzískání souboru dat. Na obr. 9.14 je vstupní tabulka pro výběr materiálu z databáze JMatPro. Lze využít buď nabídnuté složení materiálu nebo lze uživatelsky měnit koncentrace přítomných prvků dle konkrétního složení slitiny



Obr. 9.14 Hlavní vstupní okno pro volbu materiálu „Material Types“ z databáze JMatPro

hlížeč

### B. Materiálový pro-



Obr. 9.15 Prohlížeč materiálu „Material browser“

**Levý panel** umožňuje snadnou navigaci v souborech materiálů díky stromové struktuře. Levé kliknutí na soubor materiálu zobrazí uložené vlastnosti v tomto souboru. Pravým kliknutím na soubor materiálu se zobrazí roletové menu, který dovoluje tento soubor vymazat nebo jej přejmenovat.

**Horní pravý panel** dává cennou informaci o materiálovém souboru: složení a uživatelský komentář.

**Strom se soubory dat:** Vrchol stromu tvoří cesta k souboru, který zkoumáme. Strom má větvení odpovídající vlastnostem/pod-vlastnostem a souborům dat. Přejmenování souboru dat - kliknutí pravým tlačítkem na něj. Pro vložení (nahrání) či odstranění souboru dat zkontrolujte box (schránku) odpovídající souborům dat vašeho zájmu a klikněte na datové tlačítko "**Load data**" nebo "**Delete**".

#### Tlačítka:

**Load data:** Vložte data přiřazená k vybraným souborům dat.

**Load compo:** Přeneste aktuální složení materiálu do hlavního okna, aby jej bylo možné použít jako aktuální složení.

**Delete data:** Odstraňte údaje z materiálového souboru spojené s vybraným souborem dat.

**Change comment:** Modifikujte uživatelské poznámky spojené s aktuálním materiálem.

**Move up:** Přesuňte soubor dat nebo vlastností/pod-vlastností nahoru na strom.

**Move down:** Přesuňte soubor dat nebo vlastností/pod-vlastností na spodní část stromu.

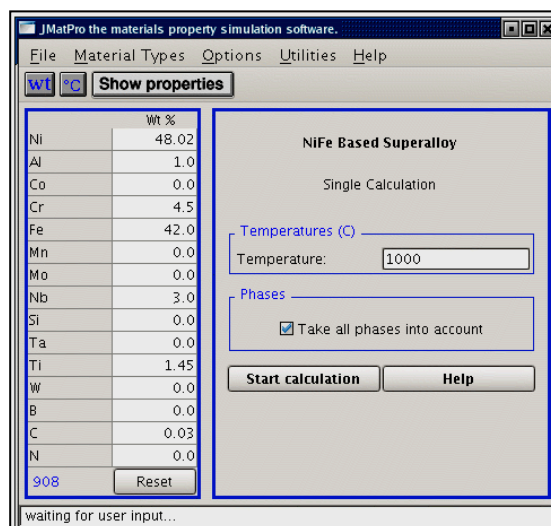
Uživatelsky je možné zapsat svá vlastní data a komentáře vedle dat uložených v JMatPro. Pro vkládání nového textu stiskněte klávesu **Edit**, abyste vytvořili editovatelný textový panel a stiskněte klávesu **Save** pro uložení vašich dodatků. Stlačením tlačítka **Append from file** se objeví volba souborového dialogu a obsah vybraného souboru se přiřadí na konci aktuálního textu.

Uživatelé se znalostí práce s html mohou využívat html k základnímu formátování, změně stylu textu, jakož i k připojení obrázků či souborů.

### C. Jednoduchý termodynamický výpočet teploty

- Zvolte teplotu.
- Standardně jsou všechny použitelné fáze zahrnuty do výpočtu, můžete však některé fáze vyloučit tím, že nezvolíte v ovládacím rámečku **Take all phases into account** a objeví se dialog fází pro jejich individuální výběr.
- Tlačítkem **Start calculation** se spustí termodynamický výpočet (řešení) – viz obr 9.16.

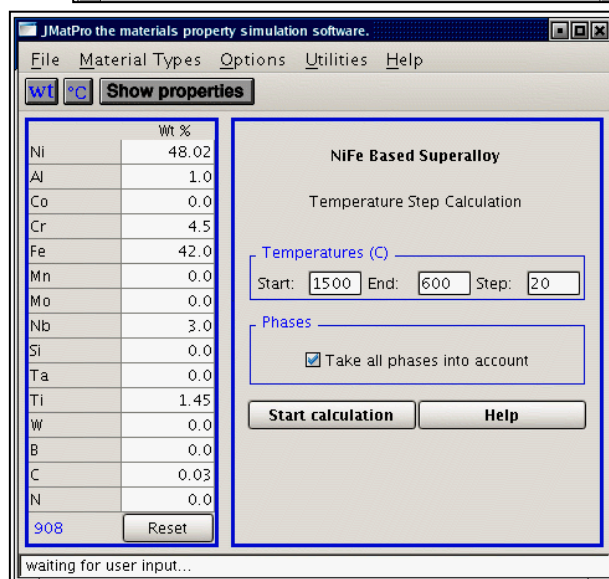
**Obr. 9.16** Termodynamický výpočet pro individuálně zvolenou teplotu



### D. Termodynamické výpočty ve zvoleném teplotním intervalu

Vložte horní i dolní teplotu a teplotní krok (buňky start, end a step) – viz obr. 9.17. Další postup je shodný s předchozím bodem C.

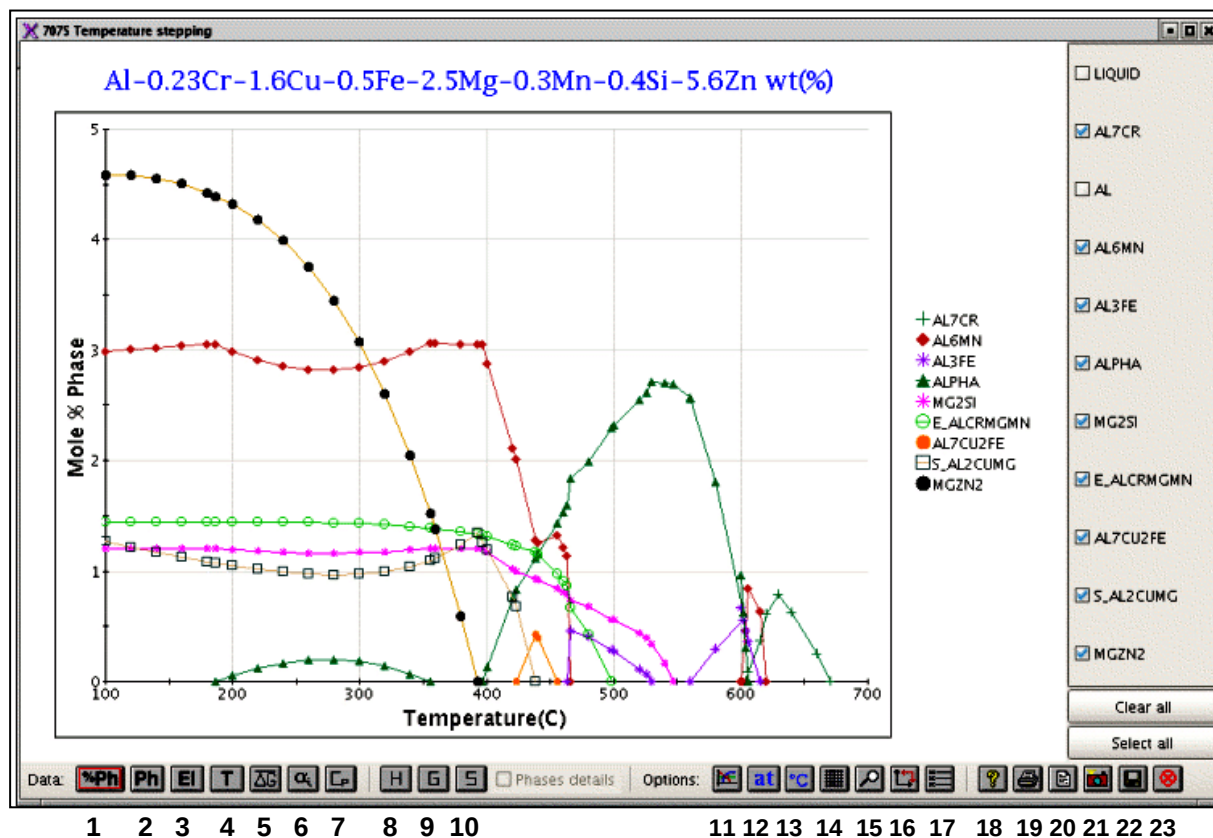
**Obr. 9.17** Termodynamické výpočty pro zvolený teplotní interval



### Poznámky:

Implicitní teplota a směr výpočtu (start od nízké nebo od vysoké teploty) je ve většině případů zvolen tak, aby byl zajištěn nejúčinnější výpočet. Ačkoli termodynamické řešení je velmi robustní, může být ovlivněno rovnováhou ve výchozím bodě, směrem výpočtu či přírůstkou hodnot dané veličiny. Pro komplikované výpočty může uživatel obrátit směr postupu řešení nebo změnit rozsah teplot či velikost kroku. Další možností je odstranit z výpočtu některé fáze. Jestliže je termodynamické řešení obtížné, v mnoha případech je to proto, že přesná poloha fázové hranice je obtížně stanovitelná. Pokud to není podstatné, je možno vyřadit hledání fázového rozhraní. To může být provedeno volbou v menu ovládací položky **Options - Show phase boundaries** a její kontrolou.

## E. Grafy fázové rovnováhy



Obr. 9.18 Ukázka výpočtu podílu individuálních fází v hliníkové slitině v závislosti na teplotě

Na obr. 9.18 je grafický výstup řešení fázových transformací a vzniku jednotlivých fází ve zvoleném teplotním intervalu multikomponentní slitiny hliníku. Dále uvádíme význam funkčních tlačítek na spodní liště (označeny čísly 1 až 23).

- 1 – Vykreslit rozdělení (podíl) fází versus teplota. Toto je standardní ukázka, kdy je zobrazení v krokovém módu (obr. 9.18).
- 2 – Vykreslit složení individuální fáze.
- 3 – Vykreslit jeden prvek rozdělení mezi fázemi.
- 4 – Vykreslit analýzu pro jedinou teplotu.
- 5 – Zobrazit parciální Gibbsovy energie.
- 6 – Zobrazit aktivity prvků.
- 7 – Zobrazit tepelnou kapacitu versus teplota.
- 8 – Zobrazit entalpii  $E$  versus teplota.
- 9 – Zobrazit Gibbsovu energii  $G$  versus teplota.
- 10 – Zobrazit entropii  $S$  versus teplota.

Když je na displeji vybráno *H*, *G* nebo *S*, mohou být zobrazeny hodnoty těchto veličin podle fází volbou **Phase details**.

Tlačítka volby "**Options**":

- 11 – Změna názvu grafu, změna barev čar, tloušťky čar, typu, barvy a velikosti symbolů (písma) – změny nutno uložit pomocí **Save changes** nebo **Save changes and update graph**.
- 12 – Volba koncentrace ve wt.% nebo at.% .
- 13 – Volba teploty v °C, K nebo F.
- 14 – Zobrazení nebo potlačení rastru (mřížky) v grafu.
- 15 – Lupa – uživatelsky lze nadefinovat detail grafu.
- 16 – Obrácení orientace os *x* a *y*.
- 17 – Zobrazení nebo potlačení zobrazení pravého postranního selektoru pro fáze/prvky (vysvětlivky).
- 18 – Help (nápověda).
- 19 – Tisk aktuálního grafu.
- 20 – Export dat.
- 21 – Export obrázku (grafu) – doporučuje se formát PNG nebo JPG do vybraného adresáře na PC.
- 22 – Uložení nově vložených dat do materiálového souboru.
- 23 – Uzavření aktuálního okna.

**Prvky/fáze pravého postranního selektoru (voliče):**

Tento selektor dává možnost volby prvků či fází, které chcete zobrazit na aktuálních grafech. Fáze, které vás nezajímají zrušte kliknutím na znak ✓. Tlačítko **Clear all** vymaže všechny prvky či fáze. Tlačítko **Select all** vybere všechny možné fáze v daném systému, které jsou uloženy pro danou slitinu. Software umožňuje také zobrazit grafické výstupy pro následující fyzikální vlastnosti v závislosti na teplotě:

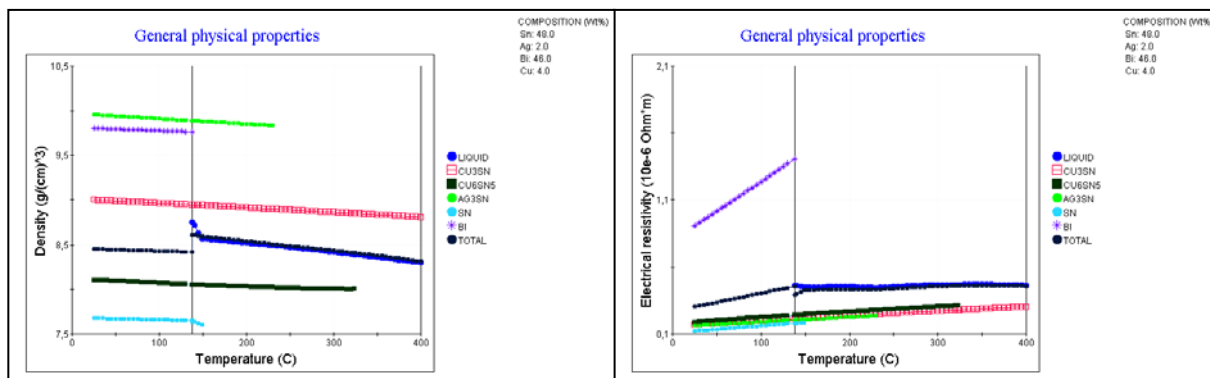
- podíly pevné fáze,
- podíly kapalně fáze,
- hustota [g/cm<sup>3</sup>],
- molární objem [cm<sup>3</sup>],
- změny objemu [%],
- průměrný koeficient roztažnosti [10e-6 1/K],
- tepelná vodivost [W/(m·K) ,
- elektrická rezistivita [10e-6 Ohm·m],
- elektrická vodivost [10e-6 1/(Ohm·m)],
- Youngův modul [GPa],
- modul objemové pružnosti [GPa],
- modul pružnosti ve smyku [GPa],
- Poissonovo číslo [-],
- viskozita likvidu a celková viskozita [mPa·s],
- difuzivita likvidu a celková difuzivita [10e-9 m<sup>2</sup>/s)],
- povrchové napětí [mN/m],
- entalpie [J/g],
- měrné teplo [J/(g·K)],
- latentní teplo [J/g].

Dalším typem výstupů jsou:

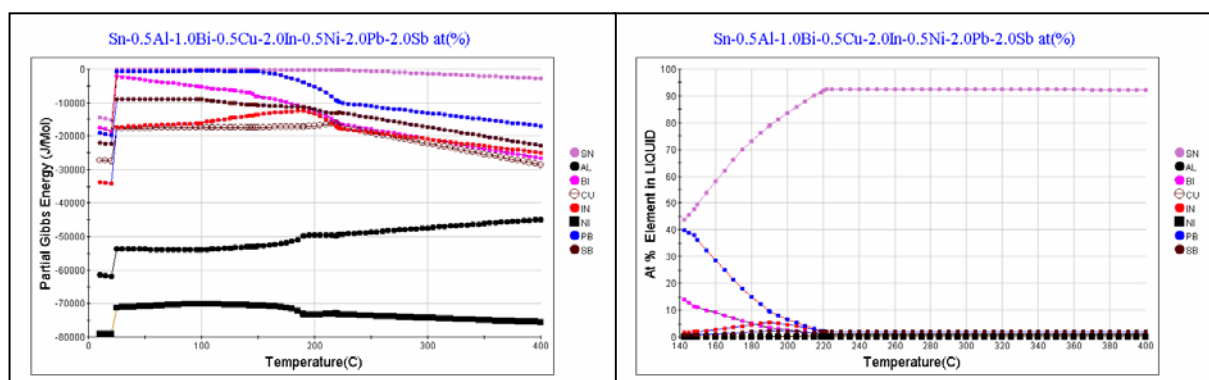
- procentuální podíl (at. %) prvků během solidifikace,
- křivka ochlazování  $T = f(t)$ .

Je možno zobrazit chování jediné fáze nebo všech – nutno zaškrtnout **Phase details** pomocí ✓.

Na následujících obrázcích uvádíme příklady grafických výstupů některých typů nízkotavielných slitin – pájek.



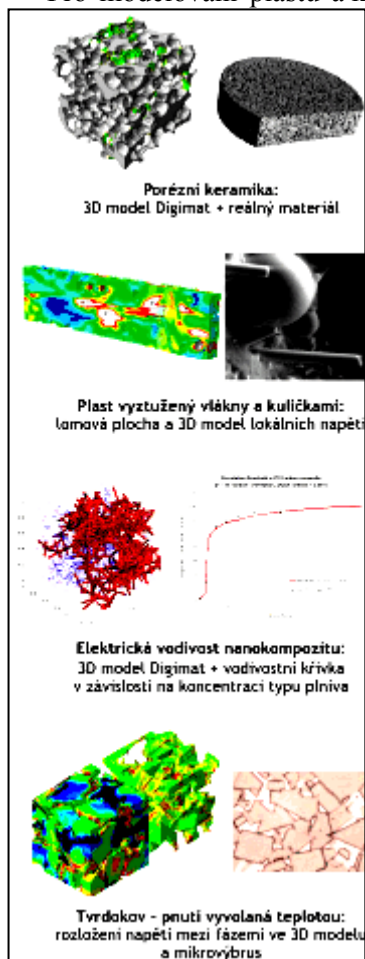
Obr. 9.19 Závislost hustoty a elektrické rezistivity na teplotě pro slitinu Sn 48 %, Bi 46 %, Ag 2 %, Cu 4 %



Obr. 9.20 Teplotní závislost parciální Gibbsovy energie a procentuální podíl prvků v likvidu pro polykomponentní slitinu cínu

## 9.5 Program „Digimat“

Pro modelování plastů a kompozitních materiálů vyvinuly společnosti MSC Software Corp. a e-



Xstream software **Digimat**, který nyní vychází ve verzi 5.1.1. Tento produkt nabízí analýzy metodou konečných prvků, technologii sítě metodou konečných prvků a komplexní nástroj pro analýzu kompozitních materiálů formou reprezentativního elementárního objemu (RVE). Integrované mohou být tvorba sítě (souhlasná a voxelová), tvorba sítě metodou rozboru konečných prvků, řešení „a post process“. K externímu rozhraní byl přidán software Marc Nonlinear FEA pro teplotní, mechanickou a elektrickou analýzu.

Digimat je unikátní software pro pokročilé modelování materiálových vlastností a struktur. Přesně generuje složité struktury kovů, keramiky, vyztužených plastů, kompozitů, nanostruktur, .... Popisuje reálné anizotropní, nelineární, teplotně a rychlostně závislé chování materiálů - mechanické, elektrické i teplotní. **Digimat** charakterizuje materiály jak z mikropohledu generováním exaktních reprezentativních objemů, tak i z makropohledu využíváním homogenizačních technik. Získané nelineární fyzikální vlastnosti slouží jako vstup do následných analýz dílů. **Digimat** slouží při vývoji nových materiálů, kde na základě znalosti chování jednotlivých složek umožňuje simulovat budoucí mechanicko-fyzikální charakteristiky výsledného materiálu. Umožňuje virtuální tvorbu receptur a technologických procesů. **Digimat** umožňuje pomocí reverzního inženýrství získat nelineární, teplotně a rychlostně závislé anizotropní charakteristiky existujícího materiálu, které jsou dále základem přesných pevnostních výpočtů. **Digimat** propojuje výsledky analýz tečení plastů se vstupy do pevnostních, tepelných nebo elektrických analýz. Umožňuje proniknout do vnitřní struktury materiálu, provádět její analýzu pomocí simulací a výsledky názorně zobrazovat.

**Obr. 9.21** Příklady 3D modelů různých kompozitních materiálů

Software Digimat v nejnovější verzi 5.1.1 využívá celkem sedmi modulů:



**Digimat-MF** je Mean-Field homogenization modul (homogenizace založená na zprůměrování pole). Tento modul Digimatu nabízí možnost definovat lokální materiálové vlastnosti jako funkci materiálového chování (matrice a inkluze).

Morfologie mikrostruktury kompozitu (hmotnost inkluze, tvar a velikost). Digimat-MF je uživatelsky přátelský nástroj na modelování mikro-mechanických vlastností materiálu, přičemž uživatel vkládá do programu materiálové vlastnosti jednotlivých fází, popis mikrostruktury a zatížení působící na výsledný multifázový materiál. Při tomto postupu se využívá stromová struktura programu Digimat.



**Digimat-FE** se používá k vytvoření realistického reprezentativního objemového elementu (RVE – realistic volume element) velkého množství různých materiálových mikrostruktur (plasty, gumy, kovy, grafit, ...) Digimat-FE umožňuje popsat mikrostrukturu kompozitu stejně jako materiálové vlastnosti jeho jednotlivých komponent. Cílem je vygenerování FE (finite elements) modelu prostřednictvím reprezentativních objemových elementů. Digimat-FE používá Abaqus/CAE k vygenerování mikrostrukturní sítě a posléze je aktuální FE model počítán ve standardním prostředí Abaqus/Standard.



**Digimat-MX** je databáze kompozitních materiálů, která umožňuje přístup k experimentálním datům při různých rychlostech deformace, teplotách apod. Materiálové složky obsažené v programu Digimat již obsahují zpětně inženýrsky vyhodnocené výsledky, které jsou založeny na experimentálně naměřených datech. Tento software jednoznačně napomáhá sdílet data mezi jednotlivými výzkumníky ze stejné instituce nebo mezi různými organizacemi. Digimat-MX nabízí optimalizační nástroje pro realizaci optimalizace a identifikace parametrů a reverzní inženýrství snadno a efektivně. Materiálové modely v prostředí programu Digimat pokrývají širokou škálu různých materiálů a materiálových vlastností.



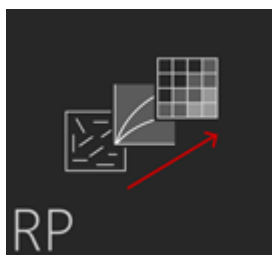
**Digimat-CAE** dovoluje propojit Digimat a následující výrobní nástroje: 3D Timon, Autodesk Moldflow Insight, Moldex3D, REM3D, SigmaSoft, Simulayt. Digimat-CAE rovněž umožňuje integrovat následující simulační nástroje do prostředí programu Digimat: Abaqus/CAE, Standard & Explicit, ANSYS Mechanical, LS-DYNA, Implicit & Explicit, Marc, MSC Nastran SOL400, Optistruct, PAM-CRASH, RADIOSS, SAMCEF-Mecano.



**Digimat-MAP** je 3D mapovací software, který se používá k přenosu reálné orientace vláken, zbytkových napětí a teploty, jež jsou důsledkem procesu injekčního vstřikování plastů do FEA sítě, která je optimální pro řešení těchto úloh. Digimat-MAP je plně integrován pro účely multiškálového modelovacího procesu programu Digimat. Digimat-MAP je přesný, efektivní, robustní a flexibilní softwarový nástroj, který se používá k přenosu reálné orientace vláken, zbytkových napětí a teploty, jež jsou důsledkem procesu injekčního vstřikování plastů do FEA rozhraní (ANSYS, LS-DYNA, Abaqus, PAM-CRASH, SAMCEF...). Posléze se realizují nejmodernější multiškálové nelineární analýzy.



**Digimat-HC.** Micross je multiškálový nástroj pro modelování ohybu a krutu rovinných struktur uspořádaných do tzv. sendvičového tělesa. Jedná se o kompletní, jednoduchý, přesný a flexibilní softwarový nástroj. Micross bere v úvahu vliv mikrostruktury jak na jádro, tak i na povrch sendvičového tělesa. Pro jádro materiálu, které má strukturu podobající se plástvi včelího medu, jsou jednotlivé vlastnosti homogenizovány (zprůměrovány) a počítány prostřednictvím geometrie definované modulem Micross. Tato geometrie používá jednotkové elementy (buňky) ve tvaru segmentu plástve včelího medu. Pro povrch je dostupný stejný postup. Povrchová struktura je tvořená několika vrstvami usměrněnými v předem zvoleném směru, který udává orientaci a tloušťku. Každá vrstva může být nadefinována na makro- i mikroúrovni. V tomto případě se Digimat-HC používá k výpočtu makroskopické houževnatosti jednotlivých vrstev, a to na základě předem nadefinované mikrostruktury.



**Digimat-RP** („zesílené plasty“) je procesně zaměřené řešení, které poskytuje inženýrům nástroj na provádění výpočtů směřujících k dosažení materiálu o vhodných parametrech, propojování jednotlivých částí a následnou finalizaci výrobku, a to vše uživatelsky velmi příjemným způsobem. Digimat-RP přináší více než desetileté zkušenosti s expertním zkoumáním a modelováním zesílených plastů. To vše je prezentováno ve formě snadno použitelného programového modulu, který splňuje požadavky expertů i těch, kteří nemají hlubší znalosti dané problematiky. Díky intuitivnímu rozhraní a nápovědě, která usnadňuje práci, není nezbytné školení, které by umožnilo naplno využívat potenciál tohoto modulu.

lizaci výrobku, a to vše uživatelsky velmi příjemným způsobem. Digimat-RP přináší více než desetileté zkušenosti s expertním zkoumáním a modelováním zesílených plastů. To vše je prezentováno ve formě snadno použitelného programového modulu, který splňuje požadavky expertů i těch, kteří nemají hlubší znalosti dané problematiky. Díky intuitivnímu rozhraní a nápovědě, která usnadňuje práci, není nezbytné školení, které by umožnilo naplno využívat potenciál tohoto modulu.

#### **Klíčové výhody Digimatu:**

- Vysoká přesnost a snadnost použití.
- Vícenásobné propočty (lineární & nelineární, implicitní & explicitní).
- Integrované prostředí v CAE (rozhraní s převládajícím CAE vstřikováním/strukturní kódy).
- Rozsáhlá databáze zesílených polymerních materiálů (Solvay/Rhodia, Sabic, Dupont, Ticona, EMS, ...).
- Průmyslový standard: používaný a podporovaný většinou materiálových dodavatelů, Tier1 and OMEs.

## 10. ŘÍZENÍ TECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ V METALURGII POMOCÍ

PC



**Čas ke studiu:** 2 hodiny



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- Seznámit se s třemi technologickými procesy žhání a krystalizace kovů.
- Popsat principy řízení technologických procesů pomocí PC.
- Naprogramovat technologický proces podle požadavků.



**Výklad**

### 10.1 Proces vysokoteplotního žhání ve vakuu

Pro tepelné zpracování vzorků reaktivních kovů a slitin se v praxi využívá vakuové žhání až do teplot 2000 °C. Za tímto účelem byla na středisku Regionálního materiálově technologického výzkumného centra (RMTVC) FMMI VŠB – TU Ostrava nainstalována nová vysokoteplotní vakuová pec (výrobce VacuumTech s.r.o., Praha).

**Účel zařízení:** Jedná se o zařízení pro tepelné zpracování kovových materiálů, které umožňuje práci ve vakuu. Je vhodné pro žhání vzorků W, Mo, Ti apod. s cílem zvýšení jejich chemické a strukturní homogenity. Je vhodné pro žhání kovových bloků, drátů a tyčí s cílem zlepšit jejich chemickou a strukturní homogenitu.

**Technické parametry:**

- odporový ohřev (grafit),
- max. teplota  $\approx 2200$  °C s přesností  $\pm 5$  °C,
- vysoké vakuum  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa,
- aplikace inertní atmosféry (argon, dusík, apod.),
- automatické řízení procesu se záznamem průběhu žhání.

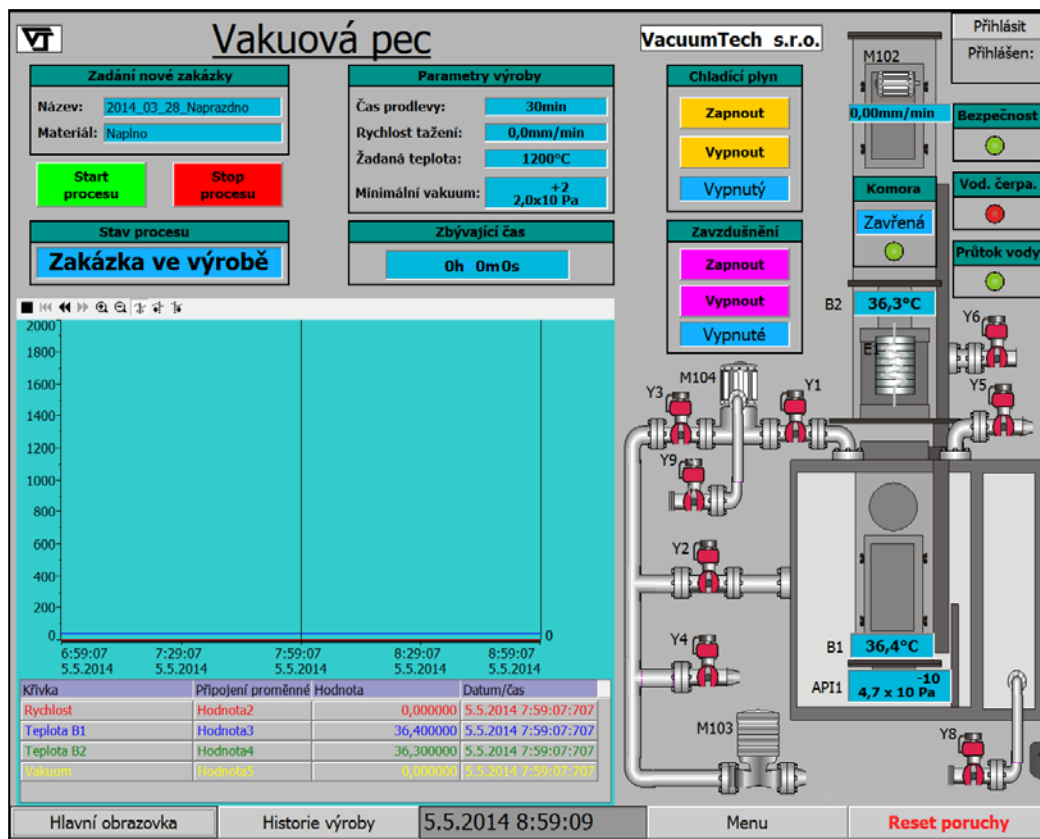
**Aplikace:**

- pro žhání vzorků železných i neželezných kovů, jejich slitin a intermetalických sloučenin,
- žhání vzorků vysokotavitelných kovů, výrobků práškové metalurgie a oxidických materiálů,
- průběžné žhání tyčí,
- průběžné žhání drátů za použití převíjení.

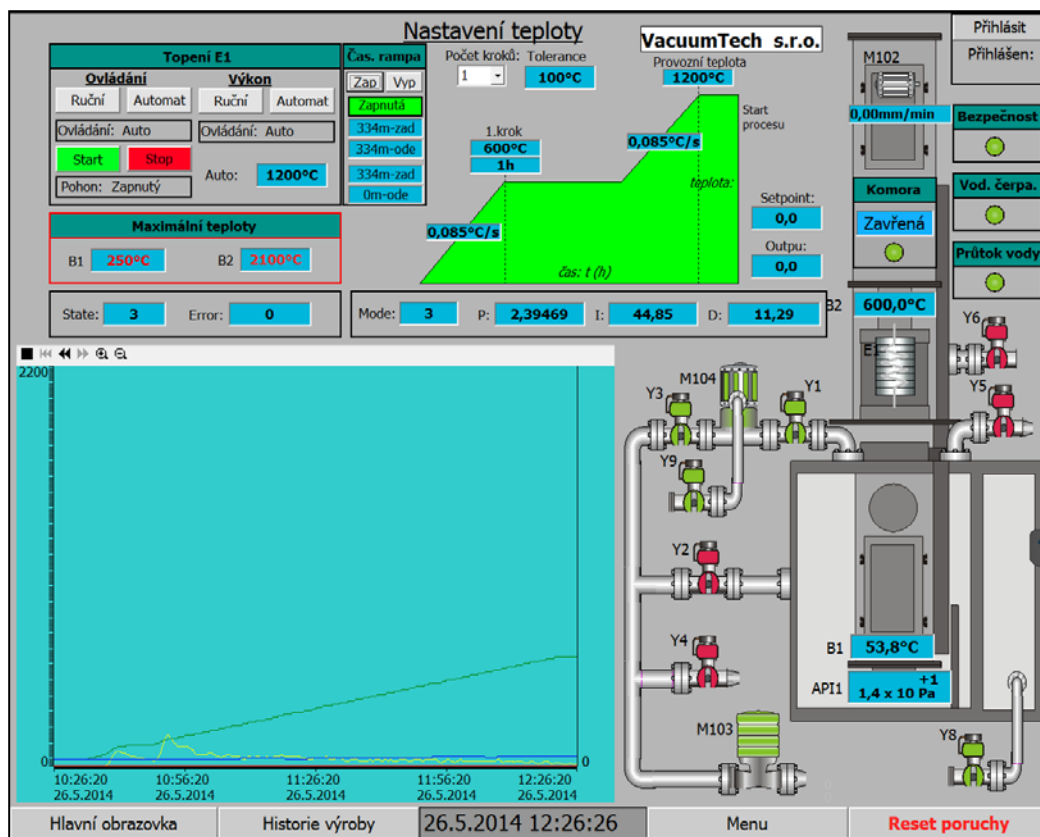


**Obr. 10.1** Celkový pohled na vysokoteplotní vakuovou pec pro žhání vzorků do teplot 2200 °C

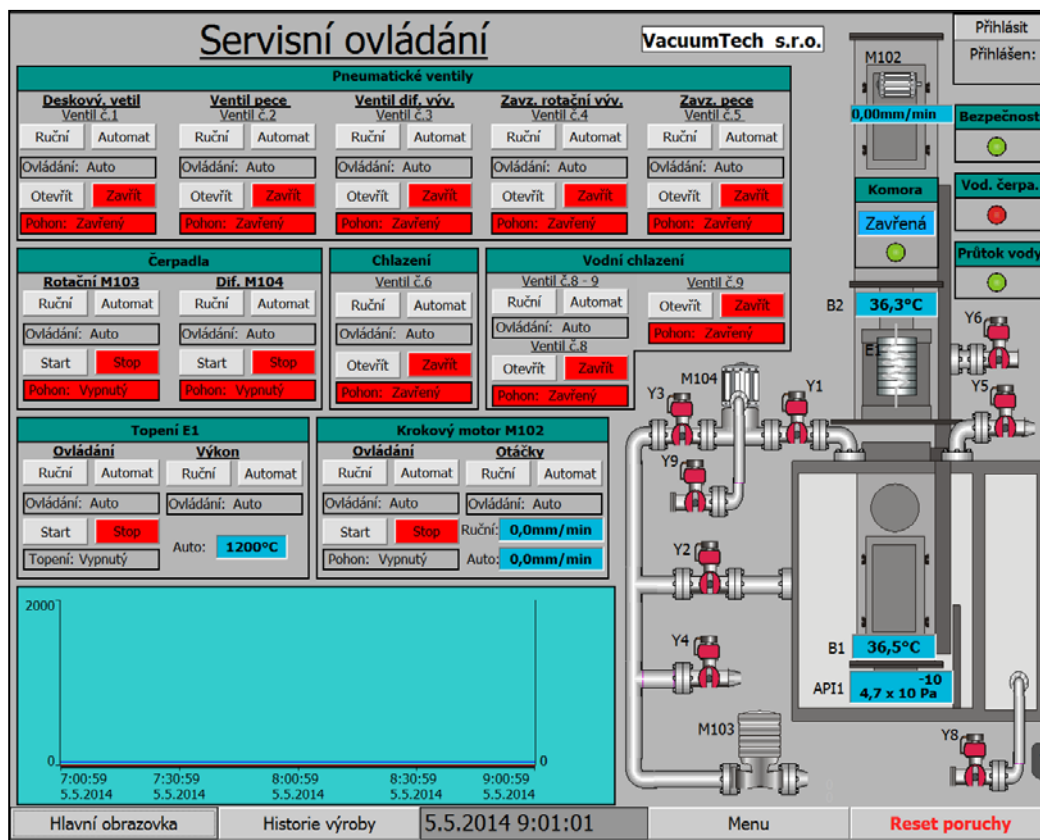
Zařízení je vybaveno řídicím a kontrolním systémem včetně sběru dat pomocí PC. Průběh režimu tepelného zpracování programuje operátor (ukázka režimu TZ byla uvedena např. na obr. 5.2). Volí se rychlost náběhu na zvolenou teplotu (zadá se teplota a čas, kdy má být teploty dosaženo). Dalším krokem je volba doby výdrže na teplotě. Lze nastavit další režim s vyšší teplotou a novou prodlevou. Rychlost ochlazování pece nelze řídit z důvodu přítomnosti vakua. Je možné po částečném ochlazení difuzní vývěvy napustit do recipientu inertní plyn nebo dusík. Recipient a difuzní vývěva je chlazená vodou formou nuceného oběhu. Celý proces je automatický a lze jej sledovat on line i na vzdáleném počítači prakticky nonstop. Na dalších obrázcích jsou dokumentovány pohledy na obrazovku.



Obr. 10.2  
Hlavní obrazovka



Obr. 10.3  
Okno Nastavení teploty



Obr. 10.4  
Okno  
Servisní  
ovládání

## 10.2 Proces elektronového zonálního tavení pro rafinaci kovů a přípravu monokrystalů

### Princip funkce zařízení:

Zařízení pro elektronové vakuové zonální tavení vysokotavitelných a reaktivních kovů metodou "floating zone" umožňuje přípravu monokrystalů W, Mo, Ta, Nb i dalších vysokotavitelných kovů a jejich nízkolegovaných slitin.

Aparatura pro elektronové zonální tavení sestává z těchto hlavních částí:

- vakuový systém,
- mechanická část,
- elektrická část.

### Technický popis zařízení:

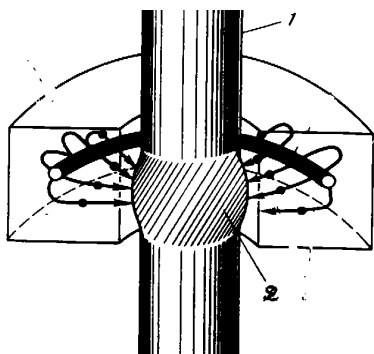
Zařízení sestává z vakuového recipientu, vysokovakuové čerpací jednotky (rotační vývěva a turbomolekulární vývěva), vysokonapětového zdroje, PID regulátoru emisního (anodového) proudu, pohybového mechanismu zajišťujícího regulovatelný posun vzorku ve vertikálním směru s možností rotace vzorku, držáku s nastavitelnou polohou zárodku, PC pro záznam tavicího procesu.

- pracovní vakuum při tavicím procesu – minimálně  $10^{-4}$  Pa bez kontaminace olejovými parami, pneumatické ventily s ručním příp. i automatickým ovládáním, možnost napouštění inertního plynu (Ar, N<sub>2</sub>) do recipientu po ukončení procesu, měření vakua – vakuometr Pirani + Penning,
- vakuový recipient - délka přetavené části vzorků až 400 mm + 2 x 120 mm (manipulační délka pro uchycení vzorků). Průměr vzorků až 14 mm (Nb, Mo, Ti, Zr), až 8 mm (Ta), až 6 mm (W). Celkový vnitřní objem recipientu je cca 100 l,
- vysokonapětový stejnosměrný zdroj – napětí do 15 kV, s uzemněným kladným pólem. Anodový proud max. 500 mA, tavicí výkon max. 7 kW,
- PID regulátor emisního proudu – dimenzován na příslušné rozměry vzorků, zároveň musí chránit vn. zdroj před mikrozkraty, vznikající v elektronové peci při tavení materiálů vyrobených práškovou metalurgií,
- fokuzce elektronového svazku, aplikace kruhové W katody o průměru 0,5 až 0,7 mm,

- f) pohybový mechanismus – samostatný nebo souběžný pohyb horní a spodní nosné tyče se vzorky ve vertikálním směru – rychlost 0 až 10 mm/min + souběžný rychloposuv obou tyčí. Samostatná, obousměrná rotace horního vzorku 0 až 20 ot./min. Zajištění vakuové těsnosti mechanismu v horním a spodním víku pece a jeho ochrany před rozstříkem a napařováním taveného materiálu,
- g) držák zárodku o délce cca 100 mm s nastavitelnou polohou do 15° od vertikální polohy (goniometr),
- h) počítač PC pro záznam tavicího procesu a uchování histogramu,
- i) vizuální kontrola procesu tavení přes průzor z křemenného skla a ochranou proti povrchovému napařování průzoru prchavými látkami vznikajícími při tavení výchozích materiálů,
- j) způsob chlazení pece – vodou s nuceným okruhem s tlakovým (průtokovým) a teplotním čidlem. V případě havárie (výpadek el. proudu) nutnost zajištění náhradního chlazení přímo z vodovodního řádu.

### **Elektronová vakuová metalurgie (zonální tavení)**

Bezkelímkové zonální tavení (metoda floating zone "FZ") je jednou z nejefektivnějších metod rafinace a přípravy monokrystalů vysokotavitelných kovů. Při zonálním tavení metodou visuté zóny se nejčastěji používá elektronového ohřevu zabezpečujícího dostatečný příkon energie a umožňující dobré řízení procesu. Vytvoření úzké roztavené zóny se realizuje bombardováním kovu tvořícího anodu svazkem elektronů - viz obr. 10.5. Jako zdroj elektronů může sloužit buď kruhová katoda z wolframového drátu nebo elektronová tryska. Fokuzaci elektronů do úzkého svazku zabezpečují speciální molybdenové nebo tantalové plechy, v případě elektronové trysky – soustava elektromagnetických čoček a urychlovačů napětí. Vzorek vykonává postupný pohyb ve vertikálním směru s případnou rotací. Vakuová soustava zařízení je tvořena výkonnými vývěvami.



**Obr. 10.5** Princip elektronového ohřevu pro zonální tavení metodou FZ

(1 - kov určený k tavení - anoda, 2 - roztavená zóna)

Šířka zóny má značný vliv na účinnost rafinace.

Úzká zóna zabezpečuje efektivnější rafinaci při vícenásobném zonálním tavení. Šířku zóny lze ovlivňovat fokuzací tepelné energie, ale je závislá na fyzikálních vlastnostech čištěného materiálu, jako je jeho teplota a entalpie tání, tepelná vodivost atd. Úzkou zónu lze snáze vytvořit v kovech s vysokou teplotou tání a malou tepelnou vodivostí. Z tohoto hlediska je metoda zonálního tavení vhodná pro rafinaci vysokotavitelných kovů. K celkové optimalizaci rafinace je nezbytné v návaznosti na požadovanou čistotu volit vhodnou geometrii zóny (tvar, šířku), rozložení teploty v zóně, způsob míchání, geometrii ohřívače a celý komplex termo-hydrodynamických jevů.

Metodou elektronového zonálního tavení za použití vhodných zárodků lze připravovat orientované monokrystalové téměř všech vysokotavitelných kovů s KSC mřížkou (W, Mo, Ta, Nb, V). Stabilita zóny je závislá na povrchovém napětí a hustotě taveniny, na koncentraci příměsí a směru pohybu zóny. Při elektronovém zonálním tavení hrají kromě efektu zonální rafinace významnou roli i druhotné procesy. Patří k nim vylučování plynů a vypařování příměsí s vysokou tenzí par v podmínkách pracovního vakua  $10^{-2}$  až  $10^{-4}$  Pa. Příprava relativně dokonalých monokrystalů vyžaduje dostatečně čistý výchozí materiál, vhodné experimentální zařízení, vysoké a čisté vakuum, zamezení kontaminace kovu během tavení, pečlivou kontrolu růstových parametrů (nízká a konstantní rychlost pohybu zóny, konstantní teplota v zóně, dostatečná konvekce v tavenině, vhodné teplotní gradienty...).

Jako výchozí materiál pro tavení slouží tyče většinou kruhového průřezu vyrobené často postupy práškové metalurgie. Vylučování plynů a plynotvorných příměsí při tavení sintrovaného materiálu do prostoru mezi anodou a katodou vede k narušení stability procesu tavení, ke vzniku prostorového náboje a tím ke změně rozložení elektrického pole mezi elektrodami. Výron plynů způsobuje kolísání

anodového proudu (mikrozkraty), mžikové přetížení napájecích zdrojů vn. usměrňovače a ochranných obvodů. Porušení stability podmínek tavení vyvolává fluktuaci příkonu energie do zóny, krátkodobé zkraty anodového obvodu vedou k „zamrzávání zóny“.

Vertikální zonální tavení metodou FZ se vyznačuje celou řadou předností. Oproti jiným metodám zonálního tavení, má však jeden podstatný nedostatek - malou stabilitu zóny. Roztavená zóna v podmínkách stacionárního režimu získá takový tvar, kdy součet energie povrchové vrstvy (určené silami povrchového napětí taveniny), objemové energie a gravitačního pole je minimální. Tvar zóny závisí na fyzikálních vlastnostech taveného materiálu, druhu a způsobu ohřevu a na směru a rychlosti pohybu zóny. Při tavení vysokotavitelných kovů je nutno dodržet podmínku, aby poměr délky zóny a průměru krystalu byl přibližně roven jedné. Je-li délka zóny menší oproti průměru tyče, hrozí nebezpečí neprotavení kovu, v opačném případě má zóna velký objem, je nestabilní a může dojít k oddělení taveniny od krystalu. Správné nastavení teplotních a krystalizačních podmínek při tavení má rozhodující vliv na výslednou kvalitu krystalu.

Po několikanásobné zonální rafinaci je kov dostatečně vyčištěn a lze přistoupit k přípravě monokrystalu s požadovanou orientací. K tomu slouží předem připravený zárodek, který se upevní v dolním úchytu. Po natavení a spojení tyče se zárodkem postupuje zóna pomalou rychlostí celou tyčí, čímž tato získá stejnou orientaci, jakou má zárodek. Odklon orientace takto připraveného monokrystalu od orientace zárodka nepřesahuje obvykle 2°. Po ukončení tavení se oddělí monokrystal od zárodku lokálním natavením a odtažením tyčinek od sebe, pak následuje pomalé řízené ochlazování ve vakuu.

Proces zonálního tavení je poloautomatický. Po nastavení správných parametrů tavení a stabilizaci podmínek se zapne PID regulátor anodového proudu. Obsluha má však možnost kdykoli provést vnějším zásahem korekci nastavených parametrů tavení. Zajištění spolehlivosti a stability elektronového zonálního tavení je jedním ze základních předpokladů pro přípravu vysoce čistých a dokonalých monokrystalů vysokotavitelných kovů. Pro získání kvalitních monokrystalů je nutné v průběhu celého procesu tavení udržovat na konstantní hodnotě tyto parametry:

- síťové napětí 380 V (je nežádoucí kolísání vstupního napětí),
- příkon daný anodovým proudem a napětím (teplotní podmínky),
- tvar a rozměry zóny (krystalizační podmínky),
- rychlost posuvu zóny (rafinační efekt),
- konvekce (homogenita taveniny),
- vakuum (vypařování).

### Technologický postup rafinace kovů pomocí elektronového zonálního tavení a časové režimy:

#### **a) Žihání katody:**

- |                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| - montáž katody v peci                |        |
| - evakuace recipientu rotační vývěvou | 30 min |
| - žihání přímým průchodem proudu      | 5 min  |
| - chlazení                            | 20 min |

#### **b) Přetavení výchozího sintrovaného materiálu**

- |                                                            |             |
|------------------------------------------------------------|-------------|
| - centrování katody, montáž vzorků                         | 15 min      |
| - evakuace recipientu rotační vývěvou                      | 30 min      |
| - evakuace recipientu turbomolekulární vývěvou             | 30 min      |
| - zapnutí vn. zdroje a PID regulátoru                      |             |
| - ohřev a justování obou konců vzorků do ohniska elektronů |             |
| - svaření obou tyčinek el. svazkem                         |             |
| - rychloposuv nahoru nebo začátek tavení                   | 5 min.      |
| - přetavení sintrovaného materiálu (3 mm/min)              | 70 min      |
| - 1. homogenizační tavení materiálu (200 mm)               | 70 min      |
| - 2. rafinační tavení (200 mm)                             | 70 min      |
| - odtavení tyčinek                                         | 5 min       |
| - chlazení vzorků                                          | min. 60 min |
| - vypnutí vývěv                                            |             |
| - zavzdušnění, montáž zárodku                              | 20 min      |

### c) Příprava monokrystalu

- evakuace recipientu rotační vývěvou 60 min
- evakuace pomocí rotační i turbomolekulární vývěvy na tlak  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa 30 min
- zapnutí vn. zdroje a PID regulátoru
- ohřev a justování obou konců vzorků do ohniska elektronů
  - svaření obou tyčinek el. svazkem
  - začátek tavení a stabilizace tavicích parametrů 5 min.
  - zonální tavení optimální rychlostí ( $1 \div 3$  mm/min) 70 až 210 min
  - odtavení tyčinek 5 min
  - chlazení vzorků min. 60 min
  - vypnutí obou vývěvy 60 min
  - zavzdušnění, vyjmutí vzorku z pece 10 min

*Poznámka:* Při délce vzorku 400 mm bude doba tavení (jeden průchod zóny) 140 min

**Tabulka 10.1** Technologické požadavky na mechanickou část (posuvy a rotace) a popis funkcí

|                          | I. centrování katody | II příprava vsázky | III. svařování tyčí | IV. Tavba $n = 1$ | V. Tavba $n = 2, 3, \dots$ | VI. ukončení tavby |
|--------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-------------------|----------------------------|--------------------|
| Strojní pohyb horní tyče | ↑↓                   | ↑↓                 | ↑↓                  | ↑↓                | ↑↓                         | ↑↓                 |
| Strojní pohyb dolní tyče | ↑↓                   | ↑↓                 | ↑↓                  |                   |                            |                    |
| Souběžný rychloposuv     |                      | ↑↓                 | ↑↓                  |                   | ↑↓                         |                    |
| Souběžný pohyb obou tyčí |                      |                    |                     | ↑↓                | ↑↓                         |                    |
| Rotace horní tyče        | ↺                    | ↺                  | ↺                   | ↺                 | ↺                          |                    |
| Vakuum                   |                      |                    | ANO                 | ANO               | ANO                        | ANO                |

Mechanický systém musí splňovat následující funkce – viz tabulka 10.1:

Dolní tyč – samostatný vertikální pohyb nebo spřažení s horní tyčí,

Horní tyč – samostatný vertikální pohyb nebo spřažení s dolní tyčí,

Horní tyč – samostatný rotační pohyb v průběhu tavení,

Obě tyče v režimu spřaženém – pomalý posuv i rychloposuv,

Rychloposuv – jediná nastavená rychlost,

Pomalý posuv – rychlost volitelná 0.5 až 10 mm/min,

Indikátor polohy tyče v peci – nutný pro zjištění okamžité pozice při tavení.

### **Elektronová zonální pec DI EPV 6000** (Výrobce Delong Instruments, a.s. ,Brno)

Na RMTVC je nově nainstalováno zařízení pro elektronové zonální tavení metodou visuté zóny (floating zone), umožňující růst a rafinaci monokrystalů vysokotavitelných kovů – W, Mo, Ta, Nb, V, Zr, Ti, Re a dalších neželezných kovů.

#### **Technické parametry elektronové pece:**

- vertikální bezkelímkové uspořádání zonálního tavení,
- elektronový ohřev,
- max. teplota  $\approx 3500$  °C,
- vysoké vakuum  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa,
- max. délka přetavené části vzorku 400 mm,
- max. průměr vzorku 14 mm.

#### **Aplikace:**

- Orientované monokrystalické zárodky a chemické standardy vysokotavitelných kovů.
- Monokrystalů W a Mo – světelná technika, termoelektrické měniče, materiály termočlánků, emitéry ve vakuové technice a detektorech atomových svazků, elektrody v rtuťových obloukových lampách, spirály elektrovakuových přístrojů, přírůdky proudu u výbojek, targety pro polovodičovou techniku.
- Monokrystalů Ta – fólie pro subminiaturní kondenzátory.
- Monokrystalů Nb – supravodiče.

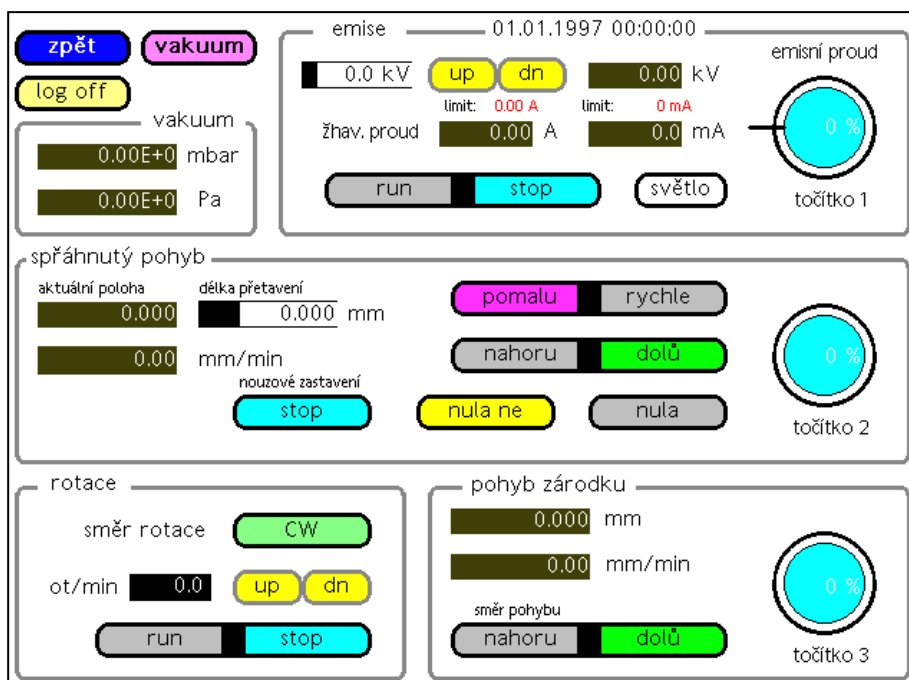
#### **Funkce zařízení:**

Funkce celého zařízení je řízena dvěma řídicími moduly fy Red Lion Controls. Ve skříní elektroniky je umístěn modulární kontrolér MCSTRSX s moduly analogových a binárních vstupů/výstupů. Master modul rovněž komunikuje po lince RS485 (ASCII protokol Pfeiffer) s turbovývěvou Pfeiffer a

po lince Ethernet protokolem Modbus TCP/IP s operátorským panelem G308A. Ten zajišťuje styk s obsluhou a dále komunikuje po RS232 (ASCII protokol Faulhaber) se čtyřmi kontroléry pohonů MCBL fy Faulhaber a rovněž po RS485 se třemi ovládacími točítky. G308 dále zajišťuje požadované funkce zařízení, realizuje ukládání vybraných hodnot do logu na kartě Compact Flash a na web server pro vzdálené ovládání a diagnostiku.

### Operátorské rozhraní

Operátorský panel s dotykovou obrazovkou slouží k veškerému ovládání zařízení. Úvodní obrazovka nabízí volby PROVOZ a SYSTEM – viz obr. 10.6.



**Obr. 10.6** Obrazovka v režimu PROVOZ

### Nastavení polohy:

Obrazovka „Nastavení polohy“ umožňuje ovládat pohony tak, aby bylo možno ustavit zárodek i vzorek do požadované polohy. Aby bylo možno provést obnovu polohy po zapnutí napájení, je třeba, aby vypnutí zařízení bylo provedeno až za 8 minut po posledním pohybu s motory. V opačném případě se údaj o poloze vymaže a po novém zapnutí hlavního vypínače je pak nezbytné provést proceduru recalibrace polohy zárodku.

#### Definice výchozí polohy:

Pořadí úkonů souvisejících s upnutím zárodku a přetavované tyče mají předepsaný řád. Na operátorském panelu zvolíme „Nastavení polohy“.

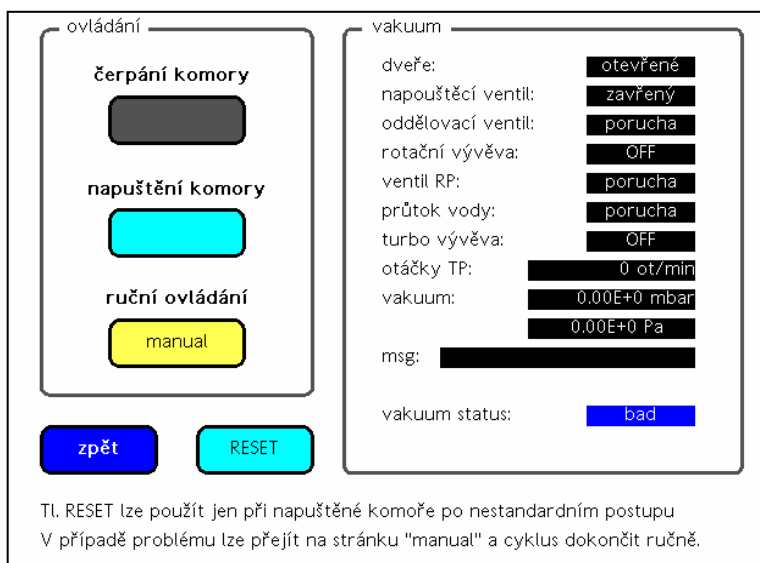
1. Zadáme čistou délku zárodku (nad sklíčidlem) a vezmeme v úvahu vypočítané mezní rozměry horní tyče a odpovídající délky přetavení.
2. Orientačně zkontrolujeme, zda údaj o poloze v okně „pohyb zárodku“ odpovídá přibližně vzdálenosti hrany stínícího krytu od značky. Pokud ne, je třeba provést Rekalibraci polohy.
3. Upneme do horního sklíčidla tyč k přetavení a spřáhnutým pohybem nastavíme její konec do osy okna fokuzátoru.
4. Upneme do spodního sklíčidla zárodek a pojedeme pohonem zárodku nahoru téměř na dotek s horní tyčí. Poloha zárodku by měla být ve vypočítaném rozmezí.
5. Zadáme délku přetavení – musí být menší než údaj max. délka přetavení!

#### Volba „vakuum“:

Procedura vyčerpání komory a posléze jejího zavzdušnění se provádí automaticky z obrazovky „Vakuum“. Proces lze rovněž ovládat manuálně po zmáčknutí tlačítka „Manual“. V obou případech je postup stejný, přičemž při manuálním ovládání je nutno dodržet posloupnost jednotlivých kroků! – viz tab. 10.2.

**Tabulka 10.2** Postup při manuálním ovládání vakuového systému elektronové pece

| krok | vyčerpání komory                                                  | zavzdušnění komory                                       |
|------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1    | zavřít dveře komory                                               | zavřít oddělovací ventil TP                              |
| 2    | přepnout „napouštěcí ventil“ do OFF                               | vypnout TP                                               |
| 3    | pustit vodu                                                       | vypnout RP                                               |
| 4    | otevřít oddělovací ventil TP                                      | přepnout „napouštěcí ventil“ do ON                       |
| 5    | spustit RP                                                        | cca při 18000 ot. TP se automaticky zapne zavzdušnění TP |
| 6    | až bude tlak lepší jak 5,00E-2 mbar spustit TP                    | až bude tlak 1,20E+3 mbar – zastavit vodu                |
| 7    | až budou otáčky TP > 37000 a tlak lepší jak 5,00E-5 mbar = hotovo | hotovo – lze otevřít komoru                              |



**Obr. 10.7** Obrazovka automatického ovládání režimu „Vakuový systém“

#### Postup nastavení emisního proudu:

Zapneme napájení zdroje žhavicího proudu (HC) a dále zdroj vysokého napětí (HE). Výkonové připojení zdroje nastane po stisknutí zeleného tlačítka „POWER“ na levé straně panelu do polohy „I“, které je indikováno prosvětlením. Povolení generování vysokého napětí umožní stisknutí tlačítka „HV ON/OFF“, které se rozsvítí červeně. Další činnost zdroje VN je pak řízena pomocí ovládacího panelu řídicí elektroniky. Aktuální hodnoty vysokého napětí a emisního proudu je možno odečítat na displejích předního panelu. Na předním panelu zdroje HE je třeba mít přepínač „program“ v poloze „ext“. Předpokladem spuštění emise tlačítkem „run“ je dosažení vakua lepšího jak 5,00E-5 a fakt, že není zmáčknuté tlačítko „světlo“.

Hodnotu záporného katodového napětí lze navolit předem, nebo ji nastavit až po zmáčknutí tlačítka „run“. Nyní povolíme točítka 1 (viz obr. 10.6) zmáčknutím tlačítka „točítka 1“ (svítí zeleně) a jeho otáčením nastavujeme emisní proud, indikovaný v mA. Odstavení emise se provede nastavením nuly na točítka 1 a zmáčknutím tlačítka „stop“. Během emise je blokováno tlačítko „světlo“.

Točítka mají paměť nastavené hodnoty. Pokud chceme, aby se nastavení hodnoty točítkem nechtěně nezměnilo, zmáčkne tl. „točítka“ (bude svítit červeně). Pokud nyní s točítkem otočíme, nic se nezmění (kromě indikace nastavení točítka v % rozsahu). Po opětovném zmáčknutí tl. „točítka“ (svítí zeleně) se vrátí jeho nastavení na původní hodnotu.

#### Ovládání pohybu:

Ovládání správného pohybu se ovládá točítkem 2 (viz obr. 10.6). Rychlost pohybu je úměrná natočení točítka, které je indikováno v % z rozsahu. Obsluze se doporučuje sledovat údaj o poloze a v případě selhání pohyb zastavit ručně – tlačítkem „stop“ nouzového zastavení. Ovládání pohybu zároveň se provádí stejným způsobem jako při nastavování. Je vždy třeba zkontrolovat a případně nastavit směr pohybu.

### Poznámky k souřadné soustavě poloh:

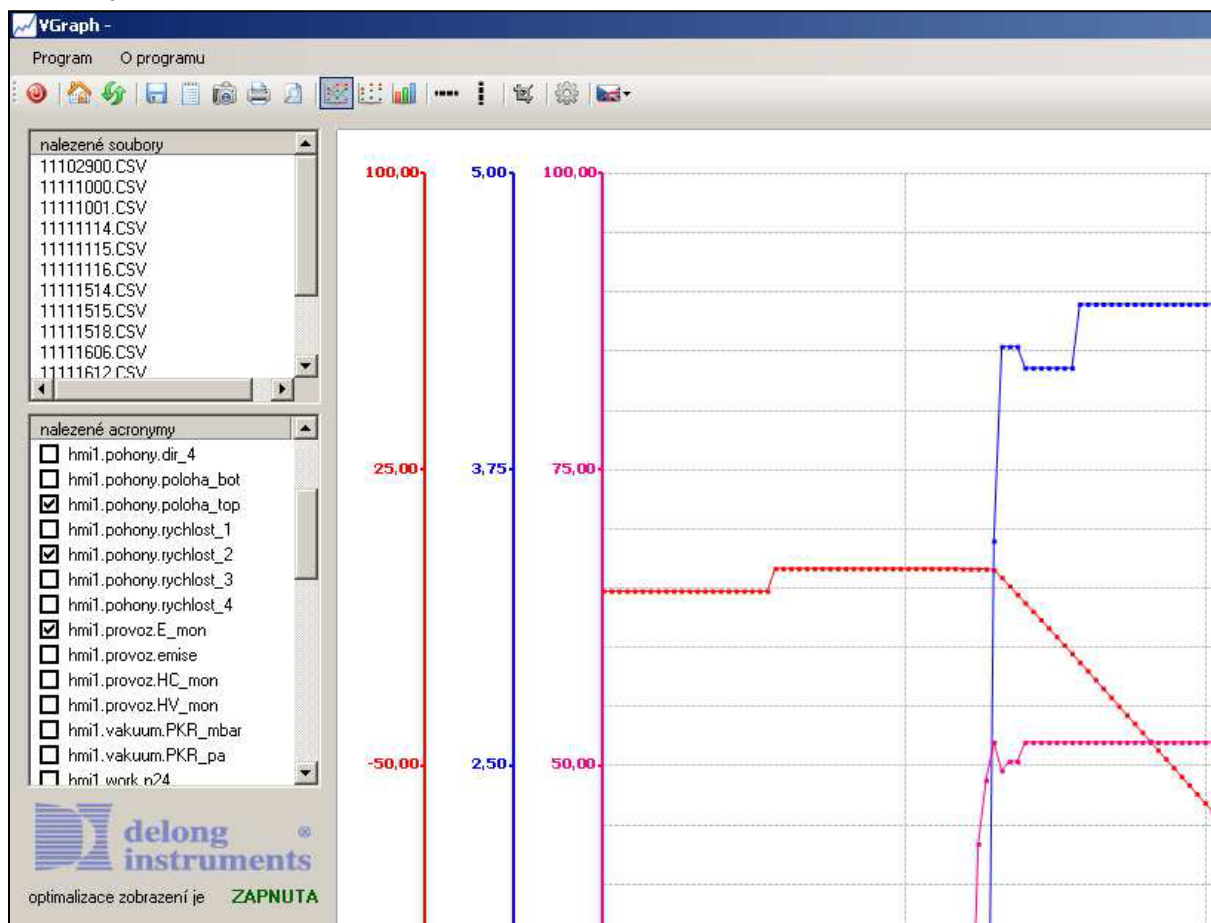
Polohový systém nemá z technických důvodů žádný pevný bod, který by bylo možno snímat a využívat pro recalibraci souřadné soustavy. Polohový systém využívá dvou souřadných soustav – relativní a absolutní s následujícími předpoklady:

- Soustava pohybu zárodku má nulu v maximu horní polohy (značka).
- Za maximum dolní polohy je nastaven údaj: - 195 mm.
- Soustava spřáhnutého pohybu má nulu rovněž v maximu horní polohy.
- Maximum dolní polohy spřáhnutého pohybu je: - 350 mm.

Uvedené hodnoty jsou uloženy v systémovém nastavení a neměly by se měnit. Hlídaní nepřekročení uvedených limitů provádí operátorský panel v hlavní programové smyčce s cyklem 100 ms. Pokud dojedeme na dolní nebo horní limit aktuální polohy, pohyb se zastaví a údaj se podbarví červeně. Stejným směrem již nelze pohyb spustit. V případě závady lze pohyb zastavit ručně – tlačítkem „stop“ nouzového zastavení.

### Vypnutí celého zařízení:

V úvodní nabídce je tlačítko „vypnutí“. Po jeho zmáčknutí se zobrazí nápis který zobrazuje čas, kdy je třeba počkat, než bude možné zařízení vypnout. Po jeho vypršení (8 minut) se napíše na displeji zpráva. Smyslem tohoto opatření je fakt, že retentivní proměnné systému, zahrnující i údaje o aktuální poloze, se ukládají do flash paměti po 6 minutách klidu. Pokud by se zařízení vypnulo dříve, údaje by se ztratily.



**Obr. 10.8** Vgraph – ukázka části histogramu procesu elektronového tavení

Pro zjištění případných poruch a záznam celého procesu se průběžně ukládají informace do PC. Název souboru logu se generuje automaticky z data a času a pro log delší než 1 h má tvar: YYMMDDhh.csv (YY = rok, MM = měsíc, DD = den, hh = hodina). Pokud log zastavíme a znovu spustíme během 1 hodiny, data se budou ukládat do stejného souboru.

N PC spustíme aplikaci Vgraph a v menu „program“ zvolíme „otevřít adresář“. Vybereme adresář, kam si logy ukládáme – zvolený adresář zůstane vybrán i při dalším spuštění aplikace Vgraph. V okně

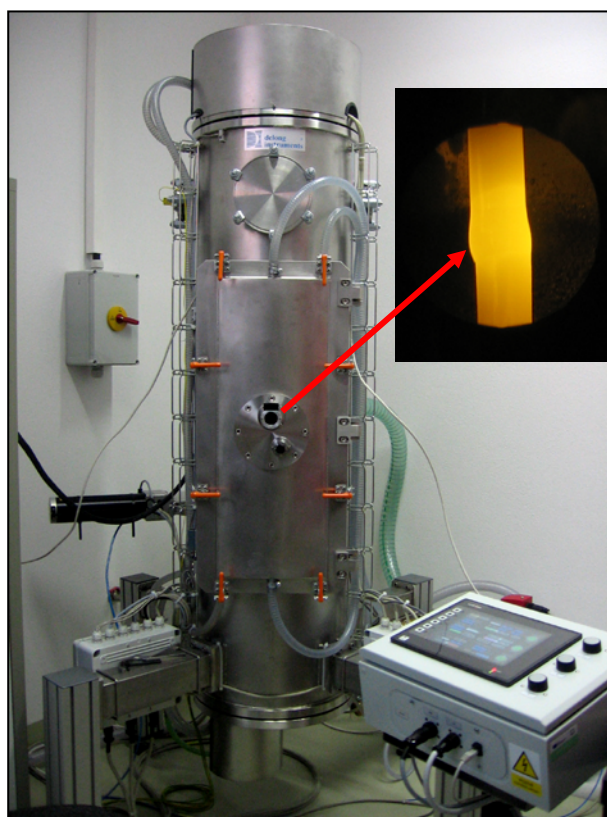
„nalezené soubory“ vybereme log a v okně „nalezené akronymy“ vybereme proměnné, které chceme zobrazit v grafu.

#### Použité zabezpečení:

Z hlediska bezpečnosti provozu celého zařízení jsou nejvážnější stavy hlídány „hardwarově“. Je to např. blokování zdroje vysokého napětí, jsou-li otevřeny dveře komory. Operátorský panel hlídá programově následující stavy:

| i  | Stav:                                | Opatření:                       |
|----|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1  | Vakuum horší jak 5,00E-2             | Nelze spustit TP                |
| 2  | Vakuum horší jak 5,00E-4             | Nelze spustit žhavení katody    |
| 3  | Vakuum horší jak 5,00E-5             | Nelze spustit zdroj VN          |
| 4  | Není průtok vody (čerpání)           | Nelze spustit čerpání           |
| 5  | Není průtok vody (provoz)            | Houkačka                        |
| 6  | Dosažení délky přetavení             | Zastavení pohonu (motor 2)      |
| 7  | Dosažení začátku (nuly)              | Zastavení pohonu (motor 2)      |
| 8  | Dosažení absolutních mezí            | Zastavení pohybu                |
| 9  | Otevřeny dveře komory                | Nelze spustit čerpání           |
| 10 | Vypnutý stykač napájení TP (230 VAC) | Nelze spustit TP                |
| 11 | Zadrhnutí pohybu (napnutí lanka)     | Zastaví motor 1 nebo 2          |
| 12 | Zastavení pohybu na dorazu           | Stejným směrem nelze pokračovat |

Na obr. 10. 9 je snímek elektronové pece a pohled na roztavený kov přes průzor.

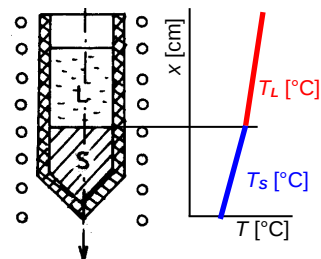


**Obr. 10. 9** Fotografie elektronové pece a pohled na roztavený kov přes průzor

### 10.3 Proces směrové krystalizace – Bridgmanova metoda

Bridgmanova metoda je jednou z nejjednodušších, a proto také nejužívanějších způsobů přípravy krystalů. Existuje v horizontálním či vertikálním uspořádání. Na obr. 10.10 je uvedena varianta ve vertikálním uspořádání se zárodkem ve spodní části, známá pod názvem Bridgmanova - Stockbargerova metoda. Ampule (kelímek) se vsázkou a zárodkem ve spodní části je umístěna v teplotním poli pece. Při pomalém průchodu kelímku s roztaveným kovem strmým teplotním gradientem, dochází k postupné směrové krystalizaci taveniny a tím k růstu krystalu. Používají se tři základní typy uspořádání:

- Kelímek se pohybuje ve stacionární peci z oblasti teplot nutných k natavení kovu do oblasti teplot krystalizace kovu.
- Pohyblivá pec se přemísťuje přes pevně uchycený kelímek (lodičku), což je vhodné zejména pro práci ve vakuu.



Obr. 10.10 Princip Bridgman - Stockbargerovy metody

Na RMTVC je instalováno zařízení pro usměrněné tuhnutí kovů a slitin (dodavatel firma Linn, Německo). Zařízení umožňuje řízenou změnu teplotního pole v peci vyvolat odpovídající změnu teplotního gradientu na fázovém rozhraní s následným usměrněným růstem krystalů kovů a slitin do teploty tavení 1850 °C ve vakuu nebo ochranné atmosféře (Ar, N<sub>2</sub>).

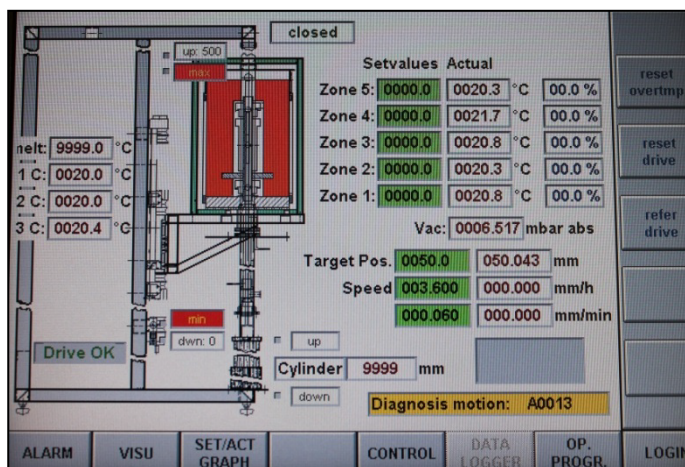
#### Technické parametry zařízení:

- odporový ohřev,
- max. teplota tavení 1850 °C,
- vakuum/Ar/N<sub>2</sub>,
- max. délka krystalu 300 mm,
- rychlost posuvu 3,6 - 360 mm/h,
- vertikální uspořádání pece,
- volba teplotního profilu uvnitř pece.

#### Aplikace:

- příprava krystalů;
- směrová krystalizace intermetalických slitin na bázi Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti, Ni-slitin, Ti-slitin a dalších slitin a kovů;
- možnost rychlého přesunu do intenzivně chlazené zóny - kalení vzorků;
- kalení vzorků do tekutého kovu.

Celý proces je řízen programově na PC nebo na centrální jednotce pece. Pec má celkem 5 topných zón, každá z nich je ohřívána samostatně. Každá zóna má měřící a regulační termočlánek. Další W-Re termočlánek umístěný vertikálně (paralelně s pecí) umožňuje měřit teplotní profil pece a stanovit teplotní gradienty.



Obr. 10.11 Fotografie z monitoru multifunkční jednotky SE604 znázorňující řazení topných zón od 5 po 1 směrem shora dolů