

ROČNÍK/VOL. LXVI
ROK/YEAR 2013

5



Hutnické listy

METALLURGICAL
JOURNAL

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

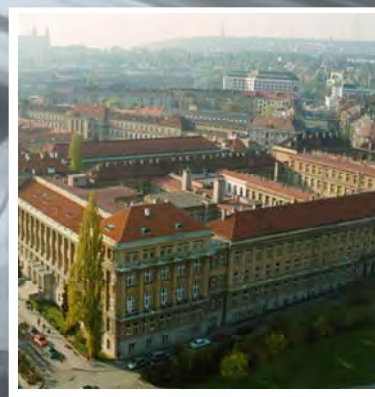
WWW.HUTNICKELISTY.CZ
ISSN 0018-8069



Univerzita obrany v Brně



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE



Konference a veletrhy 2013 – 2014

Termín	Místo	Název	Bližší informace
4. - 6.11.2013	Pittsburgh USA	Met Coke 2013	www.metcokeworldsummit.com
5.-7.11.2013	Cleveland USA	Steel Mill Combustion and Thermal Systems	www.aist.org/conf/13_thermal.htm
5.-7.11.2013	Rosario Argentina	19 th IAS Steel Conference 2013	siderurgia.org.ar/conf13/
5.-8.11.2013	Stuttgart Německo	11 th Belchexpo Schweisstec	www.blechexpo-messe.de/blechexpo/
11.-12.11.2013	Chicago USA	CRU North American Steel 2013	www.crugroup.com/events/nasteel2013/
12.-15.11.2013	Jönköping Švédsko	ELMIA SUBCONTRACTOR	www.elmia.se
22.11.-1.12. 2013	Tokyo Japonsko	43 rd Tokyo Motor Show 2013	www.tokyo-motorshow.com
28.11.2013	Düsseldorf Německo	Stahltag 2013	www.stahl-online.de/Deutsch/Stahltage/
9.-11.12.2013	Dubaj SAE	17 th Middle East Iron and Steel	www.metalbulletin.com/EventDetails/0/5956/17th-Middle-East-Iron-and-Steel.html?LS=%%steelonthenet%%
9.-13.12.2013	Raigarh Indie	AIST International Steel Academy	www.aist.org/isa/
28.1.2014	Cancun Mexiko	19 th Mexican Steel Forum	
3.-7.2.2014	Birmingham Alabama, USA	Modern Electric Furnace Steelmaking	www.aist.org/calendar/calendar_view.asp?editid1=1662
24.-27.2.2014	Fort Worth Texas, USA	Rod & Bar Rolling	www.aist.org/calendar/calendar_view.asp?editid1=1663
11.-15.3.2014	Düsseldorf Německo	Metav	www.metav.de
23.-26.3.2014	Monterrey Mexiko	CONAC 2014 - 6 th International Steel Industry Exhibition and Conference	conac.aistmexico.org.mx/
29. 6.-4.7.2014	Berlín Německo	21 st International Forging Congress	www.ifc2014.org
29.9.-3.10.2014	Japonsko	19 th International Forgemasters Meeting	www.ifm2014.com
5.-8.5.2014	Indianapolis USA	Iron & Steel Technology Conference and Exposition	www.aist.org/14_aistech/14_aistech.htm

Vydavatel

OCELOT s.r.o.
Pohraniční 693/31
706 02 Ostrava-Vítkovice
IČO 49245848, DIČ CZ49245848
Registrace v obchodním rejstříku Krajského
soudu v Ostravě, oddíl C, vložka 30879

Redakce, kontaktní adresa

OCELOT s.r.o.
Redakce časopisu Hutnické listy
areál VŠB – TU Ostrava, A 534
17. listopadu 15/2127
708 33 Ostrava-Poruba
www.hutnickelisty.cz
www.metallurgicaljournal.eu

Vedoucí redaktor

Ing. Jan Počta, CSc.
☎ 596995156
e-mail: redakce@hutnickelisty.cz
j.pocta@seznam.cz

Redaktorka

Jaroslava Pindorová
e-mail: jaroslava.pindorova@seznam.cz

Redakční rada

Předseda:
Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.,
VŠB-TU Ostrava
Členové:
Ing. Michal Baštinský, EVRAZ VÍTKOVICE
STEEL, a.s.
Ing. Karol Hala, U.S. Steel Košice, s.r.o.
Prof. dr. hab. inž. Leszek Blacha,
Politechnika Śląska
Prof. dr. hab. inž. Henryk Dyja, Politechnika
Częstochowska
Prof. Ing. Vojtěch Hrubý, CSc. Univerzita
obraný
Ing. Henryk Huczala, TRINECKÉ
ŽELEZÁRNY, a.s.
Prof. Ing. František Kavička, CSc., VUT
v Brně
Ing. Ludvík Martínek, Ph.D., ŽDAS, a.s.
Prof. Ing. Karel Matocha, CSc.,
MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ
VÝZKUM s.r.o.
Ing. Radim Pachlopník, ArcelorMittal
Ostrava, a.s.
Prof. Ing. Ludovít Pališák, CSc., ŽP VVC
s.r.o.
Ing. Jiří Petržela, Ph.D., VÍTKOVICE
HEAVY MACHINERY, a.s.
Ing. Jaroslav Pindor, Ph.D., MATERIÁLOVÝ
A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o.
Ing. Vladimír Toman, Hutnictví železa, a.s.
Prof. Ing. Karel Tomášek, CSc., TU
v Košiciach

Grafika záhlaví a podkladu na titulní straně

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

Tisk

T-print s.r.o., Průmyslová 1003, 739 65
Třinec

Registrační číslo

MK ČR E 18087

Mezinárodní standardní číslo

ISSN 0018-8069

O b s a h

výroba oceli

Ing. Miroslav Dostál, Ing. Zdeněk Šáňa **3**
Rafinace oceli na vakuové stanici s chemickým přihřevem

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc., Ing. Bedřich Smetana, Ph.D., prof. Ing. Karel
Stránský, DrSc., prof. Ing. Věra Dobrovská, CSc., prof. Ing. František Kavička,
CSc., Ing. Hana Francová, PhD., prof. Ing. Karel Michalek, CSc., Ing. Milos Masarik **8**
**Analýza atypického průvalu při radiálním plynulém liti bramy v pásmu rovnání
III. Experimentální výzkum příčin průvalu**

materiálové inženýrství

doc. Ing. Pavel Novák, Ph.D., Bc. Pavel Salvetr, Matyáš Peterka, Anna Knaislová, **14**
prof. Ing. Dalibor Vojtěch
Vývoj porézních kovových biomateriálů

neželezné kovy a slitiny

prof. Dr. Ing. Dalibor Vojtěch, Ing. Jiří Kubásek, Ing. Iva Pospíšilová, Ing. Jaroslav **19**
Čapek
Vývoj slitin neželezných kovů pro odbouratelné implantáty

ekologie, recyklace, druhotné zpracování materiálu

prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc. **26**

Perspektivy recyklace kovových a kovonosných odpadů

doc. Ing. Karel Klouda, CSc., MUDr. Stanislav Brádka, Ph.D., Ing. Jiří Cejpek, Ing. **33**
Karel Lach, Ph.D., Ing. Petr Otáhal, Ing. Markéta Weisheitelová, Ing. Věra
Šotkovská

Množství a distribuční rozložení nano a mikroaerosolových částic ve vybraných provozech ocelárny

Ing. Milena Voděrová, doc. Ing. Pavel Novák, Ph.D., prof. Dr. Ing. Dalibor Vojtěch **40**
**Výroba rychle ztuhlých hliníkových slitin se zvýšenou tepelnou stabilitou
z druhotných surovin**

povrchová úprava

Ing. David Kusmíček, Ph.D., Ing. Ondřej Klanica, Ing. David Dobrocký **44**
Změny parametrů drsnosti povrchu oceli ČSN 41 5340 (41CrAlMo7)

po plazmové nitridaci

Ing. Jiří Sukáč, doc. Ing. Miroslav Pospíchal, CSc., Ing. Tereza Mrázková, Ing. **50**
David Beran

Vliv tepelného zpracování na vlastnosti plazmově nitridované oceli

Ing. Tereza Mrázková, prof. Ing. Vladimír Horák, CSc., prof. Ing. Vojtěch Hrubý, CSc. **55**
Vybrané aspekty plazmové nitridace válcových dutin

zkušebnictví, měřictví, laboratorní metody

prof. Ing. Jiří Bilík, CSc., Ing. Simona Jursová, Ph.D., Ing. Pavlína Pustějovská, **60**
Ph.D., Ing. Jaroslav Frantík

Zařízení a cíle vysokoteplotního testování hutnických surovin v prostředí technologických plynů

prof. Ing. Karel Stránský, DrSc., doc. Ing. Antonín Rek, CSc., prof. Ing. Jana **66**
Dobrovská, CSc., prof. Ing. Věra Dobrovská, CSc., prof. Ing. František Kavička,
CSc., Ing. Bohumil Sekanina, CSc.

Metoda měření chemické mikroheterogenity uhlíku v plynule litéch ocelových blocích

strojírenské dohotovení hutních výrobků

prof. Ing. Vojtěch Hrubý, CSc., Ing. Tomáš Binar, Ph.D., Ing. Oldřich Těšík, CSc., **74**
Ing. Milan Lauber

Dočasné opravy pancířů bojových vozidel

hutní výroba v ČR a SR **79**

z hospodářské činnosti podniků **81**

ze života škol **83**

historie hutnictví **86**

nová literatura **95**

hutnictví ve světě **99**

Hlavní články v časopisu jsou uváděny v českém, slovenském nebo anglickém jazyce.

Časopis vychází 6x ročně. Cena jednotlivého čísla 200,- Kč. K ceně se připočítává DPH. Roční předplatné základní 1190,- Kč, studentské 20 % sleva proti potvrzení o studiu. Předplatné se zvyšuje o poštovné vycházející z dodávek každému odběrateli. Předplatné se automaticky prodlužuje na další období, pokud je odběratel jeden měsíc před uplynutím abonentního období písemně nezruší. Objednávky na předplatné přijímá redakce. Informace o podmínkách publikace, inzerce a reklamy podává redakce.

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

© OCELOT s.r.o., 2013
ISSN 0018-8069

Časopis zařazen Radou vlády ČR pro výzkum a vývoj do seznamu recenzovaných neimpektovaných periodik vydávaných v ČR.

Hlavní články jsou evidovány v mezinárodní databázi METADEX a ILLUSTRATA TECHNOLOGY, obě spravované firmou ProQuest, USA.

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

C o n t e n t

Steel Making

- Dostál, M. – Šáňa, Z.* **Steel Refining in a Vacuum Unit with Chemical Boosting** 3
Dobrovská, J. - Smetana, B. - Stránský, K. - Dobrovská, V. - Kavička, F. - Francová, H. - Michalek, K. - Masarik, M. **Analysis of Atypical Breakout During Radial Continuous Casting of Slab in the Straightening Zone** 8
III. Experimental Research on the Causes of the Breakout

Material Engineering

- Novák, P. - Salvetr, P. - Peterka, M. - Knaislová, A. – Vojtěch, D.* **Development of Porous Metallic Biomaterials** 14

Non-ferrous Metals and Alloys

- Vojtěch, D. - Kubásek, J. - Pospíšilová, I. – Čapek, J.* **Development of Non-ferrous Alloys for Biodegradable Implants** 19

Environmental Protection, Recycling, Secondary Material Processing

- Havlík, T.* **Perspectives of Recycling of Metal Bearing Wastes** 26
Klouta, K. - Brádka, S. - Cejpek, J. - Lach, K. - Otáhal, P. - Weisheitelová, M. – Šotkovská, V. **The Amount and Distribution of Nano and Micro Aerosol Particles in Selected Locations of the Steelworks** 33
Voděrová, M. - Novák, P. – Vojtěch, D. **Production of Rapidly Solidified Thermally Stable Aluminium Alloys from Secondary Raw Materials** 40

Surface Treatment

- Kusmič, D. - Klanica, O. – Dobrocký, D.* **Changes of Parametres of Surface Roughness of the Steel CSN 41 5340 (41CrAlMo7) after Plasma Nitriding Process** 44
Sukáč, J. - Pospíchal, M. - Mrázková, T. – Beran, D. **Effect of Heat Treatment on Properties of the Plasma Nitrided Steel** 50
Mrázková, T. - Horák, V. - Hrubý, V. **Selected Aspects of Plasma Nitriding of Cylindrical Cavities** 55

Testing, Measurement, Laboratory Methods

- Bilík, J. - Jursová, S. - Pustějovská, P. – Frantík, J.* **Apparatus and Objectives of High-temperature Testing of Metallurgical Raw Materials in Environment of Technological Gases** 60
Stránský, K. - Rek, A. - Dobrovská, J. - Dobrovská, V. - Kavička, F. - Sekanina, B. **Method for Measurement of Chemical Micro-Heterogeneity of Carbon in Continuously Cast Blocks** 66

Machinery Finishing and Utilization of Metallurgical Products

- Hrubý, V. - Binar, T. - Těšík, O. – Lauber, M.* **Temporary Repairs of Combat Vehicle Armours** 74

Dodavatelé příspěvků ve všeobecné části:

- Hutnictví železa, a.s.
- Dopisovatelé
- Redakce

výroba oceli

Rafinace oceli na vakuové stanici s chemickým přihřevem

Steel Refining in a Vacuum Unit with Chemical Boosting

Ing. Miroslav Dostál¹, Ing. Zdeněk Šáňa²

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

²EVRAZ VÍTKOVICE STEEL, a.s., Štramberská 2871/47, 703 00 Ostrava-Hulváky, Česká republika

V předložené práci je představen integrovaný systém sekundární metalurgie (ISSM), který je provozován ve společnosti EVRAZ VÍTKOVICE STEEL a.s., Ostrava. Jedná se o vakuovou stanici kesonového typu umožňující chemický přihřev, oduhličení, odsíření, chemickou homogenizaci a úpravu chemického složení tekuté oceli současně ve dvou pánvích. V experimentální části práce byly sledovány a hodnoceny metodou statistické analýzy parametry, které mají podstatný vliv na konečný obsah vodíku po vakuování oceli na výše uvedeném zařízení. Ze sledovaných parametrů se jako významné ukázaly doba vakuování, obsah síry v rafinované oceli a rozdíl mezi počáteční a konečnou teplotou oceli na ISSM.

Klíčová slova: vakuová rafinace oceli, pánev s chemickým přihřevem, snižování obsahu vodíku v oceli

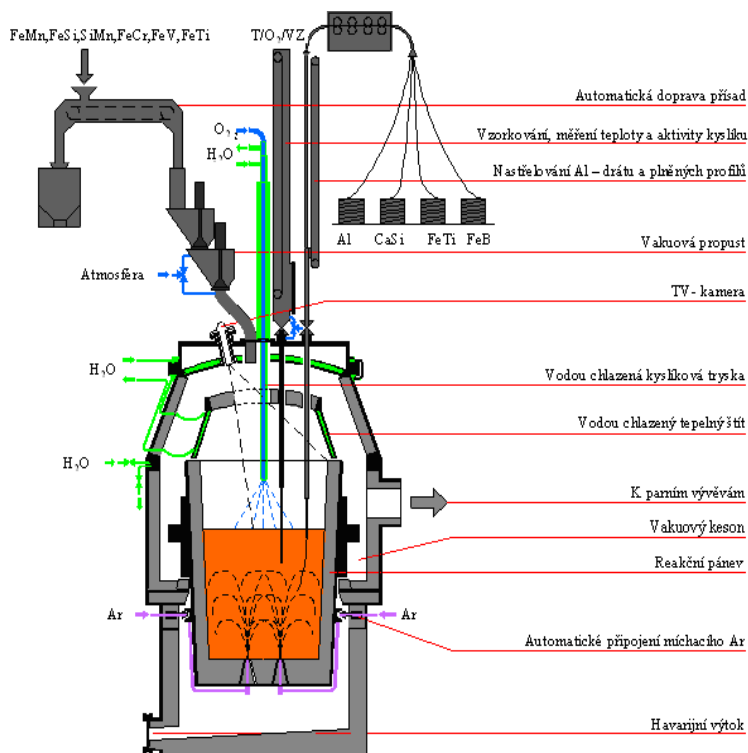
The paper describes an Integrated system of secondary metallurgy (ISSM), which is exploited at the company EVRAZ VÍTKOVICE STEEL a.s., Ostrava. The system consists of a caisson-type vacuum unit enabling chemical boosting, decarburisation, desulphurisation, chemical homogenisation and modification of liquid steel chemical composition simultaneously in two ladles. The experimental part was focused on observation and evaluation by statistical analysis of the parameters, which influence substantially the final hydrogen content after vacuum treatment of steel in this equipment. The most important of the monitored parameters appeared to be the time of vacuum treatment, sulphur content in the refined steel and difference between initial and final temperature of steel in the ISSM.

Keywords: vacuum refining of steel, ladle with chemical boosting, reduction of hydrogen content in steel

Ve společnosti EVRAZ VÍTKOVICE STEEL bylo v roce 2007 uvedeno do provozu zařízení ISSM (Integrovaný systém sekundární metalurgie). Zařízení umožňuje chemický přihřev, vakuové odplynění, oduhličení, odsíření, teplotní a chemickou homogenizaci a úpravu chemického složení tekuté oceli a to současně ve dvou pánvích.

1. Zařízení ISSM

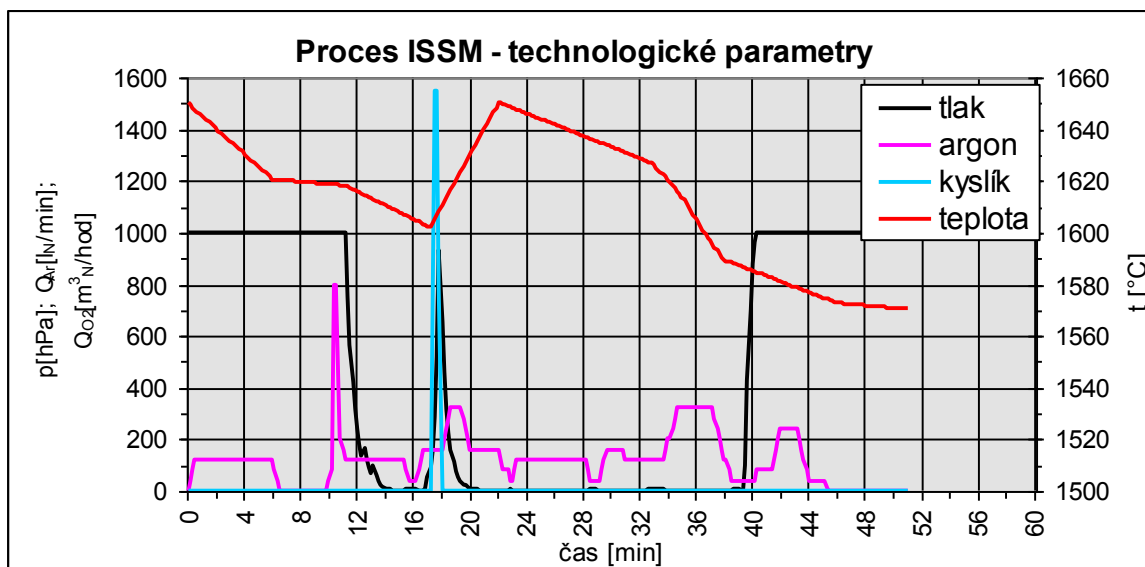
Základ Integrovaného systému sekundární metalurgie (ISSM) tvoří keson, ve které je umístěna rafinační pánev s ocelovou taveninou promíchávanou inertním plynem. Schéma zařízení je na obr. 1.



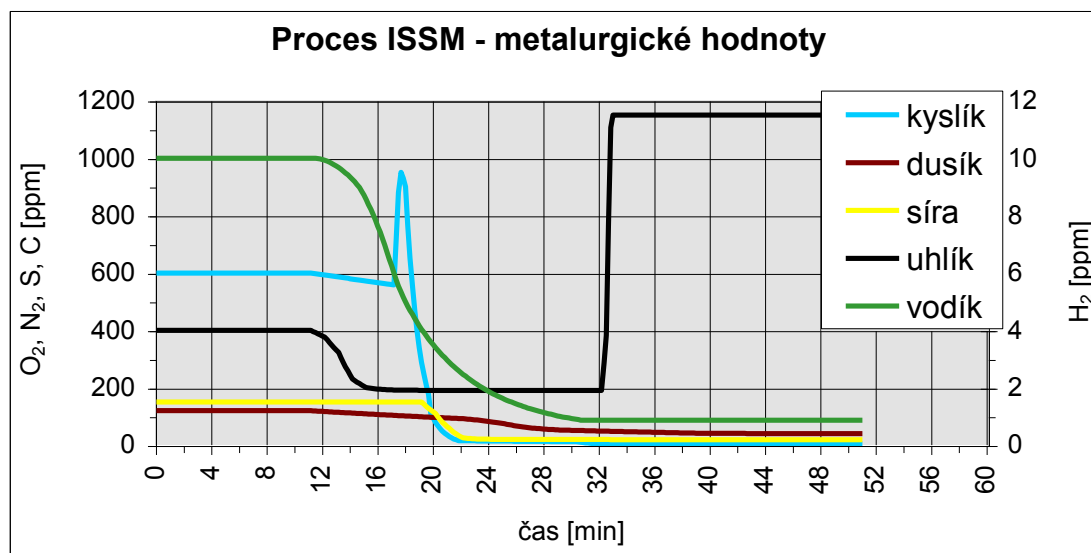
Obr. 1 Schéma technologického zařízení typu ISSM
Fig. 1 Design of the ISSM vacuum unit

Po usazení pánve do kesonu se keson hermeticky uzavře a zahájí se zpracování taveniny. Vývoj technologických parametrů ISSM je patrný z obr. 2. Na následujícím obr.

3 je znázorněn časový průběh metalurgických parametrů ocelové taveniny v průběhu její rafinace.



Obr. 2 Technologické parametry procesu ISSM
Fig. 2 Technological parameters of the ISSM processing



Obr. 3 Metalurgické parametry procesu ISSM

Fig. 3 Metallurgical parameters of the ISSM processing

2. Experimentální část

Ocel vyrobená ve spodem dmýchaném konvertoru OBM se vyznačuje zvýšeným obsahy vodíku. Cílem experimentální práce bylo proto hodnotit vliv měřených

parametrů na konečný obsah vodíku při zpracování oceli na vakuovém zařízení ISSM.

Zkoumaná ocel X70 je určena pro velkopřůměrové svařované roury používané pro dálkové produktovody. Požadované chemické složení oceli je uvedeno v tab. 1.

Tab. 1 Chemické složení oceli X70 (%hmot.)

Tab. 1 Chemical composition of the steel X70 (wt.%)

X 70	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	V	Ti	Al	N	Nb
min											0,020		0,03
max	0,11	1,80	0,40	0,018	0,006	0,30	0,30	0,30	0,08	0,035	0,050	0,010	0,06

K hodnocení parciálních vlivů jednotlivých parametrů na obsah vodíku v oceli byla použita metoda párové lineární regrese. Hodnocené údaje byly získány

z tavebních listů. Proměnné veličiny, jejich maximální, minimální a průměrné hodnoty jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Tabulka proměnných veličin

Tab. 2 Table of variable values

		Minimum	Maximum	Průměr	Jednotka
Regresor	Obsah vodíku	1,2	2	1,58	ppm
Regresant	Doba vakuování	525	1595	937,1	s
	Teplota oceli na počátku zpracování (ISSM)	1589	1624	1605,5	°C
	Teplota oceli na konci zpracování (ISSM)	1557	1576	1564,5	°C
	Rozdíl mezi počáteční a konečnou teplotou oceli (ISSM)	28	55	40,9	°C
	Obsah síry v oceli při odpichu z konvertoru	0,0047	0,012	0,008	%hmot.
	Obsah síry v oceli na konci zpracování (ISSM)	0,0011	0,0038	0,002	%hmot.
	Hmotnost sázených feroslitin	20	214	100	kg
	Rozdíl mezi celkovou dobou zpracování a dobou vakuování na ISSM	16,5	38	23,9	min
Regresor	Obsah síry na ISSM	0,0011	0,0038	0,002	%hmot.
Regresant	Doba vakuování	525	1595	937,1	s

Míra vlivu nezávisle proměnné veličiny (regresant) na obsah vodíku v oceli (regresor) byla hodnocena pomocí:

- korelačního koeficientu (R), charakterizujícího těsnost závislosti
- směrnice přímky, která byla přepočtena na úhel, který přímka svírá s osou x (α), charakterizující strmost závislosti
- testovacího parametru (P), který by měl nabývat hodnoty menší než 0,05

Aby mohli být strmosti závislostí, charakterizující intenzitu působení daného parametru na obsah vodíku

porovnány, byly hodnoty regresantu přepočteny na bezrozměrný tvar v intervalu 0 až 1 podle rovnice

$$\bar{x}_i = \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}$$

kde x_i ... konkrétní hodnota parametru

$\bar{x}_i$... přepočtená hodnota parametru, 1

$x_{\max}, x_{\min}$... maximální a minimální hodnota parametru

Výsledky regresní statistika jsou uvedeny v tab. 3.

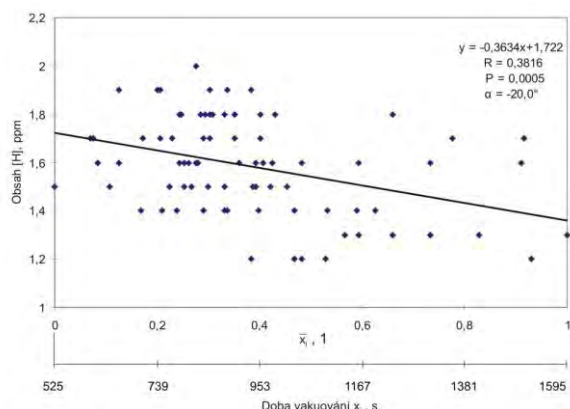
Tab. 3 Parametry vyhodnocených závislostí obsahu vodíku a obsahu síry na jednotlivých proměnných veličinách

Tab. 3 Parameters of evaluated dependencies for hydrogen and sulphur on different variables

Obsah vodíku	R	P	α
Doba vakuování	0,381	0,0005	-20°
Teplota oceli na počátku zpracování (ISSM)	0,204	0,071	-9,8°
Teplota oceli na konci zpracování (ISSM)	0,031	0,791	-1,5°
Rozdíl mezi počáteční a konečnou teplotou oceli (ISSM)	0,2725	0,0172	-13,8°
Obsah síry v oceli při odpichu z konvertoru	0,220	0,050	10,6°
Obsah síry v oceli na konci zpracování (ISSM)	0,3304	0,0031	15,6°
Hmotnost sázených feroslitin	0,216	0,120	9,2°
Rozdíl mezi celkovou dobou zpracování a dobou vakuování na ISSM	0,1466	0,2094	7,4°
Obsah síry na ISSM	R	P	α
Doba vakuování	0,4477	0,00001	-26,8°

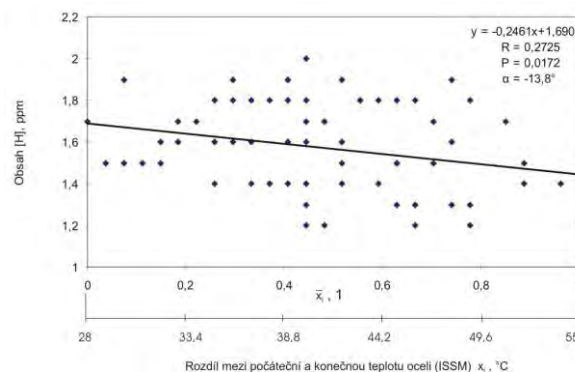
3. Hodnocení výsledků regresní analýzy

Z tab. 3 vyplývá, že konečný obsah vodíku v oceli podle očekávání nejvíce ovlivňuje doba vakuování (obr. 4). Pozitivní vliv má i vyšší počáteční teplota oceli, která urychluje difuzi vodíku v tavenině. Zatímco teplota oceli na konci zpracování na ISSM na obsah vodíku vliv nemá (musí odpovídat předepsané teplotě odlévání na ZPO), rozdíl mezi počáteční a konečnou teplotou oceli na ISSM vykazuje na pokles obsahu vodíku výrazný vliv (obr. 5).



Obr. 4 Závislost obsahu vodíku na době vakua

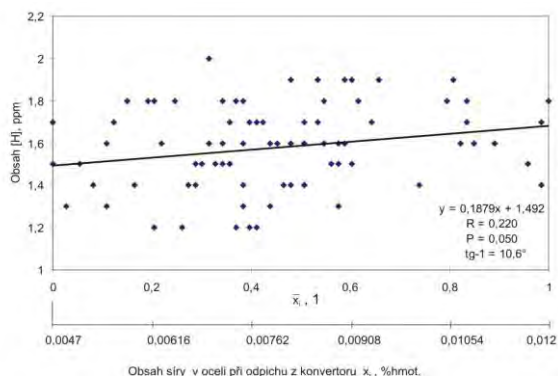
Fig. 4 Dependence of hydrogen content on the time of vacuum treatment



Obr. 5 Závislost obsahu vodíku na rozdílu mezi počáteční a konečnou teplotou oceli na ISSM

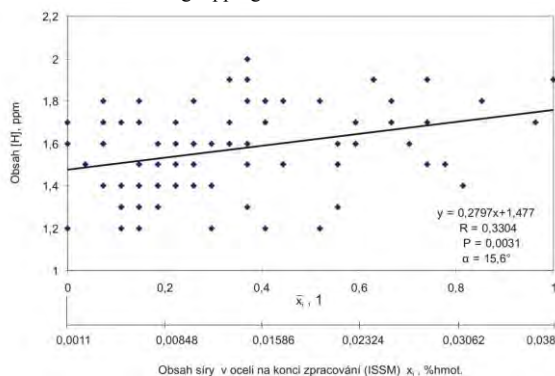
Fig. 5 Dependence of the hydrogen content on the difference between the initial and final temperatures of the steel in the ISSM

Z obrázků 6 a 7 je patrné, že konečný obsah vodíku úzce souvisí s obsahem síry v oceli. To je způsobeno povrchovou aktivitou síry, která zabraňuje přechodu vodíku do plynné fáze. Vyšší strmost i těsnost závislosti na obr. 7 dokazuje, že negativní vliv síry na odplynění je patrný při nízkých obsazích síry na konci vakuování. Na počátku zpracování oceli na ISSM kromě síry ocel obsahuje i povrchově aktivní kyslík, který také odsíření omezuje. Jeho obsah však nebyl sledován.



Obr. 6 Závislost obsahu vodíku na obsahu síry v oceli při odpichu z konvertoru

Fig. 6 Dependence of the hydrogen content on the sulphur content in steel during tapping from the converter

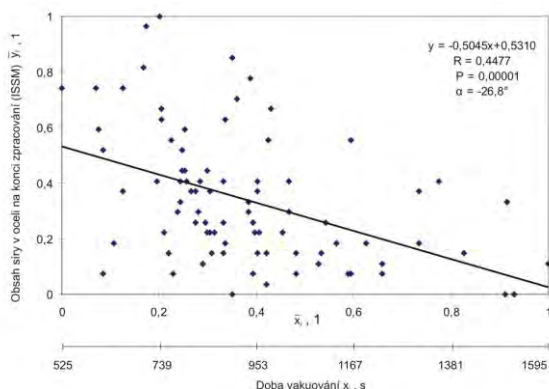


Obr. 7 Závislost obsahu vodíku na obsahu síry na ISSM

Fig. 7 Dependence of the hydrogen content on the sulphur content in the ISSM

Feroslitiny obsahující vlhkost jsou vždy zdrojem vodíku. Hmotnost feroslitin vykazuje na konečný obsah vodíku, vzhledem k intenzivnímu vakuování, poměrně nevýrazný vliv.

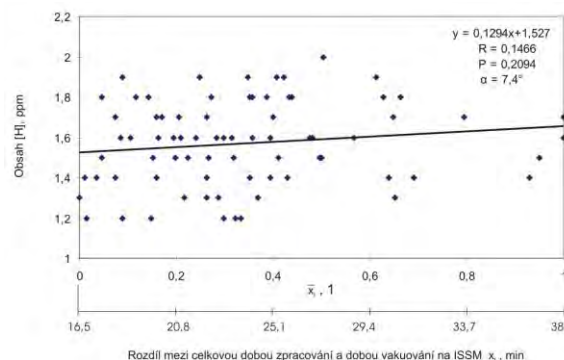
Intenzivní kontakt oceli se struskou v průběhu dmýchání argonu do taveniny ve vakuu způsobuje i hluboké odsíření, což je patrné z obr. 8.



Obr. 8 Závislost obsahu síry na době vakua

Fig. 8 Dependence of the sulphur content on the time of vacuum treatment

Kladná hodnota směrnice přímky na obr. 9 (závislost obsahu vodíku na době, kdy neprobíhá vakuování, nýbrž pouze argonování oceli) ukazuje, že může docházet v době, kdy je ocel pouze argonována a probíhá např. legování, i k růstu obsahu vodíku.



Obr. 9 Závislost obsahu vodíku na době, kdy ocel není vakuována na ISSM

Fig. 9 Dependence of the hydrogen content on the time when the steel is not vacuum treated in the ISSM

Závěr

Cílem práce bylo porovnat vliv zvolených parametrů na konečný obsah vodíku při rafinaci oceli v pánvi na vakuovém zařízení ISSM. Zkoumání bylo provedeno na tomto zařízení provozovaném ve společnosti EVRAZ VÍTKOVICE STEEL, a.s.. Z experimentální části práce vyplynulo:

- Na konečný obsah vodíku v oceli, po jejím vakuování na ISSM nejvýznamněji působí doba vakuování, tato závislost vykazuje jak významnou těsnost, tak i strmost.
- Zvýšená počáteční teplota oceli na ISSM má pozitivní vliv na hodnotu difuzivity vodíku a z toho vyplynul její pozitivní vliv na odplynění oceli.
- Konečná teplota oceli po zpracování na ISSM nemá vliv na proces odplynění, protože je předepsána v úzkém rozmezí v závislosti na teplotě odlévání dané značky oceli na ZPO.
- Hmotnost ferospisad se na konečném obsahu vodíku v oceli projevila, avšak méně výrazně než doba vakuování.
- Síra významně ovlivňuje konečný obsah vodíku v oceli, protože je silně povrchově aktivní.
- Z porovnání závislosti obsahu vodíku na době vakuování a na době argonování vyplynulo, že doba kdy není ocel vakuována, ale pouze míchána argonem odplynění téměř neprobíhá.
- Jako významný se ukázal vliv doby vakuování na poklesu obsahu síry. I když vakuum na proces odsíření nemá vliv, rostoucí intenzita míchání oceli a strusky v důsledku dmýchání argonu do vakuované oceli obsah síry výrazně snížila.

Práce vznikla v rámci projektu EUREKA 3580! a projektu FI-IM4/110 za finanční podpory MŠMT ČR a MPO ČR.

Literatura

- [1] DOSTÁL, M. *Pánvová pec ISSM – hodnocení vybraných parametrů taveb*. Bakalářská práce, VŠB-TU Ostrava, 2008, 40 s.

Analysis of Atypical Breakout During Radial Continuous Casting of Slab in the Straightening Zone

III. Experimental Research on the Causes of the Breakout

Analýza atypického průvalu při radiálním plynulém lítí bramy v pásmu rovnání

III. Experimentální výzkum příčin průvalu

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.¹, Ing. Bedřich Smetana, Ph.D.¹, prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.², prof. Ing. Věra Dobrovská, CSc.¹, prof. Ing. František Kavička, CSc.², Ing. Hana Francová, Ph.D.¹, prof. Ing. Karel Michalek, CSc.¹, Ing. Milos Masarik³

¹VŠB- TU Ostrava, Faculty of Metallurgy and Material Engineering, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, Czech Republic

²Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Technická 2, 616 69 Brno, Czech Republic

³EVRAZ VÍTKOVICE STEEL, a.s., Štramberská 2871/47, 703 00 Ostrava-Hulváky, Czech Republic

The present paper is a detailed experimental study into an atypical breakout occurred during continuous casting of slab in the straightening zone. The paper deals with investigation into segregation behaviour of selected elements in longitudinal section of steel slab in the breakout area. The breakout occurred after a flying change of tundish in order to begin casting of another steel grade. Altogether 11 samples were taken from the part of a solidified slab. The samples were taken both from the breakout areas and from the areas not affected by the breakout. First the concentration of selected elements was measured in individual samples by spectrometry. Concentrations of selected elements (Al, Si, P, S, Cr, Mn, Ni and Mo) were measured in these samples using scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopy. Concentration data were measured in each sample at 101 points along the selected line of 1000 μm . Concentration data from the individual samples were then subjected to basic statistical analysis. Using the original mathematical models the basic micro-segregation characteristics were further determined for each analysed element. The parameter of macro-heterogeneity was also determined for individual elements from the measured concentration data. Furthermore a quantitative measurement of inclusions ("micropurity") in the samples was performed using a metallographic microscope. Then method of differential thermal analysis was used for the measurements of temperatures of phase transformations, namely the liquidus and solidus temperatures. The following main results were found: - magnitude of micro-segregation of the analysed elements in the measured sections of 1000 μm is approximately the same in all the analysed samples, - chemical macro-heterogeneity is very high across the analysed slab section, elements with different concentration in the melts of the steels A and B are along the longitudinal axis distributed very unevenly. Very uneven mixing of melts of both steels was probably one of the main causes of formation of the breakout.

Key words: breakout, steel slab, experimental measurement, chemical composition of steel, chemical macro-heterogeneity, distribution curves, dendritic segregation

Předložený článek je detailní experimentální studií atypického průvalu při radiálním lítí bramy v pásmu rovnání. Cílem práce bylo experimentálně studovat příčiny průvalu v provozu se zaměřením na studium segregčního chování vybraných prvků v podélném řezu ocelové bramy, v oblasti průvalu. Průval nastal po letmé výměně mezipánve při změně značky oceli. Celkem bylo odebráno 11 vzorků z podélného řezu bramy. Vzorky byly odebrány jednak z oblasti vlastního průvalu a jednak z oblastí nedotčených průvalem. K analýzám byly využity různé experimentální techniky. Nejdříve bylo měřeno chemické složení na jednotlivých vzorcích pomocí spektrometru. Skenovací elektronová mikroskopie a energiově disperzní analýza byly využity k měření koncentračních dat vybraných prvků (Al, Si, P, S, Cr, Mn, Ni a Mo). Koncentrační data byla měřena na každém vzorku ve 101 bodech podél úsečky dlouhé 1000 μm . Koncentrační soubory z jednotlivých vzorků byly poté statisticky zpracovány. Použitím původních matematických modelů byly dále vypočítány základní mikrosegregační charakteristiky pro každý analyzovaný prvek. Parametr makroheterogenity byl také vypočítán pro jednotlivé prvky z naměřených koncentračních dat. Dále bylo provedeno kvantitativní měření vměstků (mikročistota) použitím metalografického mikroskopu. Nakonec byla použita metoda diferenciální termické analýzy k určení teplot fázových transformací (zejména teploty solidu a likvidu) na jednotlivých vzorcích. Byly zjištěny tyto hlavní poznatky: velikost mikrosegregace analyzovaných prvků v měřeném úseku 1000 μm je přibližně stejná na všech analyzovaných vzorcích; chemická makroheterogenita po průřezu bramy je velmi vysoká (prvky

sodlišnou koncentrací v taveninách ocelí A a B jsou po průřezu bramy rozloženy velmi nerovnoměrně); značně nerovnoměrné promíchání tavenin obou ocelí byla zřejmě jedna z hlavních příčin vzniku průvalu.

Klíčová slova: průval, ocelová brama, experimentální měření, chemické složení oceli, chemická makroheterogenita, distribuční křivky, dendritická segregace

Increasing the production efficiency of the continuous casting process requires casting of longer sequences of ladles without stopping and restarting the caster. As the demand for wider ranges of steel products increases at the same time, the intermixing of dissimilar grades is becoming a problem of growing concern.

Several different procedures exist to handle the casting of dissimilar grades. One of them is the "flying change of tundish", which completely prevents mixing in the tundish. The tundish is changed at the same time when the ladle containing the new grade is opened, so mixing occurs only in the strand. In order to further minimize intermixing, a "grade-separator" plate can be inserted into the mould. This method can completely prevent mixing in the strand. However, physical insertion of the "perfect grade separator" requires significant slowdown or even stoppage of the strand, which incurs the risks of excessive bulging and cracks in the strand, breakouts, and even damaging the casting machine [1].

Inhomogeneities (of concentration or temperature) in the area of intermixing zone can be the reason for the breakout in the secondary-cooling zone, where a coexistence of solid and liquid phases exists.

The present paper is the third (and the final) part of a detailed study [2, 3] into an atypical breakout occurred during continuous casting of a slab in the straightening zone.

Breakout at casting of slab with cross-section dimensions of 1530x250 mm occurred at the places where after the flying change of tundish a smooth mixing of melts of two different steel grades with dissimilar chemical composition took place. It happened at the distance of 14.15m from the meniscus in the mould, after 20 minutes of casting of new steel. Detailed description of the breakout, its origin during the continuous casting and its position are given in [2, 3].

The first part [2] of the study dealt with the simulation of the transient temperature field of continuously cast steel slab of two different chemical compositions with the help of the original numerical model. In the second part [3] the causes of the breakout were analysed on the basis of the theory of physical similarity.

The aim of the present work is to study experimentally the causes of the breakout. Several experimental techniques were used for this analysis. The scanning electron microscope and the energy-dispersive analysis were used for measurement of the data sets of elements concentration. Measurements were conducted on the

samples taken from the selected areas of the slab, in the vicinity of the breakout. Then the concentration data sets were processed with the help of the original model of chemical heterogeneity and the concentration distribution of selected elements in micro-volumes and the concentration differences in macro-volumes in the breakout area were calculated. Furthermore a quantitative measurement of inclusions ("micropurity") was performed in the samples using a metallographic microscope. Finally, the differential thermal analysis (DTA) was used for determination of the phase transformation temperatures. Solidus and liquidus temperatures were experimentally determined in the samples taken from the breakout area of the slab.

Experiment

The samples for analyses were taken from longitudinal section of the solidified steel slab (1530x250 mm), in which a breakout occurred at the change of chemical composition. The breakout occurred at the places, where after the flying change of tundish the melt of the steel A from the previous heat got mixed with the steel B from the following heat. Taking of samples was performed according to the diagram shown in Fig. 1, melt analyses of both steels are given in Tab. 1. The heats differ namely by contents of C, Mn, Cr and Mo. Altogether 11 samples were taken from the mixed zone, both from the area of the breakout itself, and also from its vicinity.

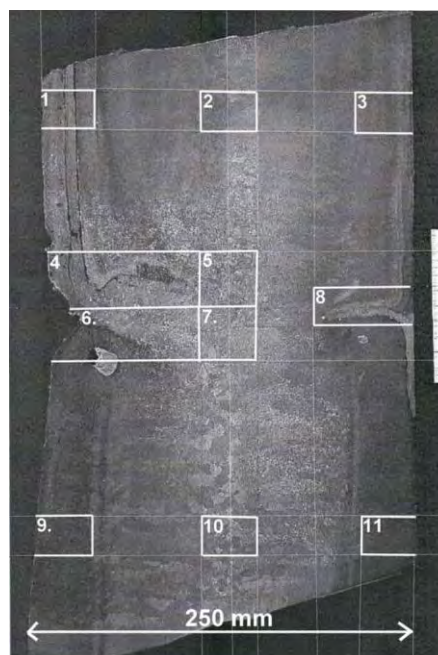


Fig. 1 Taking of samples and their marking
Obr. 1 Odebrání vzorků a jejich značení

Concentration of selected elements (C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Al a Fe) was measured in individual samples by spectrometry with use of the instrument SpectroMaxx made by Spectro, software Spark analyser MX. At least 4 analyses were made in each sample in the area beyond the strand shell.

Concentration profiles of the elements Al, Si, P, Cr, Mn, Ni, Mo and Fe were experimentally determined in the

samples 1-3 and 9-11 [4]. The samples were prepared by standard metallographic method. Micro-analysis of the element composition was made with use of the scanning electron microscope VEGA II XMU (TESCAN) with X-ray energy dispersive micro-analyser QUANTAX 800 (BRUKER) with detector of SDD type. Measurements were performed in each sample in straight line of 101 points with a step of 10 μm .

Tab. 1 Melt analyses of the steels A and B in wt.% (selected elements)

Tab. 1 Tavná analýza ocelí A a B v hm.% (vybrané prvky)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
A	0.416	0.28	0.70	0.013	0.0064	0.95	0.03	0.206	0.037
B	0.174	0.23	1.46	0.017	0.0058	0.07	0.02	0.005	0.048

Furthermore a quantitative measurement of inclusions ("micro-cleaness") was performed in the samples 1-3 and 9-11 [5]. Metallographic microscope Neophot 32 and digital camera Olympus C-3030 were used for observation and photo documentation. Micro-purity was evaluated on the image analyser Olympus CUE4 at standard conditions of measurement (i.e. applied magnification 100x, an area of approx. 1cm^2 was evaluated in each sample).

Method of differential thermal analysis was used for the measurements of temperatures of phase transformations, namely the liquidus and solidus temperatures. Six samples (1-3 and 9-11) from the breakout area were analysed. Determination of temperatures was made with use of experimental laboratory equipment for thermal analysis SETSYS 18TM made by Setaram, and measuring rod TG/DTA of type "S" (S – type rod

Pt/PtRh 10%), which enabled measurements within the temperature interval from +20°C up to +1600°C. The samples were analysed in corundum (Al_2O_3) crucibles with volume of 100 μl . A permanent inert dynamic atmosphere was maintained during heating/cooling – flow rate of Ar (> 99.9999%) was 2 l/h. The samples were during experiment control heated at the rate of 10 K/min.

Results and their discussion

Results of analyses of average chemical composition of the samples 1-3 and 9-11 determined by spectrometer are given in Tab. 2 (results for all the taken samples – see the work [3]). From these samples we can see very uneven mixing of both steels, namely in the samples 9-11.

Tab. 2 Average chemical composition of the samples determined by spectrometer (wt.%)

Tab. 2 Průměrné chemické složení vzorků stanovené spektrometricky (hm.%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Fe
1	0.274	0.252	1.15	0.018	0.0090	0.364	0.037	0.069	0.045	97.70
2	0.197	0.240	1.23	0.014	0.0083	0.199	0.031	0.031	0.050	97.90
3	0.265	0.250	1.15	0.016	0.0087	0.373	0.033	0.069	0.044	97.70
9	0.408	0.284	0.73	0.016	0.0091	0.930	0.039	0.190	0.043	97.20
10	0.201	0.241	1.23	0.015	0.0075	0.219	0.031	0.036	0.048	97.90
11	0.382	0.276	0.76	0.016	0.0094	0.870	0.040	0.177	0.042	97.30

Difference in chemical composition of the samples manifested itself also by different temperatures of solidus and liquidus that were measured experimentally by DTA method (see Table 3). Solidus temperatures varied within the range from 1422°C (samples 9 and 11) to 1486.5°C (sample 2). Differences in solidus temperatures between the samples 9-10 and 10-11, which lie in one plane (see Fig. 1) are substantial, they achieve even 46°C. Such temperature differences can cause considerable tension in solidified material, which may lead to a rupture of that material. The measured liquidus temperatures differ also for individual samples, although the differences are not as big as in the case of solidus temperatures. The differences of solidus and liquidus temperatures in individual samples were confirmed also by calculation performed by the IDS

software. This software calculates temperatures of phase transformations on the basis of specified chemical composition and it introduces for the solidification process certain simplifying assumptions [6].

The above mentioned findings are confirmed also by results from micro-analytical measurements. Concentration sets obtained by micro-analysis were subjected to the basic statistical analysis and the following characteristics of the analysed elements for individual samples were determined: average concentration of the element C_{av} and its standard deviation σ_{n-1} , maximal C_{max} and minimal C_{min} concentration of the element. Out of all the analysed samples for presentation of micro-segregation behaviour and chemical micro-heterogeneity the elements Mn and

Cr were chosen, as their concentration differed in melts of the steels A and B. The characteristics mentioned above concern the elements Mn and Cr given in Tab. 3.

Tab. 3 Solidus T_S and liquidus T_L temperatures obtained experimentally and calculated using the SW IDS

Tab. 3 Teploty solidu T_S a likvidu T_L získané experimentálně a vypočítané pomocí SW IDS

Sample	Phase Transformation Temperature			
	DTA (experiment)		IDS (calculation)	
	T_S	T_L	T_S	T_L
	(°C)			
1	1465.3	1512.5	1447.4	1505.7
2	1486.5	1524.7	1463.6	1512.4
3	1459.8	1507.1	1449.3	1506.5
9	1422.0	1488.5	1420.2	1494.6
10	1468.0	1507.9	1461.2	1509.6
11	1422.0	1489.1	1425.1	1496.9

It follows from comparison of the values of average concentrations of Mn and Cr determined by micro-analysis (Tab. 4, parameter C_{av}) and concentration values of these elements determined by melt analysis (Tab. 1) and by spectrometer (Tab. 2), that the values obtained by energy dispersive micro-analysis are

distorted by certain error (overestimation). For this reason we will not take into account in future interpretation of the results the absolute values of thus measured concentrations (and of other parameters determined from those concentrations), but only the differences between individual samples. Due to the fact that micro-analytical measurements were performed for all the samples under the same working conditions [4], it is possible to make such differential comparisons.

From statistically processed concentration files indices of micro-heterogeneity I_H were moreover calculated for individual elements, which characterise chemical heterogeneity of the given element in the measured section, i.e. on the abscissa of 1000 μm . Index of micro-heterogeneity for the given element is determined as a ratio of standard deviation σ_{n-1} and average concentration C_{av} of the element in the measured section of the sample. The values I_H for Mn and Cr are given in Tab. 4, which contains for these elements also the so called indices of macro-heterogeneity I_P ; $I_P = dc/cm$, where $dc = C_{max} - C_{min}$ and $cm = (C_{max} + C_{min})/2$. Index of macro-heterogeneity characterises chemical heterogeneity of the given element within the whole area of the cross-section, from which the samples were taken for analyses.

Tab. 4 Basic statistical parameters calculated from micro-analytically measured concentrations of Mn and Cr in the samples and determined indices of micro-heterogeneity I_H and macro-heterogeneity I_P

Tab. 4 Základní statistické parametry vypočítané z mikroanalyticky měřených koncentrací Mn a Cr na vzorcích a stanovené indexy mikroheterogeneity I_H a makroheterogeneity I_P

sample	Mn						Cr					
	C_{av}	σ_{n-1}	C_{min}	C_{max}	I_H	I_P	C_{av}	σ_{n-1}	C_{min}	C_{max}	I_H	I_P
1 (n=96)	1.619	0.155	1.287	1.998	0.096	0.343	0.721	0.072	0.543	0.919	0.100	0.760
2 (n=98)	1.730	0.162	1.340	2.224	0.094		0.553	0.077	0.368	0.788	0.139	
3 (n=99)	1.633	0.215	1.213	2.280	0.132		0.718	0.092	0.522	0.930	0.129	
9 (n=96)	1.224	0.126	0.895	1.559	0.103		1.230	0.137	0.959	1.549	0.111	
10 (n=99)	1.633	0.141	1.257	2.040	0.086		0.561	0.076	0.364	0.790	0.135	
11 (n=99)	1.238	0.140	0.857	1.635	0.113		1.222	0.131	0.938	1.554	0.107	

Note: Concentrations are given in wt.%, n is number of the measured points minus number of the points that were excluded on the basis of the Grubbs' test.

Several findings follow from the results given in Tab. 4. Concentration distribution of Mn and Cr within individual samples is in the measured sections (1000 μm) comparatively homogenous, as it follows from the values of standard deviations of concentrations σ_{n-1} . This means that chemical micro-heterogeneity within the frame of the measured sections, caused by segregation of elements, is not too high. This conclusion has been confirmed also by calculated values of indices of micro-heterogeneity I_H . Values of this parameter do not differ too much for individual samples and they do not differ too much even between both elements. It means that segregation behaviour of elements in micro-volumes is very similar in all the analysed samples.

Evolutions of micro-segregation of both elements in individual samples were processed also graphically in the form of the so called distribution curves of dendritic segregation (Figs. 2 to 5). These curves represent

dependence of the element concentration on the fraction of the solidified phase at crystallisation and solidification of the given material. Details about formation of curves from micro-analytically measured concentration data are given in the work [7].

It follows from Tab. 4 that chemical macro-heterogeneity across the slab section is very high. It is manifested by differences of the values of average concentrations of C_{av} calculated for individual samples. Differences are obvious namely in the samples 9-11 and particularly for Cr. High chemical heterogeneity is documented also by the values of indices of macro-heterogeneity I_P , which are higher than indices of micro-heterogeneity, especially for Cr. Chemical macro-heterogeneity was here unequivocally caused by penetration of steel from the next heat into the steel from the previous heat, which was contained in the mould during the flying change of tundish.

Curves in Figs. 2-5 also confirm that concentration differences of Mn and Cr are very high between individual samples. The sample 10 particularly distinguishes itself from the whole set of the analysed

samples, as it is characterised by high concentration of Mn and low concentrations of C, Cr and Mo in comparison with adjacent samples 9 and 11 (see Tabs. 2 and 4 and Figs. 2-5).

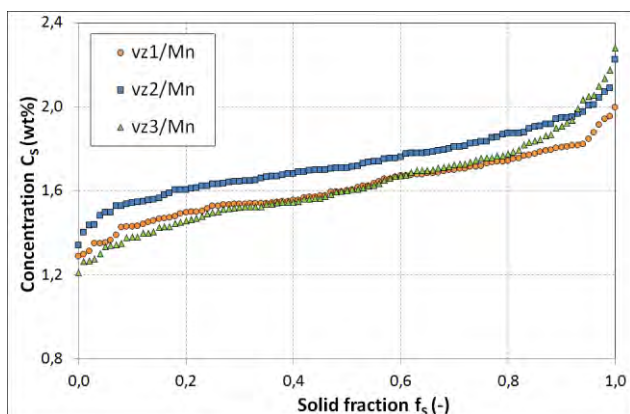


Fig. 2 Distribution curves of dendritic segregation of Mn for the samples 1-3

Obr. 2 Distribuční křivky dendritické segregace Mn pro vzorky 1-3

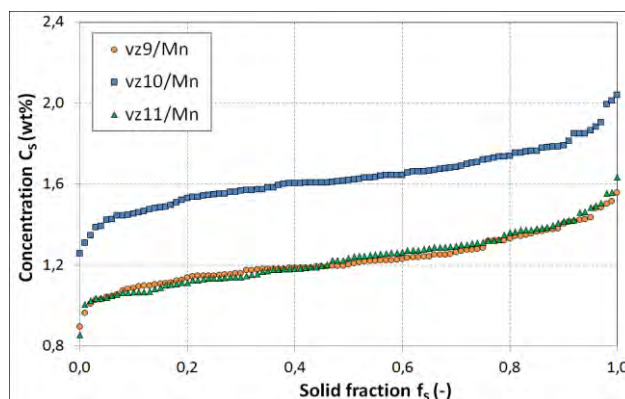


Fig. 3 Distribution curves of dendritic segregation of Mn for the samples 9-11

Obr. 3 Distribuční křivky dendritické segregace Mn pro vzorky 9-11

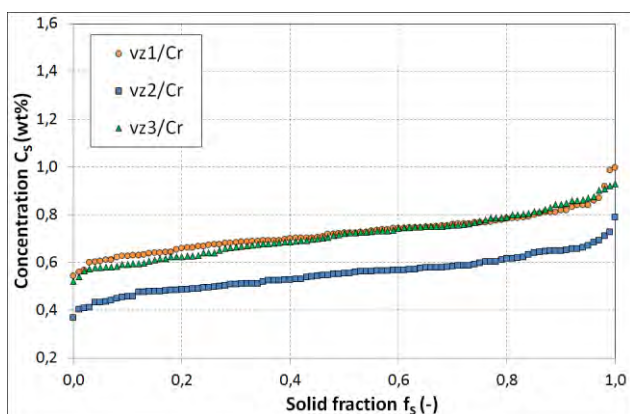


Fig. 4 Distribution curves of dendritic segregation of Cr for the samples 1-3

Obr. 4 Distribuční křivky dendritické segregace Cr pro vzorky 1-3

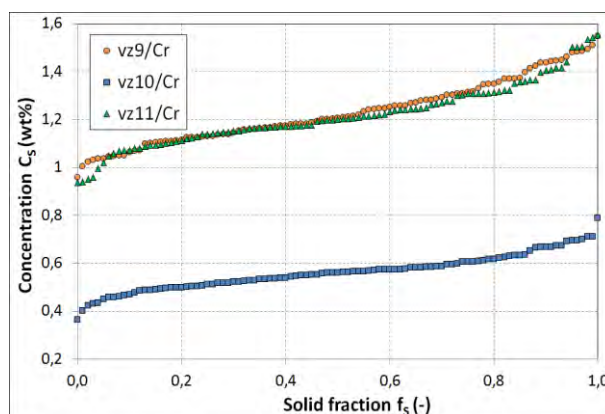


Fig. 5 Distribution curves of dendritic segregation of Cr for the samples 9-11

Obr. 5 Distribuční křivky dendritické segregace Cr pro vzorky 9-11

Different behaviour of the area, from which the sample 10 was taken, is confirmed also by analyses of inclusions in individual samples. In all the evaluated samples, regardless of the place of their taking, the same types of inclusions are present – oxi-sulphides of globular shape prevail, and sulphides of rounded and polyhedral shapes are also present, as well as oxides [5]. Tab. 5 presents selected results – size and number of inclusions in the analysed samples 1-3 and 9-11.

The following order of the samples from the viewpoint of micro-cleanliness was established from observations according to the global contamination of the sample by inclusions (Tabs. 5 and [5]):

- sample 9 → sample 1 → sample 11 → sample 2 → sample 3 → sample 10;

- at the same time it is possible to divide the samples from the perspective of the level of global contamination approximately into three groups – samples 1, 9 and 11 (up to 0.04 %), samples 2 and 3 (0.06 %), and the sample 10 (0.11 %).

It follows from the above that even from the perspective of contamination by inclusions a big difference exists between individual analysed samples. The smallest contamination was in the sample 9, and the biggest one was in the sample 10. Asymmetric contamination of the continuously cast slab results from asymmetric flow, which could have been induced by nozzle clogging, by turbulence and by excessive argon jet injection [8].

It may be stated on the basis of the above facts that the breakout occurred most probably as a consequence of highly uneven mixing of the melts of the steels A and B in the mould. In the area of mushy zone the differentially enriched melt was already caught in bigger solidified lumps, which prevented its homogenisation. The created temperature and stress gradients together with surface defects of the solidified strand shell evidently caused the breakout. Substantially uneven mixing of the melts of both steels was obviously one of the main causes of occurrence of the breakout, segregation actions in this case might have had a secondary influence.

Tab. 5 Size and number of inclusions in the analysed samples
Tab. 5 Velikost a počet vměstků v analyzovaných vzorcích

Sample	Average number of inclusions with the areas > xxx μm^2 (inclusions/mm 2)								Size of inclusions (μm^2)	
	$\phi/\pm s_x$	>5	>10	>15	>20	>25	>50	>100	Max	$\phi \pm s_x$
1	24.5 $\pm$ 8.0	24.5	17.8	10.8	5.5	3.0	0.5	0.1	366	17 $\pm$ 14
2	21.6 $\pm$ 9.5	21.6	17.9	14.0	9.6	6.7	1.8	0.4	1290	26 $\pm$ 41
3	26.1 $\pm$ 8.7	26.1	19.9	13.1	7.4	4.5	1.1	0.3	4688	22 $\pm$ 90
9	17.7 $\pm$ 6.1	17.7	12.6	7.8	4.1	2.2	0.4	0.1	366	18 $\pm$ 15
10	39.1 $\pm$ 17.8	39.1	32.2	23.1	15.5	10.6	3.7	1.1	1377	28 $\pm$ 51
11	24.4 $\pm$ 7.9	24.4	18.1	11.1	5.9	3.6	0.6	0.1	152	18 $\pm$ 13

Conclusions

The work investigated the micro-segregation behaviour of selected elements (Cr, Mn) across the longitudinal section of the continuously cast slab, the casting of which had to be stopped due to the breakout. The samples for analyses were taken from the section of the slab in vicinity of the breakout. Moreover chemical macro-heterogeneity of selected elements (C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Al and Fe) in the area of this cross-section was investigated. On the basis of extensive experimental measurements the following main results were determined:

- chemical composition of individual samples differ considerably, which caused a considerable difference of solidus and liquidus temperatures in individual samples
- segregation behaviour of the elements Cr and Mn in micro-volumes (i.e. micro-segregation) is very similar in all the analysed samples,
- magnitude of segregation of these elements in the measured sections of 1000 μm is approximately the same in all the analysed samples,
- chemical macro-heterogeneity is very high across the analysed slab section, elements with different concentration in the melts of the steels A and B are along the longitudinal axis distributed very unevenly,
- from the viewpoint of contamination by inclusions big difference exists between individual analysed samples, which might have been caused by asymmetric flow in the mould,
- very uneven mixing of melts of both steels was probably one of the main causes of formation of the breakout.

Acknowledgement

The paper was created under financial support of the Czech Scientific Foundation, project No. P107/11/1566.

Literature

- [1] HUANG, X., THOMAS, B.G. Intermixing Model of Continuous Casting during a Grade Transition. *Metallurgical Transactions B*, 1996, Vol. 27B, No. 4, pp. 617-632.
- [2] KAVIČKA, F. et. al. Analysis of atypical breakout during a radial continuous casting of a slab in the straightening zone. I. Numerical simulation of temperature field of a slab. *Hutnické listy*, in print.
- [3] STRÁNSKÝ, K. et. al. Analysis of atypical breakout during a radial continuous casting of a slab in the straightening zone. II. An analysis of the causes of the breakout by application of the theory of physical similarity. *Hutnické listy*, in print.
- [4] WINKLER, Z., BELKO, J., PERNÍČKOVÁ, B. *Analýza prvkové heterogeneity vzorků 1, 2, 3, 9, 10, 11 z bramy s průvalem [Analyses of element heterogeneity of the samples 1, 2, 3, 9, 10, 11 from the slab from breakout]*. Research report, VOP-026 ŠTERNBERK, s.p. division VTÚO Brno, October 2011.
- [5] BELKO, J., STRÁNSKÝ, K. *Mikročistota vzorků odebraných z různých míst bramy po havárii při kontilitě [Micro-purity of the samples taken from various places of the slab after the breakout accident]*. Research report, VOP-026 ŠTERNBERK, s.p. division VTÚO Brno, August 2011.
- [6] MIETTINEN, J. Calculation of solidification-related thermophysical properties for steels. *Metall Mater Trans B*, 1997, Vol.28, No.2, pp. 281-297.
- [7] GUNGOR, M.N. A Statistically Significant Experimental Technique for Investigating Micro-segregation in Cast Alloys. *Metallurgical Transactions A*, 1989, Vol.20A, pp. 2529-2533.
- [8] ZHANG, L., THOMAS, B.G. Inclusions In Continuous Casting of Steel. In XXIV National Steelmaking Symposium, Morelia, Mich, Mexico, 26-28, Nov.2003, pp. 138-183.

materiálové inženýrství

Vývoj porézních kovových biomateriálů

Development of Porous Metallic Biomaterials

doc. Ing. Pavel Novák¹, Ph.D., Bc. Pavel Salvetr¹, Matyáš Peterka¹, Anna Knaislová¹, prof. Ing. Dalibor Vojtěch¹

¹Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Kovové materiály jsou nejpoužívanějším materiálem pro chirurgické implantáty. Využití nacházejí jako náhrady kloubů, při fixaci zlomenin, na zubní náhrady, ale také jako kostní výplně. U mnoha typů implantátů, které jsou v kontaktu s kostní tkání, je jedním z klíčových parametrů propojení implantátu s kostí. Toho lze docílit použitím porézních povrchových vrstev nebo přímo porézních biomateriálů. Tato práce se zabývá vývojem postupu výroby řízeně porézních kovových materiálů pro využití na lékařské implantáty v chirurgických aplikacích. Účelem využití porézních biomateriálů je kromě zlepšení osseointegrace implantátu rovněž přiblížení jeho mechanických vlastností lidským kostem. Byla testována příprava porézních implantátů na bázi titanu částečným slinováním bez aditiv a s využitím pórotvorné látky odstranitelné vyloučením ve vodě (NaCl). Rovněž byla ověřována možnost přípravy porézních biodegradovatelných materiálů na bázi hořčíku.

Klíčová slova: řízená porozita, biomateriál, titan, hořčík

Metallic materials are the most widely applied materials for surgical implants. These materials are applied as joint replacements, fixtures, dental implants and also as bone filler – augmentation. For many types of implants that are in close contact with the bone tissue, the tight bond between the implant and bone is one of the crucial factors. It can be achieved by the utilization of porous surface layers or porous biomaterials. This work deals with the development of the manufacturing process of controlled-porosity metallic materials for the application as medical implants in surgery. The reason for the use of porous biomaterials is not only the improvement of the osseointegration of the implant, but also the assimilation of its mechanical properties to the human bones. Preparation of porous titanium-based implants by partial sintering without any additives and with the use of pore-forming agent was tested. In the case of partial sintering without the use of any pore-forming agent, the size of titanium particles was found to be the crucial factor. By using the coarse titanium particles (200-600 μm), desired porosity as well as acceptable mechanical properties were achieved. Using NaCl as a water-soluble spaceholder can be also recommended for the manufacture of porous titanium, because large pores needed for the bone cell ingrowth can be formed in high amount. However, mechanical properties of the materials prepared using NaCl as pore-forming agent are inferior to the previously mentioned material prepared from coarse titanium powder without any additive. The reason probably lies in the formation of passive layer on the surface of titanium particles during leaching of NaCl. The possibility of the preparation of porous biodegradable materials based on magnesium was also verified. Mg-Zn was used as the experimental material. Porosity was created by the application of ammonium carbonate, which decomposes at elevated temperature producing gaseous products only.

Key words: controlled porosity, biomaterial, titanium, magnesium

Kovy jsou používány pro výrobu lékařských implantátů především díky svým mechanickým vlastnostem. Zpravidla se využívají kovy, jejichž korozní rychlost v lidském těle je velmi nízká. Mezi tyto materiály,

označované jako bioinertní, patří korozivzdorné oceli a stále ve větší míře slitiny titanu. Pro zlepšení biokompatibility, tedy zajištění pozitivní interakce implantátu, je možné provádět povrchové úpravy, jako

například nanostrukturování povrchu implantátu vznikem tubicovitě morfologie oxidu titaničitěho [1] nebo depozice bioaktivních keramických vrstev na bázi hydroxyapatitu [2]. Pokud je implantát využíván jako kostní výplň – augmentace – je jedním z hlavních požadavků vrůstání kosti do implantátu (osseointegrace). K tomuto účelu slouží porézní povrchové vrstvy nebo přímo porézní biomateriály.

Kromě bioinertních materiálů jsou v posledních letech předmětem intenzivního vývoje rovněž biodegradovatelné biomateriály, tzn. materiály, které se po skončení funkce v organismu postupně vstřebají, a není nutné implantát operativně vyjmout. Z této skupiny materiálů jsou již dostupné polymery na bázi polylaktidů, které se však vyznačují podstatně horšími mechanickými vlastnostmi než současné kovové biomateriály a proto je jejich aplikovatelnost omezená. Jako vhodný kandidát na biodegradovatelný materiál z oblasti kovů se jeví hořčík. Ten však v čisté formě má nedostatečné mechanické vlastnosti a rovněž korozní odolnost. Z tohoto důvodu jsou vyvíjeny biodegradovatelné slitiny hořčíku [3-5]. Tyto materiály by byly rovněž mimo jiné velmi zajímavým kandidátem na dočasné výplně poškozených kostí po úrazu. Perspektivou by tedy byly porézní biodegradovatelné biomateriály na bázi hořčíku.

1. Požadavky na porézní biomateriály

Porézní biomateriály je možné rozdělit do dvou skupin na materiály s otevřenou porozitou a s uzavřenými póry. Z pohledu osseointegrace má klíčový vliv právě otevřená pórovitost.

V případě, že namísto kompaktního materiálu využít materiál porézní, je nutné řešit několik problémů. První z nich souvisí s tím, že vnesením pórů do struktury dojde k výraznému ovlivnění mechanických vlastností, což se týká obou výše uvedených skupin. Porézní materiály vykazují nižší mez pevnosti a mez kluzu a kromě toho klesá i modul pružnosti. Rovněž klesá únavová životnost. Pokles meze pevnosti a meze kluzu v případě běžných materiálů na implantáty nepůsobí konstruktérům implantátů žádné významné potíže, protože mechanické vlastnosti slitin titanu výrazně převyšují parametry lidských kostí [6]. Pokles modulu pružnosti je dokonce velmi žádoucí. V případě, kdy má implantát výrazně vyšší modul pružnosti než kost, dochází k potlačení hojení kosti. Tento jev bývá označován jako „stress shielding“. Hlavním problémem pro konstruktéry tak z pohledu mechanických vlastností zůstává snížení únavové životnosti. Na to má kromě vlastností materiálu samotného vliv i tvar a distribuce pórů, díky čemuž jsou tyto parametry předmětem optimalizace. Na únavové chování má velmi negativní vliv především otevřená porozita.

Kromě mechanických vlastností ovlivňuje přítomnost pórů v materiálu i jeho korozní chování a to jednak

z důvodu zvětšení aktivního povrchu, pokud se v materiálu nacházejí otevřené póry, tak i kvůli nebezpečí vzniku štěrbinové koroze, kde mohou póry působit jako korozní štěrbinové se ztíženou výměnou elektrolytu s okolním prostředím.

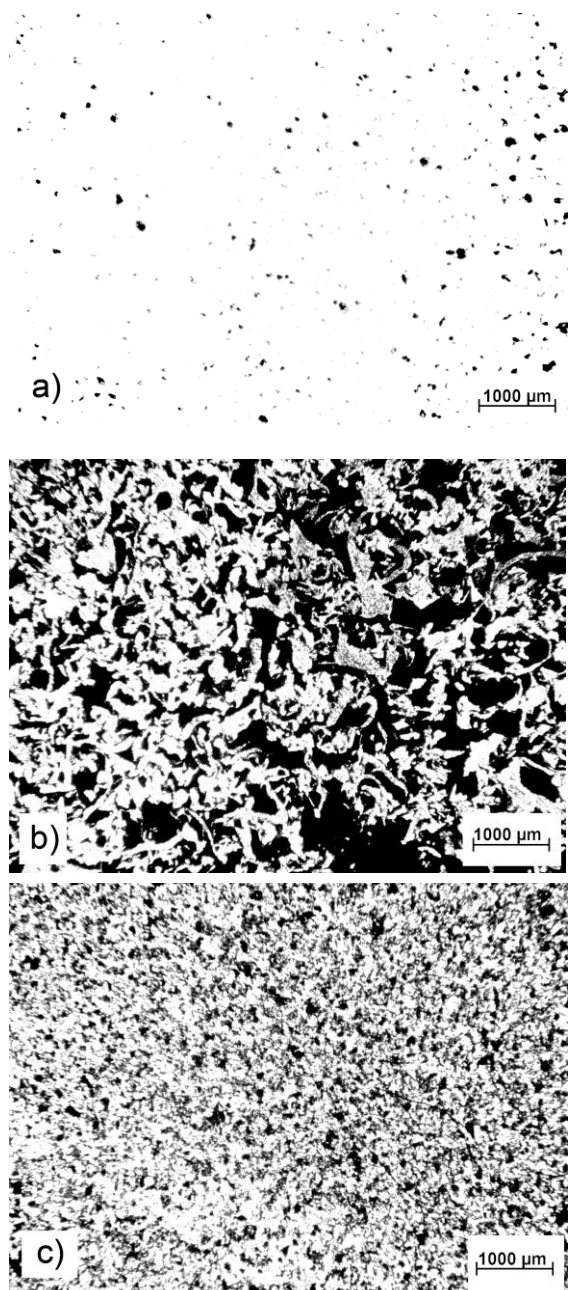
2. Technologie výroby porézních biomateriálů

Porézní biomateriály mohou být připravovány dvěma skupinami procesů. První z nich využívají tavné metalurgie s přidavkem pórotvorné látky nebo infiltrace do preformy. Pórotvornou látkou může být například hydrid, který svým rozkladem při odlévání poskytne kov a vodík, což po ztuhnutí slitiny vytvoří sférické póry. Jako infiltrovatelnou preformu je možné využít polymerní porézní polotovar. Roztavený kov, který je do preformy infiltrován, způsobí její tepelný rozklad, což opět zanechá póry ve slitině.

Druhou skupinou procesů, využitelných při přípravě porézních biomateriálů, jsou technologie práškové metalurgie. Je možné využít technologii bez využití pórotvorného činidla nebo slinování s přidavkem pórotvorné látky. První zmiňovaná možnost zahrnuje lisování za studena a slinování tak, aby se v materiálu zachovala určitá hodnota pórovitosti, tedy slinování po kratší dobu nebo při nižší teplotě než pro přípravu kompaktního materiálu s nízkou porozitou. Rovněž tato skupina procesů zahrnuje metodu „rapid prototyping“, spočívající v lokálním dávkování prášků a jejich slinování laserem pro snadné dosažení požadovaného tvaru. Druhá skupina procesů využívá přidavku pórotvorné látky [7], která je v průběhu procesu z materiálu odstraněna a zanechává po sobě póry. Proces se obvykle skládá z těchto kroků: smísení kovových prášků a pórotvorné látky, lisování směsi za studena, odstranění pórotvorné látky a slinování. Jako pórotvorné látky se využívají sloučeniny, které se rozkládají za zvýšených teplot za vzniku plyných produktů (hydridy, uhličitany, amonné soli, močovina, škrob) nebo látky odstranitelné vyloučením ve vodě nebo jiném rozpouštědle (např. chloridy) [8]. Nevýhodou látek, které se tepelně rozkládají, je především to, že vývojem plynu může dojít ke vzniku trhlin v materiálu. Naopak u vyloužitelných látek je riziko korozního napadení předlisovaného polotovaru.

3. Výroba porézních biomateriálů na bázi titanu

V první fázi byla testována příprava porézního titanu bez přidavku pórotvorné látky. Předmětem optimalizace byly tyto parametry: velikost částic titanu, lisovací tlak při lisování za tepla a teplota slinování. Z obr.1a tab.1 je patrné, že porozita materiálu silně narůstá s rostoucí velikostí částic titanu a klesá se zvyšováním lisovacího tlaku.



Obr.1 Mikrostruktura titanu po slinování při 800 °C po dobu 5 h a) velikost částic titanu <10 µm, lisovací tlak 600 MPa, b) velikost částic titanu 200 - 600 µm, lisovací tlak 600 MPa, c) velikost částic titanu >10 µm, lisovací tlak 350 MPa.

Fig. 1 Microstructure of titanium after sintering at 800°C for 5 h a) Ti particle size <10 µm, pressure for cold pressing 600 MPa, b) Ti particle size 200 – 600 µm, pressure for cold pressing 600 MPa, c) Ti particle size >10 µm, pressure for cold pressing 350 MPa.

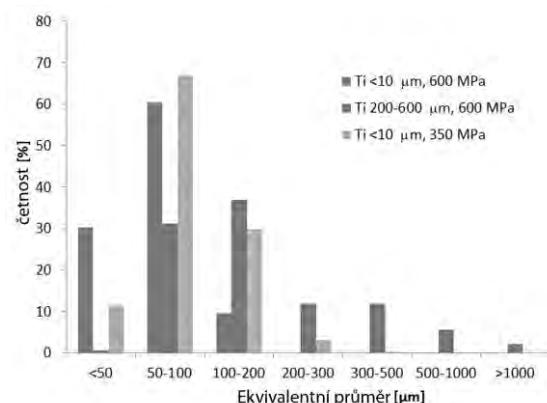
Tab.1 Závislost porozity a meze kluzu v tlaku na podmínkách přípravy porézního titanu

Tab.1 Dependence of porosity and yield strength in compression on preparation conditions of porous titanium

Vel. Ti [µm]	Teplota [°C]	Lis. tlak [MPa]	Porozita [obj. %]	R _{p0.2} [MPa]
<10	800	600	5,9	280
200-600	800	600	46,2	230
<10	800	350	42,0	195
<10	1100	600	7,2	400

Využití hrubých částic titanu vedlo ke vzniku větších pórů s nejvyšší četností mezi 50 a 200 µm (obr. 1b, obr.2). Naproti tomu lisování a slinování jemných částic (<10 µm) vedlo převážně ke vzniku malých pórů o velikosti do 100 µm. Při osseointegraci hrají roli především póry o velikosti 200 – 400 µm z důvodu velikosti kostní buňky. Tyto póry byly nalezeny pouze ve vzorku připraveného za použití hrubých částic titanu (200-600 µm), viz obr.1b a 2.

Mez kluzu v tlaku se vzrůstající pórovitostí klesá, avšak u i silně porézních materiálů dosahuje stále poměrně vysokých hodnot okolo 200 MPa, což je pro uvažované implantáty – augmentace – více než dostatečné. Při použití hrubých částic titanu bylo dosaženo vyšší hodnoty meze kluzu než v případě, kdy bylo stejné pórovitosti dosaženo jiným způsobem (tab.1). Příčina pravděpodobně spočívá ve způsobu přípravy hrubých částic titanu. Tento prášek byl připraven mechanickým obráběním bez použití procesních kapalin. Tímto postupem byl získán čistý povrch s malým množstvím oxidů. Naproti tomu komerční jemné částice titanu mají pravděpodobně povrch pokrytý větším množstvím oxidů, což negativně ovlivňuje průběh slinování.

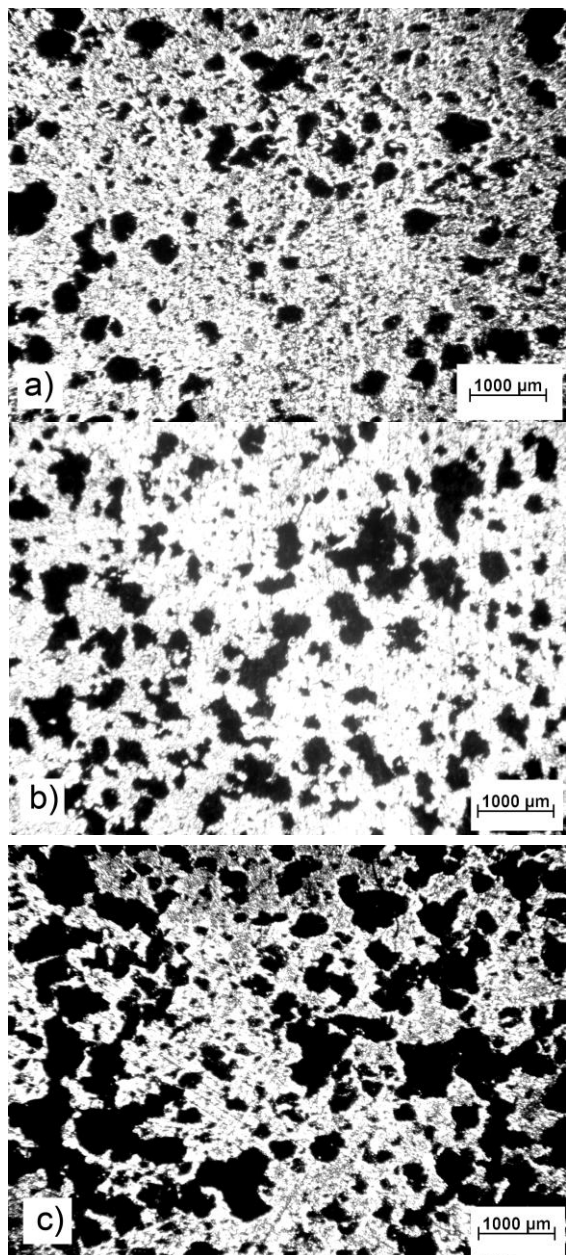


Obr.2 Distribuce velikosti pórů ve slinovaných vzorcích v závislosti na velikosti částic titanu a lisovacím tlaku

Fig. 2 Pore size distribution in sintered samples vs. titanium particle size and pressure for cold pressing

V další fázi našeho výzkumu byl testován přídavek pórotvorné látky. Vzhledem k tomu, že titan a jeho slitiny jsou vysoce korozivzdorné materiály, nabízí se v tomto případě využití vyloužitelné pórotvorné látky. Při našich experimentech byl jako pórotvorné činidlo zvolen chlorid sodný díky své vysoké rozpustnosti ve vodě a velmi nízkému riziku pro lidský organismus, pokud by nebyl v průběhu přípravy odstraněn zcela a došlo k jeho uvolnění až při použití. Postup přípravy vzorků zahrnoval smísení prášků titanu a chloridu sodného, lisování zastudena, vyloučení chloridu sodného z předlisku v destilované vodě a následné slinování při 800 °C. Z obr.3 a Tab.2 je patrné, že s rostoucím přídavkem vzrůstá pórovitost, zároveň však výrazně klesá mez kluzu. I při srovnatelné pórovitosti je dosahováno nižší meze kluzu v tlaku než bez použití pórotvorného činidla (tab.2). Důvodem je patrně tvorba pasivní vrstvy na povrchu částí prášku v předlisku

v průběhu loužení, která následně brání slinutí materiálu. Tento pokles však nutně nemusí být



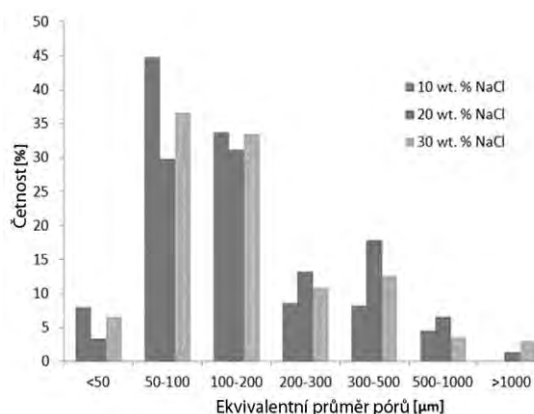
Obr.3 Mikrostruktura titanu po slinování při 800°C po dobu 5 h s přidavkem a) 10 hm. % NaCl, b) 20 hm. % NaCl, c) 30 hm. % NaCl.

Fig.3 Microstructure of titanium after sintering at 800°C for 5 h with the addition of a) 10 wt. % of NaCl, b) 20 wt. % of NaCl, c) 30 wt. % of NaCl.

Tab.2 Závislost porozity a meze kluzu v tlaku na přidavku NaCl jako vyloužitelné pórotvorné látky

Tab.2 Dependence of porosity and yield strength in compression on the addition of NaCl as the water-soluble pore-forming agent

w (NaCl) [hm. %]	Porozita [obj. %]	R _{p0.2} [MPa]
0	5,9	280
10	18,7	185
20	38,7	45
30	53,8	38



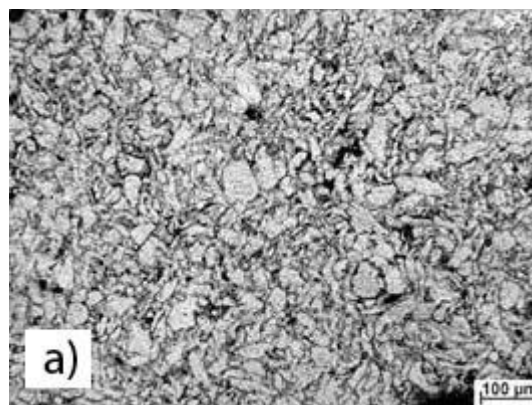
Obr.4 Distribuce velikosti pórů ve slinovaných vzorcích v závislosti na množství přidaného NaCl

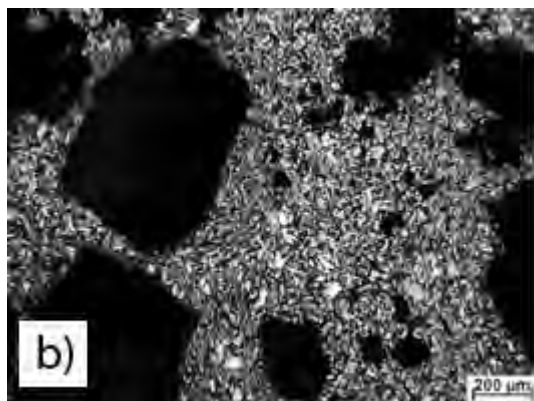
Fig. 4 Pore size distribution in sintered samples vs. NaCl weight fraction

nežádoucí, protože přibližuje vlastnosti tohoto biomateriálu lidským kostem. Nespornou výhodou tohoto postupu je možnost přesného řízení velikosti pórů velikostí částic pórotvorného činidla. Z obr. 4 je patrné, že bylo dosaženo podstatně většího podílu požadovaných velkých pórů než bez přidavku pórotvorné látky.

4. Výroba porézních biodegradovatelných slitin hořčíku

Jako alternativní materiál pro výrobu kostních výplní – augmentací – jsou uvažovány biodegradovatelné slitiny. Hlavním kandidátem jsou v současné době slitiny hořčíku. V této práci byla testována slitina MgZn5 [9], která se vyznačuje tím, že obsahuje prakticky netoxické prvky. Pokud je tato slitina připravena práškovou metalurgií zahrnující smísení elementárních prášků hořčíku a zinku, lisování za studena a slinování, je získán produkt s poměrně nízkou pórovitostí (8 vol. %) a malou velikostí pórů (obr. 5a). Za účelem zvýšení pórovitosti a zvětšení pórů byl využit uhličitán amonný, který byl před lisováním odstraněn tepelným rozkladem. Vyloužitelná činidla nebyla uvažována z důvodu nízké korozní odolnosti hořčíku. Testovaným postupem s přidavkem uhličitánu amonného bylo dosaženo pórovitosti 42 obj. %.





Obr.5 Mikrostruktura slitiny MgZn5 připravené slinováním při teplotě 575 °C a) bez přidavku pórotvorné látky, b) s přidavkem 20 hm.% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Fig.5 Microstructure of MgZn5 alloy prepared by sintering at 575°C a) without any pore-forming agent, b) with the addition of 20 wt. % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Závěr

V této práci byly otestovány zvolené metody přípravy porézních biomateriálů na bázi titanu a hořčíku. Bylo zjištěno, že dostatečné pórovitosti spolu s velmi dobrými mechanickými vlastnostmi je možné dosáhnout přípravou porézního materiálu částečným slinutím hrubých částic titanu získaných mechanickým obráběním. Tohoto poznatku by bylo pravděpodobně možné využít při recyklaci odpadů po obrábění titanových slitin, což bude v budoucnu ověřeno. Přídavek vhodné pórotvorné látky vedl v obou testovaných systémech k dosažení požadované pórovitosti a velikosti pórů, avšak rovněž ke značnému zhoršení mechanických vlastností.

Poděkování

Tento výzkum je financován Technologickou agenturou České republiky v rámci projektu TE01020390.

Literatura

- [1] FOJT, J., MORAVEC, H., JOSKA, L. Nanostructuring of titanium for medical applications. In: *Nanocon, Tanger, Olomouc*, 2011, CD
- [2] HORVÁTHOVÁ, R., ROHANOVÁ, D., HELEBRANT, A. The calcium phosphate formation on Ti alloy by precalcification process under static conditions. *Ceramics – Silikáty*, 50 (2006) 153-158
- [3] BORNAPOUR, M., MUJA, N., SHUM-TIM, D., CERRUTI, M., PEKGULERYUZ, M. Biocompatibility and biodegradability of Mg-Sr alloys: the formation of Sr-substituted hydroxyapatite. *Acta Biomater*, 9 (2013) 5319-5330
- [4] HERMAWAN, H., DUBE, D., MANTOVANI, D. Developments in metallic biodegradable stents. *Acta Biomater*, 6 (2010), 1693-1697
- [5] WITTE, F., HORT, N., VOGT, C., COHEN, S., KAINER, K.U., WILLUMEIT, R., FEYERABEND, F. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12 (2008), 63-72
- [6] THOMSEN, J.S., EBBESEN, E.N., MOSELKILDE, L. Predicting Human Vertebral Bone Strength by Vertebral Static Histomorphometry. *Bone*, 30 (2002), 502-508
- [7] XIANG, C., ZHANG, Y., LI, Z., ZHANG, H., HUANG, Y., TANG, H. Preparation and compressive behavior of porous titanium prepared by space holder sintering process. *Procedia Engineering*, 27 (2012), pp. 768-774
- [8] TORRES, Y., PAVÓN, J.J., RODRÍGUEZ, J.A. Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder. *Journal of Materials Processing Technology*, 212 (2012), pp. 1061-1069
- [9] NOVÁK, P. *Příhláška užitného vzoru* PUV 2013-28303

Materiály v tepelném zpracování

26. - 27. listopadu 2013

Hotel Gustav Mahler
Jihlava, Česká republika



neželezné kovy a slitiny

Vývoj slitin neželezných kovů pro odbouratelné implantáty

Development of Non-ferrous Alloys for Biodegradable Implants

prof. Dr. Ing. Dalibor Vojtěch¹, Ing. Jiří Kubásek¹, Ing. Iva Pospíšilová¹, Ing. Jaroslav Čapek¹

¹Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Biologicky odbouratelné (biodegradovatelné) materiály se v medicíně využívají k výrobě implantátů, jejichž funkce je pouze přechodná. Příkladem jsou šrouby nebo dlahy pro fixace zlomených kostí. V současnosti se v medicíně využívají polymerní odbouratelné materiály, avšak jejich hlavní nevýhodou je nízká mechanická pevnost a tvrdost. Proto jsou vyvíjeny kovové odbouratelné materiály, které se oproti polymerům vyznačují vyššími hodnotami pevnosti, tvrdosti i houževnatosti. Zároveň však musejí mít dobrou biokompatibilitu. Z tohoto důvodu se vývoj soustřeďuje hlavně na slitiny hořčíku a zinku. V příspěvku jsou studovány strukturní, mechanické a korozní vlastnosti vybraných slitin hořčíku a zinku v litém stavu. Slitiny hořčíku byly legovány zinkem a kovy vzácných zemin, slitiny zinku pouze hořčíkem. Z hořčíkových slitin má nejvyšší pevnost a zároveň nejlepší korozní odolnost slitina Mg-3Gd. Ze zinkových slitin se jako nejlepší jeví slitina Zn-1Mg, která má pevnost srovnatelnou s hořčíkovou slitinou a lepší korozní odolnost.

Klíčová slova: biomateriál, hořčík, zinek, mechanické vlastnosti, koruze

Biodegradable materials are commonly used in medicine for the production of temporary medical implants, such as fixation devices (screws, plates) for fractured bones. Among biodegradable materials, polymeric materials are commonly used at present, but their disadvantage is that they have low mechanical strength and hardness. For this reason, the development activities are also focused on metallic biodegradable alloys with higher strength, hardness and toughness as compared to polymers. In addition, these materials should have a good biocompatibility, therefore, magnesium and zinc based alloys for medical purposes are mainly explored. In the present paper, structural, mechanical and corrosion characteristics of selected as-cast Mg and Zn based alloys are investigated. The main alloying elements in magnesium alloys are zinc and rare earth metals. Zinc alloys contain only magnesium. It is demonstrated that, among the Mg-based alloys studied, the Mg-3Gd alloy exhibits the best combination of strength and corrosion resistance. Among the Zn-based alloys, the most prospective is the Zn-1Mg alloy having a strength similar to the Mg-based alloy and better corrosion resistance.

Key words: biomaterials, magnesium, zinc, mechanical properties, corrosion

Biomateriály jsou využívány v medicíně pro náhrady poškozených nebo nesprávně fungujících částí lidského těla a pro zajištění správné funkce orgánů. Kovové biomateriály se vyznačují výrazně vyšší pevností a houževnatostí v porovnání s polymerními nebo keramickými biomateriály [1]. Další výhodou kovů je poměrně snadná výroba a zpracování zavedenými technologiemi odlévání, tváření, obrábění atd. Pro účely kloubních a kostních náhrad, stentů nebo fixací zlomených kostí se kovové biomateriály využívají

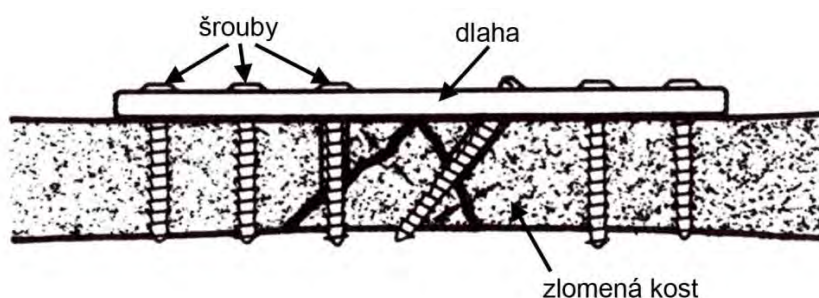
poměrně dlouhou dobu. Základním požadavkem kladeným na biomateriály je jejich biokompatibilita, která obecně znamená, že tyto materiály a případné produkty jejich degradace v lidském těle nejsou toxické ani karcinogenní a nezpůsobují alergické reakce organismu.

Z kovových biomateriálů používaných v ortopedických nebo traumatologických aplikacích (náhrady kostí, kloubů, fixace zlomenin atd.) jsou nejvýznamnější

vysoce pevné titanové slitiny (Ti, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb atd.), korozivzdorné oceli (např. austenitická ocel SUS 316L) a kobaltové slitiny (Co-Cr-Mo). Pro výrobu stentů – tedy tubulárních implantátů sloužících ke zprůchodnění tělních trubic – se používají korozivzdorné oceli nebo superelastické slitiny Ni-Ti (Nitinol). Všechny výše uvedené materiály mají v medicíně dlouhou tradici a jejich vysoká korozní odolnost v tělních tekutinách a tkáních je nejčastěji způsobena samovolnou tvorbou ochranných pasivních vrstev na jejich povrchu. Dentální aplikace využívají vedle výše uvedených materiálů také slitiny ušlechtilých kovů (Au, Pd, zubní amalgámy – tedy slitiny Hg-Ag-Cu-Sn a další) [1].

Vedle inertních biomateriálů je v medicíně velká pozornost věnována také materiálům biodegradovatelným – tedy odbouratelným v prostředí lidského organismu. Biodegradovatelný materiál v prostředí lidského organismu postupně koroduje a degraduje, přičemž produkty tohoto procesu nesmí být toxické, alergické ani karcinogenní a musejí být

přirozenými cestami snadno vyloučeny z organismu. Takové materiály jsou vhodné pro implantáty, jejichž funkce je pouze přechodná, jako jsou např. šrouby a dlahy pro fixace zlomených kostí (obr. 1) nebo stenty. Pokud je pro tyto účely použit inertní materiál, tento musí být často po zhojení tkáně odstraněn dalším operativním zákrokem. Naproti tomu biodegradovatelný materiál se postupně rozkládá a je nahrazován hojící se tkání. Operativní zákrok na jeho vyjmutí proto není potřeba, což méně obtěžuje pacienty, snižuje nemocnost a náklady na zdravotní péči. V současné době se pro fixace zlomenin a pro stenty používají nejvíce polymerní biomateriály – např. kyselina polymléčná (PLA – polylactid acid). Nevýhodou polymerů je však nedostatečná pevnost, tvrdost a oteruvzdornost, která brání jejich použití u mechanicky více zatěžovaných implantátů. Proto jsou ve světě zkoumány a vyvíjeny kovové biodegradovatelné materiály, které mají vyšší pevnost, tvrdost a houževnatost než polymery a které mají zároveň dobrou biokompatibilitu. Ze slitin neželezných kovů jsou pro tento účel nejslibnějšími kandidáty slitiny hořčíku a slitiny zinku.



Obr. 1 Schéma fixace zlomené kosti.
Fig. 1 Schematic view of a fixation device of fractured bone.

Slitiny hořčíku

Slitiny hořčíku jsou výhodné pro použití jako přechodné fixace zlomených kostí z důvodu mechanických vlastností. V tab. 1 jsou porovnány základní mechanické vlastnosti různých biomateriálů. Jak plyne z této tabulky, hořčíkové biodegradovatelné slitiny mají vyšší pevnost než biodegradovatelný polymerní materiál, což je důležité

právě u fixací zlomených kostí, kde na materiál působí značné síly. Výhodou hořčíkových slitin je rovněž to, že jejich hustota, pevnost i modul pružnosti jsou mnohem bližší vlastnostem lidské kosti, než je tomu u inertních kovových biomateriálů. Je známo, že velké rozdíly modulů pružnosti mezi implantátem a tkání mohou vést k problémům se správným dorůstáním nové kosti.

Tab. 1 Porovnání hustoty a mechanických vlastností různých typů biomateriálů a lidské kosti [1, 2]
Tab. 1 Comparison of density and mechanical properties of various biomaterials and human bone [1, 2]

Materiál/tkáň	Hustota (g/cm ³)	Pevnost v tahu (MPa)	Modul pružnosti (GPa)
titanové slitiny	~4.5	600-1100	110
korozivzdorné oceli	~8	600-1000	200
kyselina polymléčná (PLA)	~1	~30	~2
hydroxyapatit	3	10-80	70-100
hořčíkové slitiny	~2	100-350	45
zinkové slitiny	~7	150-400	90
kost	~2	30-280	5-20

Výhodou hořčíku je jeho chování v prostředí lidského organismu, kde je vystaven kapalnému prostředí, ve kterém postupně koroduje a je nahrazován novou tkání. Tělní tekutiny jsou přibližně neutrální vodné roztoky a obsahují anorganické i organické látky. Z anorganických iontů jsou to zejména Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , HPO_4^{2-} a SO_4^{2-} . Z organických látek jsou zastoupeny bílkoviny, aminokyseliny a glukóza [3]. Z korozního hlediska je důležitá zejména přítomnost chloridových iontů, jejichž koncentrace v krevní plazmě je zhruba 100 mmol/l [3]. Chloridové ionty korozí hořčíku urychlují. Při korozí hořčíku se uvolňuje plynný vodík, anionty OH^- a kationty Mg^{2+} . Proto koroze hořčíkového implantátu musí být dostatečně pomalá, aby lidský organismus dokázal tyto produkty vstřebat, což je jeden z hlavních problémů.

Z biologického hlediska patří hořčík mezi kovy s relativně dobrou biokompatibilitou. Maximální doporučená denní dávka hořčíku je přibližně 400 mg [4]. Hořčík je prvek velmi důležitý pro správné biologické funkce lidského organismu. Podporuje řadu enzymatických reakcí, má pozitivní vliv na funkci srdce, nervové i trávicí soustavy. Rovněž podporuje správný růst kostí. Hořčík je proto složkou mnoha léků a potravinových doplňků. Předávkování hořčíkem je vzácné, neboť organismus je schopen jeho množství regulovat a nadbytek vyloučit ledvinami.

Do současné doby byla zkoumána celá řada biodegradovatelných slitin hořčíku s cílem nalézt slitiny s dostatečně pomalou korozní rychlostí v lidském organismu, dostatečnými mechanickými vlastnostmi a dobrou biokompatibilitou. Mezi nejvíce studované patří slitiny AZ (Mg-Al-Zn), AM (Mg-Al-Mn), AE (Mg-Al-RE), ZE (Mg-Zn-RE), WE (Mg-Y-RE), MZ (Mg-Mn-Zn), WZ (Mg-Y-Zn), LAE (Mg-Li-Al-RE), ZK (Mg-Zn-Zr), Mg-Ca a Mg-Zn-Ca (značení slitin podle ASTM, RE-kovy vzácných zemin) [4-6]. Z uvedených systémů se jako velmi slibné jeví slitiny legované kovy vzácných zemin (Y, Gd, Nd atd.) a zinkem, na něž se soustřeďuje tato práce.

Slitiny zinku

Zinek je druhým a poměrně novým kandidátem na výrobu biodegradovatelných implantátů. Oproti polymerům a keramickým materiálům mohou slitiny zinku dosahovat výrazně vyšších pevností (tab. 1). Oproti inertním kovovým materiálům mají zinkové slitiny modul pružnosti poněkud bližší modulu lidské kosti, což, jak bylo zmíněno, podporuje lepší hojení a dorůstání kosti.

Zinek je, podobně jako hořčík, považován za kov s relativně dobrou biokompatibilitou a malou toxicitou, i když jeho maximální doporučená denní dávka je nižší než u hořčíku, a to přibližně 40 mg [7]. Podobně jako hořčík je i zinek v malých množstvích důležitý pro správné biologické funkce lidského organismu - pro správnou funkci imunitního systému, enzymů, bílkovin.

V prostředí lidského organismu zinek koroduje, avšak na rozdíl od hořčíku lze očekávat výrazně nižší korozní rychlosti v porovnání s hořčíkem, což je hlavní výhoda tohoto kovu. Důvodem je, že zinek je výrazně ušlechtlejší kov než hořčík. Standardní potenciály Zn a Mg jsou -0.762 and -2.372 V proti vodíkové elektrodě [8]. Zinek se také vyznačuje vysokým vodíkovým přepětím, které brání vylučování plynného vodíku při korozním ději. Proto při korozí zinku v přibližně neutrálním prostředí lze očekávat vznik iontů OH^- (redukce kyslíku) a Zn^{2+} . Rychlost uvolňování těchto iontů je však výrazně nižší v porovnání s hořčíkem.

V prezentované práci jsou studovány slitiny Zn-Mg. Hořčík byl zvolen jako legující prvek, neboť má dobrou biokompatibilitu a lze u něj očekávat zpevňující efekt.

1. Experimentální část

Přehled studovaných hořčíkových a zinkových slitin ukazuje tab. 2. Z hořčíkových slitin byly studovány slitiny legované kovy vzácných zemin (Y, Gd, Nd) a zinkem. Vedle toho byly studovány čtyři slitiny Zn-Mg s odstupňovanými obsahy hořčíku od 0% do cca 3%. Všechny slitiny byly studovány v litém stavu. Byly připraveny tavením čistých kovů ve vakuové indukční peci pod ochrannou atmosférou vysoce čistého argonu, aby se zamezilo oxidaci hořčíku a kovů vzácných zemin. Po roztavení a dostatečné homogenizaci taveniny byly slitiny odlévány do mosazné kokily, čímž byly připraveny válcové ingoty o délce 200 mm a průměru 20 mm.

Struktury slitin byly studovány světelnou a rastrovací elektronovou mikroskopií (REM, Tescan Vega 3) s energiově disperzní spektrometrií (EDS, Oxford Instruments Inca 350). Fázové složení bylo určeno rtg. difrakční analýzou (X'Pert Pro) a chemickou mikroanalýzou pomocí EDS.

Základní mechanické vlastnosti byly určeny měřením tvrdosti podle Vickerse (HV5, zatížení 5 kg, u každé slitiny 10 měření) a tahovými zkouškami (přístroj LabTest 5.250SP1-VM, zkušební válcové vzorky o délce 100 mm a průměru 10 mm, u každé slitiny tři měření).

Korozní rychlosti slitin byly měřeny pomocí expozičních zkoušek (podle normy ASTM G31-72) vždy třikrát pro každou slitinu. Jako korozní prostředí byl zvolen modelový fyziologický roztok (vodný roztok 9 g/l NaCl), který je obsahem chloridových iontů blízký krevní plazmě a který je pro obdobné zkoušky proto běžně používán. Předem zvážené ploché vzorky o průměru 20 mm a tloušťce 2 mm byly exponovány v 250 ml roztoku po dobu 168 hodin při teplotě 37 °C. Expozice probíhaly v uzavřených nádobách, aby byly minimalizovány ztráty korozního média vypařováním. Uzavřený systém také lépe simuluje reálné podmínky, kterým je vystaven implantát (např. fixační šroub) těsně

obklopený kostní tkání. Po expozičních zkouškách byly chemicky odstraněny korozní produkty (vodný roztok 200 g/l CrO_3 , 10 g/l AgNO_3 a 20 g/l $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ podle

normy ISO 8407) a vzorky byly přesně zváženy. Korozní rychlosti v mm/rok byly poté vypočteny z hmotnostních úbytků.

Tab. 2 Přehled a chemická složení studovaných hořčíkových a zinkových slitin (měřeno rtg. fluorescenční spektrometrií, údaje v hm. %)
Tab. 2 Chemical compositions of investigated magnesium and zinc alloys (measured by X-ray fluorescence spectrometry, in wt. %)

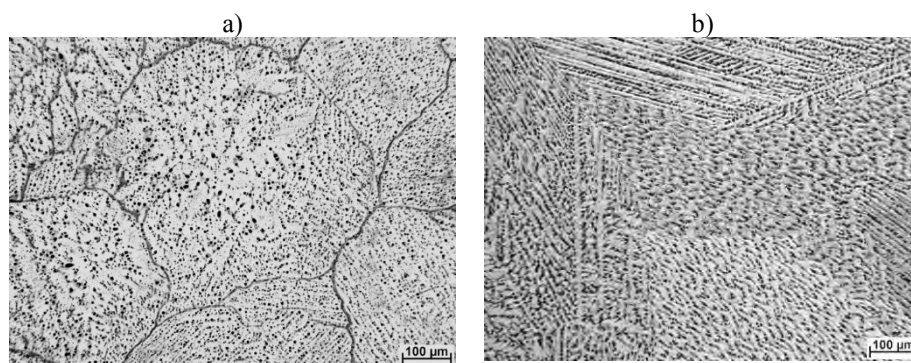
Označení slitiny	Obsah prvku (hm. %)				
	Zn	Mg	Y	Gd	Nd
Mg	-	min. 99,9	-	-	-
Mg-1Zn	1,1	min. 98,8	-	-	-
Mg-3Zn	3,2	min. 96,7	-	-	-
Mg-1Nd	-	min. 98,8	-	-	1,1
Mg-4Nd	-	min. 96,0	-	-	3,9
Mg-3Gd	-	min. 96,8	-	3,1	-
Mg-1Zn-3Gd	1,1	min. 96,1	-	2,7	-
Mg-3Zn-3Gd	2,7	min. 94,4	-	2,8	-
Mg-3Gd-1Y	-	min. 95,7	0,9	3,3	-
Zn	min. 99,9	-	-	-	-
Zn-1Mg	min. 99,0	0,9	-	-	-
Zn-2Mg	min. 98,1	1,8	-	-	-
Zn-3Mg	min. 97,2	2,7	-	-	-

2. Výsledky a jejich diskuze

Slitiny hořčíku

Mikrostruktury studovaných binárních i ternárních hořčíkových slitin jsou při pozorování ve světelném mikroskopu morfologicky podobné. Proto jsou na obr. 2 ilustrovány pouze pro dva zástupci – slitiny Mg-3Zn a Mg-3Gd-1Y. Mikrostruktury jsou tvořeny dendrity tuhého roztoku α -Mg (světlé) a intermetalickými fázemi rozkládajícími se po hranicích dendritů (tmavé). Průměr dendritických větví je 20-30 μm . Dendrity rostoucí z jednoho

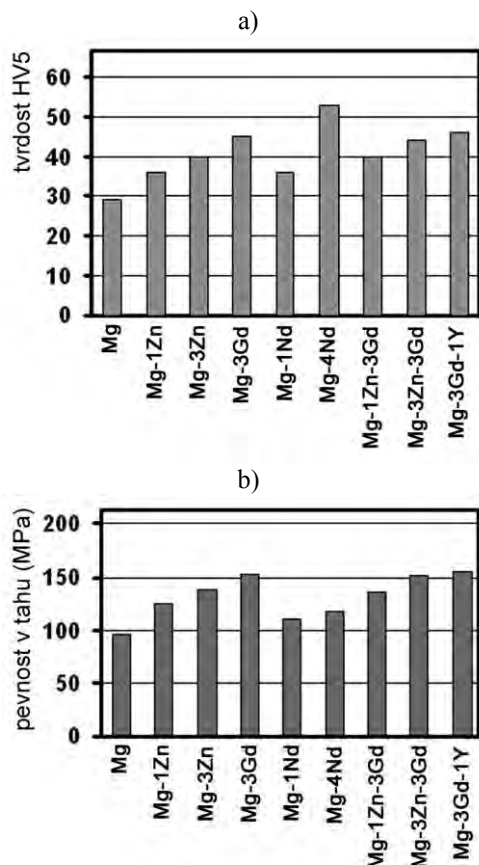
krystalického zárodku tvoří zrna, jejichž průměrná velikost je 1 mm. Velikost částic intermetalických fází se pohybuje mezi 1-8 μm a jejich objemový podíl roste s rostoucím obsahem legujících prvků ve slitině. Pro bližší identifikaci intermetalických fází byla použita rtg. fázová analýza a analýza EDS. Výsledky jsou shrnuty v tab. 3. Je vidět, že v ternárních slitinách Mg-1Zn-3Gd a Mg-3Gd-1Y je přítomen pouze jeden typ intermetalické fáze Mg_5Gd . Znamená to, že jak zinek tak yttrium se v této fázi částečně rozpouští, což prokázala chemická mikroanalýza pomocí EDS.



Obr. 2 Mikrostruktury slitin Mg-3Zn (a) a Mg-3Gd-1Y (b) (světelný mikroskop)
Fig. 2 Microstructures of the Mg-3Zn (a) and Mg-3Gd-1Y (b) alloys (light microscope)

Tab. 3 Intermetalické fáze přítomné ve studovaných hořčíkových slitinách.
Tab. 3 Intermetallic phases present in the investigated magnesium alloys.

Slitina	Intermetalické fáze	Slitina	Intermetalické fáze
Mg-1Zn	MgZn	Mg-3Gd	Mg_5Gd
Mg-3Zn	MgZn	Mg-1Zn-3Gd	Mg_5Gd
Mg-1Nd	Mg_{12}Nd	Mg-3Zn-3Gd	$\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3$, Mg_5Gd
Mg-4Nd	Mg_{12}Nd	Mg-3Gd-1Y	Mg_5Gd



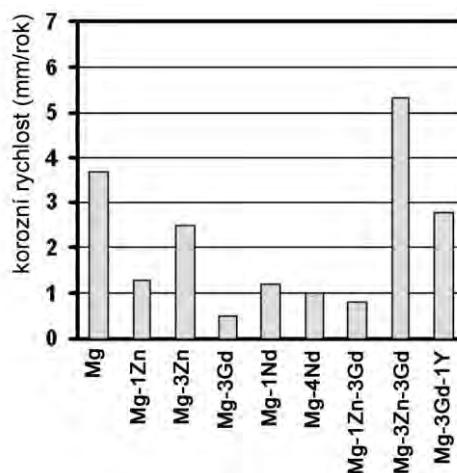
Obr. 3 Tvrdost (a) a pevnost v tahu (b) hořčikových slitin
Fig. 3 Hardness (a) and tensile strength (b) of magnesium alloys.

Hodnoty tvrdosti a meze pevnosti v tahu hořčikových slitin jsou shrnuty na obr. 3. Nejnížší hodnoty tvrdosti a pevnosti má čistý hořčík. S rostoucím obsahem legujících prvků mechanické vlastnosti rostou. Důvodem vytvrzujících a zpevňujících efektů legujících prvků je: 1. tvorba tvrdých a relativně jemných intermetalických fází, 2. přítomnost legujících prvků v tuhém roztoku α -Mg.

Ad. 1. Částice intermetalických fází působí ve slitině jako tvrdá výztuž a zároveň částečně přenášejí zatížení z měkké matrice. Podobné efekty fungují u kompozitů vyztužených tvrdými – např. keramickými – částicemi. Pokud jsou intermetalické fáze dostatečně jemné (obvykle kolem $1 \mu\text{m}$ a méně), působí také jako efektivní překážky pro skluz dislokací – a tedy pro plastickou deformaci slitiny. Všechny tyto vlivy se makroskopicky projeví ve zvýšení tvrdosti a pevnosti slitiny.

Ad. 2. Pokud se v tuhém roztoku rozpouštějí atomy legujících prvků, vede to ke vzniku elastických pnutí v krystalické mřížce základního kovu. Toto pnutí ztěžuje skluz dislokací, a tedy plastickou deformaci slitiny. Opět se navenek projeví ve zvýšení tvrdosti a pevnosti. Elastické pnutí v krystalické mřížce je tím větší, čím větší je rozdíl ve velikostech atomů základního kovu a legujícího prvku.

Pokud porovnáme mechanické vlastnosti binárních slitin, gadolinium se jeví jako prvek s větším vytvrzujícím a zpevňujícím účinkem než je tomu u zinku a neodymu. Důvodem je pravděpodobně poměrně vysoká rozpustnost Gd v tuhém roztoku α -Mg. Podle binárních stavových diagramů je maximální rozpustnost Gd v Mg při eutektické teplotě 548°C 24 hm. %. Naproti tomu u zinku je to pouze 6 hm. % a u neodymu pouze 3 hm. % [9]. Chemická mikroanalýza pomocí EDS prokázala, že koncentrace Gd v dendritech tuhého roztoku α -Mg se pohybuje mezi 3 a 10 hm. %. Proto lze očekávat poměrně velký příspěvek zpevnění díky tuhému roztoku, ve kterém se v okolí rozměrných atomů Gd tvoří elastické pnutí. U zinku a neodymu jsou tyto koncentrace výrazně nižší – cca do 2 hm. %. U ternárních slitin s 3 % Gd a se zinkem nebo s yttriem k dalšímu výraznému zpevnění ani vytvrzení oproti binární slitině Mg-3Gd nedochází. Pravděpodobným důvodem je, že zinek i yttrium se částečně rozpouštějí v intermetalické fázi Mg_3Gd , popřípadě tvoří ternární fázi $\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3$. Proto se tak výrazně jako gadolinium nepodílejí na zpevnění tuhého roztoku. Slitina Mg-3Gd se tedy z pohledu mechanických vlastností jeví jako nejslibnější.



Obr. 4 Korozní rychlosti hořčikových slitin v modelovém fyziologickém roztoku
Fig. 4 Corrosion rates of magnesium alloys in a simulated physiological solution

Obr. 4 ukazuje korozní rychlosti slitin v modelovém fyziologickém roztoku. Je vidět, že všechny slitiny vyjma nejvíce legované Mg-3Zn-3Gd mají lepší korozní odolnost než čistý hořčík. Příčinou je jednak vyšší ušlechtilost zinku [8] a také pozitivní vliv kovů vzácných zemin na ochranný účinek povrchové vstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vznikající během korozního děje [10]. Zvýšení korozní rychlosti u ternární slitiny Mg-3Zn-3Gd je způsobeno přítomností relativně vysokého podílu intermetalických fází $\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3$ a Mg_3Gd , které jsou ušlechtilější než hořčík. Proto je koroze urychlena díky mikrog galvanickým článkům vznikajícím mezi intermetalickými fázemi a okolní fází α -Mg (obr. 2). Lze předpokládat, že čím je objemový podíl intermetalických fází větší, tím bude větší i efekt mikrog galvanických článků. To je důvodem vyšší korozní rychlosti slitiny Mg-3Zn oproti Mg-1Zn.

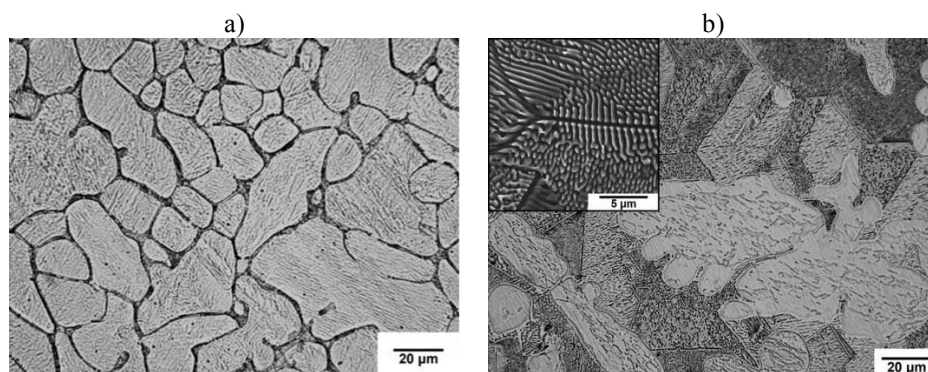
Nejlepší korozní odolnost vykazuje slitina Mg-3Gd. Důvodem je, že velký podíl gadolinia je rozpuštěn v tuhém roztoku α -Mg, a nepřispívá tak tolik ke vzniku mikrogalvanických článků.

Pokud vezmeme v úvahu jak mechanické vlastnosti, tak korozní chování, slitina Mg-3Gd je ze studovaných materiálů nejslibnější pro další vývoj biodegradovatelných implantátů na bázi hořčíku.

Slitiny zinku

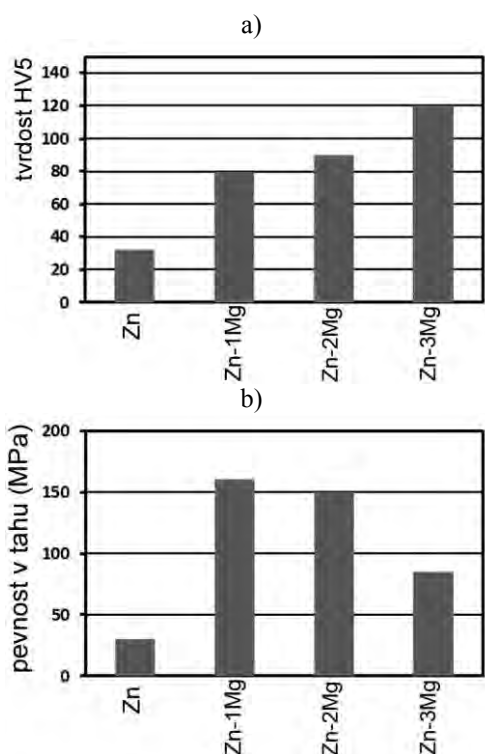
Struktury slitin Zn-1Mg a Zn-3Mg jsou ilustrovány obr. 5. Podle rovnovážného stavového diagramu Zn-Mg [9]

je na straně zinku eutektický bod při koncentraci hořčíku 3 hm. % a eutektikum je tvořeno fázemi α -Zn a Mg_2Zn_{11} . Obě slitiny na obr. 5 proto mají podeutektickou strukturu tvořenou dendrity α -Zn (světlé) a eutektikem α -Zn + Mg_2Zn_{11} (tmavé). Vzhledem k zanedbatelné rozpustnosti hořčíku ve fázi α -Zn je tato fáze prakticky čistý zinek. Dendrity α -Zn mají tloušťku dendritických větví cca 30 μm . Eutektikum je poměrně jemnozrnné, fáze mají tyčinkovitou až lamelární morfologii a rozměry cca 1 μm , jak ukazuje detail z rastrovacího elektronového mikroskopu na obr. 5b. Obě slitiny se vzájemně liší objemovým podílem eutektika, který roste s rostoucím obsahem hořčíku ve slitinách.



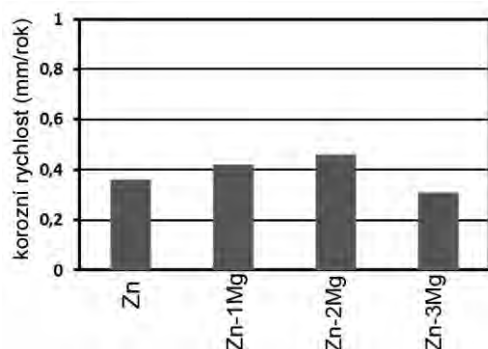
Obr. 5 Mikrostruktury slitin Zn-1Mg (a) a Zn-3Mg (b) (světelný mikroskop, detail na obr. 5b – rastrovací elektronový mikroskop)

Fig. 5 Microstructures of the Zn-1Mg (a) and Zn-3Mg (b) alloys (light microscope, a detail in Fig. 5b observed by scanning electron microscopy)



Obr. 6 Tvrdost (a) a pevnost v tahu (b) zinkových slitin
Fig. 6 Hardness (a) and tensile strength (b) of zinc alloys

Základní mechanické vlastnosti zinkových slitin ukazuje obr. 6. Na obr. 6a je vidět, že tvrdost roste s rostoucím obsahem hořčíku, a to z hodnoty 30 HV5 pro čistý zinek až do hodnoty 120 HV5 pro slitinu Zn-3Mg. Důvodem rostoucí tvrdosti je vzrůst obsahu tvrdé eutektické fáze Mg_2Zn_{11} s rostoucím obsahem hořčíku (obr. 5). Oproti tvrdosti vykazují hodnoty pevnosti v tahu odlišný trend. Nejprve pevnost roste s rostoucím obsahem hořčíku až do hodnoty 160 MPa pro slitinu Zn-1Mg. S dalším zvyšováním obsahu hořčíku však pevnost v tahu klesá a u slitiny Zn-3Mg je pouze 80 MPa. Z hlediska pevnosti v tahu se tedy nejlepší jeví slitina Zn-1Mg. Tato slitina také dosahuje nejvyšší tažnosti kolem 2 %. Vyšší obsahy hořčíku jsou spojeny s vysokým objemovým podílem křehkého eutektika ve struktuře (obr. 5b), což se projeví ve výrazném snížení tažnosti a rovněž pevnosti v tahu. Slitina Zn-3Mg má tažnost blízkou 0 %. Pokud porovnáme mechanické vlastnosti slitiny Zn-1Mg se slitinou Mg-3Gd (obr. 3 a 6), je vidět, že slitina Zn-1Mg dosahuje poněkud vyšší tvrdosti a srovnatelné pevnosti v tahu.



Obr. 7 Korozní rychlosti zinkových slitin v modelovém fyziologickém roztoku

Fig. 7 Corrosion rates of zinc alloys in a simulated physiological solution

Výsledky korozních expozičních zkoušek zinkových slitin ukazuje obr. 7. Je zřejmé, že korozní rychlost prakticky nezávisí na obsahu hořčíku ve slitinách. Velmi důležitým výsledkem korozních testů je, že korozní rychlosti zinkových slitin jsou výrazně nižší v porovnání s většinou ze studovaných hořčíkových slitin (obr. 4). U zinkových slitin jsou korozní rychlosti v řádu desetin mm/rok, zatímco u většiny hořčíkových slitin v řádu mm/rok. Pouze výše zmíněná slitina Mg-3Gd se svou korozní odolností zinkovým slitinám blíží. Jak bylo naznačeno v úvodní části, příčinou lepší korozní odolnosti zinkových slitin je zejména vyšší ušlechtilost zinku v porovnání s hořčíkem.

Závěr

V příspěvku jsou prezentovány výsledky dosažené v rámci vývoje nových biodegradovatelných kovových materiálů pro medicínské využití. Jsou popsány vybrané typy slitin hořčíku a slitin zinku. Oba tyto kovy se vyznačují relativně dobrou biokompatibilitou. Slitiny hořčíku byly legovány zinkem a kovy vzácných zemin a slitiny zinku hořčíkem. Příspěvek ukazuje, že ze studovaných hořčíkových slitin se z hlediska

mechanických vlastností a korozní odolnosti jako nejvhodnější jeví slitina Mg-3Gd. Ze studovaných slitin zinku je to pak slitina Zn-1Mg. Slitiny byly v prezentované práci studovány v litém stavu. Lze předpokládat, že existuje poměrně velký prostor pro další zlepšení jejich mechanických vlastností cestou vhodného termomechanického zpracování.

Poděkování

Prezentovaná práce vznikla s finanční podporou Technologické agentury České republiky v rámci programu Centra kompetence (projekt TE01020390: Centrum vývoje moderních kovových biomateriálů pro lékařské implantáty).

Literatura

- [1] DAVIS, J.R.: Handbook of Materials for Medical Devices, ASM International, Materials Park, 2003
- [2] GU, X. N., ZHENG, Y. F.: *Front. Mater. Sci.*, China 4 (2010) 111
- [3] XIN, Y., HU T., CHU P. K.: *Acta Biomater.* 7 (2011) 1452
- [4] ZENG, R., DIETZEL, W., WITTE, F., HORT, N., BLAWERT, C.: *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) B3.
- [5] WITTE, F.: *Acta Biomater.* 6 (2010) 1680
- [6] VOJTĚCH, D., ČÍŽOVÁ, H., VOLENEC, K.: *Kovove Mater.* 44 (2006) 211
- [7] HÄNZI, A.C., GERBER, I., SCHINHAMMER, M., LÖFFLER, J.F., UGGOWITZER, P.J.: *Acta Biomater.* 6 (2010) 1824
- [8] TALBOT, D.E.J., TALBOT, J.D.R.: *Corrosion Science and Technology*. CRC Press, London, 2007
- [9] GALE, W.F., TOTEMEIER, T.C.: *Smithells Metals Reference Book*, 8th Edition, Elsevier, Oxford, 2004
- [10] TAKENAKA, T., ONO, T., NARAZAKI, Y.: Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements. *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 117

Nová dělicí linka pro Čínu

<http://www.steel-grips.com/index.php/en/articles/46-pr/116-high-accuracy-slitting-line-for-anshan-iron-and-steel.html>

Čínská společnost Anshan Iron and Steel Group Corporation objednala u německé firmy Siemens Metals Technologies dodávku linky na podélné dělení pásů. Jde o novou koncepci linky, která umožňuje rychlou výměnu nástrojů. Kompletní výměna nástrojů je automatizovaná a provede ji robot. Při dělení působí zadní tah, který zajišťuje, že povrch pásu není poškrábaný. Na lince se budou dělit pásy o šířce až 1850 mm a tloušťce od 0,3 do 2 mm válcované za studena a určené pro výrobu automobilových dílů. Maximální počet úzkých pásů bude 30. Do provozu by měla být dělicí linka uvedena ve druhém kvartálu 2014.

L J

ekologie, recyklace, druhotné zpracování materiálu

Perspektívy recyklácie kovových a kovonosných odpadov

Perspectives of Recycling of Metal Bearing Wastes

prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.¹

¹Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika

Každá industriálna spoločnosť je zákonite sprevádzaná tvorbou odpadov. V zmysle zákona je každý povinný odpad sa zbaviť, avšak tento je často krát cennou druhotnou surovinou. Materiálová recyklácia kovových a kovonosných odpadov býva zvyčajne výhodnejšia voči výrobe kovov z primárnych surovín. Obsah užitočného kovu býva zvyčajne vyšší a energetické náklady bývajú nižšie v porovnaní s primárnymi surovinami. Navyše legislatíva priamo ukladá hierarchiu odpadového hospodárstva, ktorej podstatou je maximálne využitie všetkých zložiek odpadov pred jeho uložením na skládku.

Súčasný nedostatok surovín sa premietol do oficiálnej politiky Európskej únie, kde sa stanovilo štrnásť kritických surovín potrebných pre Európsku úniu, z ktorých dvanásť sú kovy. Pre získanie týchto kovov je potrebné podmieniť stratégiu členských štátov EU, založenú na troch pilieroch lepšieho prístupu k zdrojom nerastných surovín. Z tohto pohľadu má Slovensko ako členský štát EU isté možnosti a perspektívy.

Kľúčové slová: materiálová recyklácia, kritické suroviny, iniciatíva EU

Waste creation is normal effect in each industrial society. The waste must be eliminated according to law, however, this is oftentimes taken as valuable secondary raw material. Recycling of metal bearing wastes brings some advantages in comparison with processing of primary raw materials. Metal content is usually higher and energy requirements lower when wastes are treated as compared with processing of primary raw materials. The following waste hierarchy shall apply as a priority order in waste prevention and management legislation and policy: (a) prevention, (b) preparing for re-use, (c) recycling, (d) other recovery, e.g. energy recovery; and (e) disposal. This means, that according to law we have forced discipline for maximum exploitation of waste constituent before its disposal.

Although raw materials are essential for the EU economy, their availability is increasingly under pressure. It was decided to identify a list of critical raw materials at EU level represented by forty one minerals and metals and relative concept of their criticality was determined.

The strategy of European Union is based on three pillars, namely: (1) establishment of cooperation with countries possessing relative sufficiency of raw materials and assurance of indiscriminated access to them, (2) achievement of higher degree of utilisation of European raw material sources, and (3) use of resource efficient technologies and increase of the degree of recycling.

Slovakia has good background for the second pillar as it previously produced antimony and gallium, and has rich sources for production of magnesium. Achievement of the third pillar target in Slovak conditions is also realistic as good background in research for recycling of rare earth metals, platinum group metals, precious metals, magnesium, cobalt gallium, indium and germanium is created.

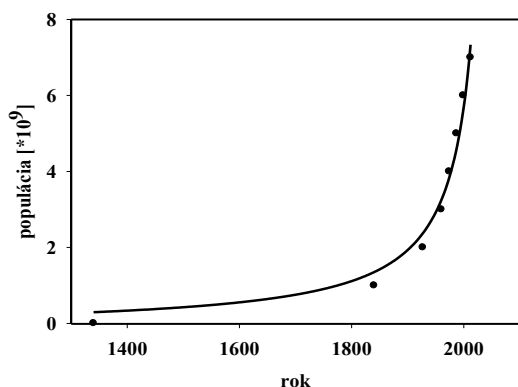
Keywords: material recycling, critical raw materials, EU initiative

Podľa definície Programu Spojených národov pre životné prostredie UNEP je odpad látka alebo predmet, ktorý bol alebo má byť odstránený pre jeho nepotrebnosť, alebo musí byť odstránený podľa vnútroštátnych predpisov. Výklad tejto definície sa transformoval do národných zákonov a na Slovensku je odpad definovaný zákonom 223/2001 Z.z. o odpadoch, kedy sa v § 2 Vymedzenie základných pojmov píše “Odpadom je hnuiteľná vec uvedená v prílohe č. 1, ktorej sa jej držiteľ zbavuje, chce sa jej zbaviť alebo je v súlade s týmto zákonom alebo osobitnými predpismi povinný sa jej zbaviť.” Takáto definícia zrejme vyplynula z faktu nepotrebnosti alebo nepoužiteľnosti danej hmotnej entity a tiež z faktu možného obsahu škodlivých látok, ktoré pri expozícii na živé organizmy vyvolávajú jeho poškodenie. Pritom tieto látky nemusia byť a priori nebezpečné, často dokonca živé organizmy bez nich nemôžu existovať, napríklad niektoré ťažké kovy, ale o tom, či spôsobia nejakú ujmu na zdraví rozhoduje forma ich prítomnosti a hlavne ich množstvo. Problém môže nastať pri nesprávnej manipulácii alebo nesprávnom nakladaní. Napríklad, kovová meď je neškodná látka, kdežto jej zlúčeniny sú jedovaté.

Opad je prirodzenou súčasťou každej civilizácie, avšak jeho kvalita a množstvo sa s časom zásadne menia. V minulosti to bol prakticky jedine popol zo spaľovania fosílnych palív, nejaké zvyšky keramiky, prípadne stavebný odpad. Na jeho uskladnenie slúžili odpadové jamy, zriadené v blízkosti obcí. Množstvo odpadov je priamo úmerné populácii, ako to ilustruje tab.1 a zároveň, populácia vzrastá exponenciálne, obr.1.

Tab. 1 Svetová populácia
Tab. 1 World population

rok	svetová populácia
1340	70 miliónov (Európa)
1804	1 miliarda
1927	2 miliardy
1960	3 miliardy
1974	4 miliardy
1987	5 miliárd
1999	6 miliárd
2012	7 miliárd



Obr.1 Graf vzrastu svetovej populácie
Fig. 1 Growth of the world population

Významné zvýšenie množstva odpadov, ako aj postupnú zmenu kvality možno zaznamenať po prvej priemyselnej revolúcii po roku 1760 a tento trend trvá až do dnešnej doby.

Opad sa môže samozrejme vyskytovať vo všetkých troch skupenstvách, ale z hľadiska materiállovej recyklácie je zaujímavé práve tuhé skupenstvo, nehľadiac na to, že čistením odplynov alebo odpadových vôd a roztokov vzniká zase len tuhý odpad.

Podľa miesta vzniku možno tuhé odpady zaradiť do troch veľkých skupín: tuhé odpady priemyselné, tuhé odpady energetické a tuhé odpady komunálne. Na Slovensku pripadá najviac odpadov ročne na priemyselné odpady, predovšetkým rezort hutníctva a strojárstva, poľnohospodárstva a výživy a chemického priemyslu. Druhou najväčšou skupinou sú odpady energetické, ktoré však tak isto možno zaradiť k priemyselným odpadom, a na treťom mieste sú odpady komunálne. Pre porovnanie, v roku 2011 bolo na Slovensku umiestnených na trh 10835785 ton odpadu, z toho bolo komunálneho odpadu 1766990 ton, čo predstavuje necelých 16 % [1]. Komunálnemu odpadu, najmä zložkám separovaného zberu sa však venuje obzvláštna pozornosť, hoci oproti celkovému množstvu priemyselného odpadu sú množstvá separovaného zberu relatívne nízke. Pritom priemyselný odpad nie je menej nebezpečný, alebo “chudobnejší” ako bude pojednané v ďalšom. Dôvod, prečo je tomu tak, je zakotvený v samotnej legislatíve, ktorá definuje, kedy a za akých okolností je odpad odpadom. V každom prípade, celkové množstvá odpadu vzrastajú a potreba zbaviť sa ho je čoraz náročnejšia.

Každá industriálna spoločnosť závisí od prísunu surovín a energie. Súčasný stav, a to v globálnom meradle, je poznamenaný minimálne dvomi fundamentálnymi problémami – nedostatkom energie a nedostatkom surovín, čo vyvoláva na všetkých svetových a aj lokálnych fórach hlboké diskusie o klimatických zmenách, budúcej energetickej politike, ako aj udržateľnom rozvoji spoločnosti. Otázka znie do akej miery reálne tieto fenomény ohrozujú súčasný stav.

Najkriminalizovanejším skleníkovým plynom je zrejme oxid uhličitý. Jeho množstvo v atmosfére je však len na úrovni 0.015 %, avšak za 30 % skleníkového efektu zodpovedá vodná para, ktorej obsah v atmosfére je na úrovni 5-6 %, čo je viac ako 300-násobok množstva CO₂. Zároveň si treba uvedomiť, že ak by sme aj predpokladali zvýšenie teploty, bude to mať za následok zvýšené odparovanie vody. Vodná para sa adiabaticky rozpína a pritom ochladzuje. Po ochladení na teplotu rosného bodu sa začnú vo vzduchu vytvárať drobné kvapôčky vody, ktoré tvoria oblak. Po dosiahnutí stavu nasýtenia začne pršať a vodné kvapky dažďa v sebe rozpúšťajú plyny vrátane CO₂ za vzniku slabej kyseliny uhličitej, ktorá okrem iného vylúhuje aj vápnik a odnáša ho do mora. Zjednodušene povedané, zmenou vonkajších podmienok sa vyrazá karbonát vápenatý

CaCO_3 , ktorý sám o sebe je látkou stabilnou a samovoľne neuvolňuje CO_2 do atmosféry. Tento kolobeh už pretrváva mnoho stoviek miliónov rokov. Preto sú tézy o alarmujúcom stave, zapríčinenom oxidom uhličitým prinajmenšom diskutabilné.

Oblíbeným celosvetovým diskusným fórom je tiež energetická kríza. Overené množstvá však hovoria o tom, že svetové zásoby ropy zatiaľ vystačia najmenej na 250 rokov [2], uhlia najmenej na 164 rokov [3] a zemného plynu na 250 rokov [4], nehovoriac o novoobjavovaných zásobách ropy napríklad v Severnom mori, Brazílii, Vietname, Izraeli a ďalších. Významným energetickým zdrojom sú tiež jadrové elektrárne. Zároveň nemalú úlohu tu hrajú alternatívne zdroje energie, ako slnečná, veterná a vodná a geotermálna energia, ktoré sú v zásade nevyčerpatelne. Takže tak isto, debaty o nedostatku energie sú najmenej pre súčasné obdobie prakticky irelevantné.

Ďaleko dramatickejšia situácia je v nedostatku nerastných surovín, pričom sa to prejavuje najmä nedostatkom kovov. Kvalifikované odhady celosvetových zásob niektorých kovov v otvorených náleziskách sú alarmujúce. Tab. 2 zobrazuje celosvetové zásoby primárnych surovín niektorých kovov vzhľadom na celosvetové ťažené náleziská

Tab. 2 Celosvetové súčasné zásoby niektorých kovov v ťažených náleziskách [5]

Tab. 2 Present world reserves of some metallic raw materials in exploited deposits [5]

Kov	Časové celosvetové zásoby [roky]
Sb	10.65
Pb	18.9
Sn	18.97
As	~20
Zn	20.16
Ag	22.27
Cu	42.85
Ni	44.44
Mn	45.00
Hg	48.18

Ukazuje sa, že energetická kríza a klimatické zmeny sú v danom momente len papierový tiger a v súčasnosti priamo neohrozia civilizačným kolapsom. Otázkou je, komu takáto psychóza prospieva – automobilová a návazné lobistické skupiny, ako ropná, gumárenská, asfaltová a podobne skupiny budú vytvárať katastrofické scenáre za účelom zvyšovania svojich ziskov. Nič nebráni napríklad tomu, aby sa ako palivo využíval podstatne lacnejší propán, alebo zemný plyn, nič nebráni tomu, aby sa na automobilové karosérie používal hliník, ktorý je približne tri razy ľahší ako oceľ, čím by celková hmotnosť vozidla významne poklesla, následkom čoho by poklesla aj spotreba paliva. Navyše, hliníkové karosérie nekorodujú, čím by odpadli súčasné problémy s používaním zinku na

povrchovú antikoroziu úpravu. Zinok zvyšuje hmotnosť karosérie, je drahý a spôsobuje environmentálne a technologické problémy pri recyklácii vyradených automobilov. Toto však nezapadá do scenára ziskov silných automobilových korporácií.

Nič to však nemení na fakte, že skutočným a akútnym problémom sa stáva čoraz väčší nedostatok kovov, ktoré pre svoje unikátne vlastnosti ani nie je možné nahradiť. Keďže na rozdiel od energetických zdrojov, kovy nie je možné nahradiť, je nutné hľadať spôsob ako šetriť prírodné zdroje primárnych surovín kovov. Toto ponúkajú druhotné suroviny kovov, reprezentované kovovými a kovonosnými odpadmi. Je samozrejmé, že bez primárnych surovín nemôžu existovať odpady, teda druhotné surovina, ale ich dôslednou recykláciou sa šetria primárne zdroje a predlžuje udržateľný rozvoj.

Pri podrobnejšom skúmaní sa ukazuje, že spracovanie druhotných surovín kovov - ich recyklácia – nesie so sebou radu výhod. Okrem samotného faktu šetrenia vyčerpávajúcich sa zdrojov primárnych surovín je veľkou výhodou veľká úspora energie pri ich recyklácii.

Výroba kovov s primárnych surovín je sprevádzaná niekoľkými základnými problémami. Obsah kovov v ich primárnych surovinách je relatívne nízky a v prípade neželezných kovov značne nízky. Tab. 3 uvádza prehľad množstva niektorých kovov, nachádzajúcich sa v ich rudách v členení ich mineralogickej prítomnosti a kvantitatívneho zastúpenia kovu v rude.

Tab. 3 Prehľad prítomnosti niektorých kovov v ich rudách
Tab. 3 Form of presence of some metals in their ores

Kov	Bežná forma prítomnosti v rude	Obsah kovu v rude [%]
Fe	Fe_2O_3 , FeCO_3	20-60
Cu	CuFeS_2	>1
Zn	ZnS	2 - 10
Pb	PbS	3-10
Al	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	~ 20
Ni	NiS , NiO , $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2.5
Sn	SnO_2	1
Co	$(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0.05
Au	Au	$5 \cdot 10^{-7}$

Po vytŕažení sa ruda musí podrobiť upravárenským procesom, pozostávajúcimi z drvenia, mletia, koncentrácie, prípadne aglomerácie, alebo inej úpravy pred samotným procesom. Toto sú extrémne energeticky náročné procesy, zvyčajne pozostávajúce z fyzikálnych operácií. Samotná výroba kovov sa deje cestou fyzikálno – chemických alebo chemických operácií, ako tavenie, rafinácia, odlievanie v prípade pyrometalurgických a elektrometalurgických operácií, alebo cestou lúhovania, čistenia roztoku, selektívneho získavania kovov z roztoku a finálneho pretavovania v prípade hydrometalurgických operácií. Všetky tieto

procesy sú sprevádzané veľkou spotrebou tepelnej a elektrickej energie, sú sprevádzané tvorbou škodlivých látok a teda sú potenciálne nebezpečné pre životné prostredie.

Recykláciou kovov z ich odpadov – druhotných surovín veľká väčšina spomenutých problémov odpadá, pretože tomu boli podrobené v primárnej výrobe. Kovy sa v odpadoch v zásade nachádzajú v dvoch formách, a to ako nulumocné (čisté kovy, alebo zliatiny) a ich obsah je významný, rádovo v desiatkach percent. Tieto sú zvyčajne dobre navzájom oddeliteľné, čím ich možno priamo použiť na taviace procesy. Takýto materiál sa bežne nazýva šrot a v prípade železa, medi, hliníka a ich zliatin je ich recyklácia pomerne dobre zvládnuteľná.

Iná forma prítomnosti kovov v ich odpadoch je vo forme ich zlúčenín, v závislosti od histórie ich vzniku napríklad vo forme oxidov, sulfidov, síranov, komplexných zlúčenín, prípadne aj v kovovej forme, ale v nízkom zastúpení (ppm až jednotky percent) a/alebo v mnohokomponentnej zmesi alebo matrici. Zároveň sa môže vyskytovať v tuhej alebo kvapalnej forme, a tiež aj s vysokým obsahom vody. Takýto odpad sa zvyčajne nazýva kovonosný. Tento odpad sa spracováva obtiažnejšie. Podobne, ako v prípade primárnych surovín, je nutné aplikovať rôzne metódy úpravy a separácie zložiek, alebo aplikácie rôznych fyzikálno-chemických, alebo chemických pochodov.

V každom prípade existuje mnoho prípadov, ktoré dokumentujú významnú úsporu energie a nákladov pri výrobe kovov z druhotných surovín pri porovnaní s výrobou z primárnych surovín tak, ako to dokumentuje Tab. 4. a Tab. 5

Tab. 4 Prehľad prítomnosti niektorých kovov v ich rudách a odpadoch

Tab. 4 Form of presence of some metals in their ores and wastes

Ruda	Obsah kovu [%]	Komplexný odpad	Obsah kovu [%]	Šrot	Obsah kovu [%]	Index
železa	~ 40	troska		oceľový šrot	95-98	2
medi	0.7-1	OEEZ kaly	~ 16 ~ 30	mosadz, bronz	40-60	15 60
olova	4-6	spájka	~4	akušrot	95	1 25
niklu	~ 2	kaly	10-20			20
zinku	~ 6	úlety, kaly	3-30	mosadz	40-50	5 10
cinu	~ 1	OEEZ	~ 3	bronz	40-60	3 60
hliníka	~ 30	stery	30-50	zliatinový šrot	80-90	2 3
zlata	0.0001	OEEZ anódové kaly	0.03 0.1-1.3	zlomkové	čisté, podľa karátov	do 10000
striebra	~ 0.01-0.1	OEEZ anódové kaly	0.05 2-30	zlomkové	~ 100	do 10000
prvky vzácnych zemin	Ce	0.001-6	používané elektrické články	50-55		do 50000
	La			18-28		do 30000
	Nd			12-18		do 18000
	Pr			4-6		do 6000

Tab. 5 Úspory pri recyklácii niektorých kovov

Tab. 5 Savings achieved by recycling of some metals

Recyklácia	Úspory
1 kg oceľového šrotu	2 kg uhlia, 4 kg rudy, 61 % energie
1 kg odpadovej medi	142 kg rudy, 80 % energie na výrobu z rudy
1 kg odpadového hliníku	95 % energie oproti výrobe z prvotnej suroviny
1 kg odpadového zinku	95 % energie

Z uvedeného vyplýva, že recyklácia odpadov ponúka všetky výhody pre opätovné získanie a použitie kovov. Otázka znie: prečo sa teda táto možnosť mohutne nevyužíva? Úplná odpoveď na túto otázku nie je jednoduchá a závisí od viacerých faktorov, ale pravdepodobne existujú tri problematické miesta, ktoré spomaľujú spracovanie odpadov, a to legislatívne, technické a mentálne hľadisko, podporované všeobecnou spoločenskou klímou.

Spracovanie odpadov z legislatívneho hľadiska podmieňujú národné legislatívne normy, ktoré sú poväčšine odvodené z európskej legislatívy. Základnou slovenskou normou je zákon č. 223/2001 Z.z. o odpadoch, ktorý bol postupne novelizovaný a prešiel viacerými zmenami. Poslednou novelou je zákon 343/2012 Z.z., ktorým sa mení a dopĺňa zákon 223/2001 Z.z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov a o zmene a doplnení niektorých zákonov. Táto posledná novela bola vynútená najmä Smernicou Európskeho parlamentu a Rady 2008/98/ES o odpade a o zrušení určitých smerníc. Z hľadiska materiálnej recyklácie kovových odpadov je veľmi významným nariadenie Rady EÚ č. 333/2011, ktorým sa ustanovujú kritériá na určenie toho, kedy určité druhy kovového šrotu prestávajú byť odpadom podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2008/98/ES.

V právnych predpisoch a politikách, ktoré sa týkajú predchádzania vzniku odpadu a nakladania s odpadom, sa ako poradie priorit uplatňuje táto hierarchia odpadového hospodárstva:

- predchádzanie vzniku;
- príprava na opätovné použitie;
- recyklácia;
- iné zhodnocovanie, napr. energetické zhodnocovanie;
- zneškodňovanie,

pričom sa ale dôraz kladie predovšetkým na podporu možností, ktoré poskytujú najlepší celkový environmentálny výsledok, čo nemusí byť zlučiteľné s ekonomickými aspektmi. V zmysle platnej legislatívy však niektorý špecifický odpad prestáva byť odpadom ak prejde činnosťou zhodnocovania vrátane recyklácie a spĺňa osobitné kritériá, v súlade nasledovnými podmienkami:

- látka alebo vec sa bežne používa na špecifické účely;
- pre túto látku alebo vec existuje trh alebo je po nej dopyt;

- c) látka alebo vec spĺňa technické požiadavky na špecifické účely a spĺňa existujúce právne predpisy a normy uplatniteľné na výrobky;
- d) použitie látky alebo veci nepovedie k celkovým nepriaznivým vplyvom na životné prostredie alebo zdravie ľudí.

Z technického hľadiska spomaľujú recykláciu odpadov najmä nasledovné faktory:

- relatívne nízka úroveň vedeckého poznania;
- nízka úroveň analytických metód a vzorkovania;
- nevyužívanie najvhodnejších technológií;
- roztrieštenosť výrobných kapacít;
- relatívne malé možnosti konečného spracovania poloproduktov alebo separovaných zložiek druhotných surovín alebo uplatnenia samotných produktov spracovania odpadov;
- nevhodná logistika.

Oproti mnohotisícročnej histórii primárneho hutníctva a jeho neustáleho rozvoja je história materiálovej recyklácie kovových a kovonosných odpadov krátka a často jednostranná. S istými obmedzeniami vzhľadom najmä na zloženie zliatin, sa pomerne úspešne darí recyklácia kovov na báze železa, hliníka, medi a olova. Ostatné kovy sa recyklujú s veľkými ťažkosťami v podstate z dôvodu ich komplexného kvalitatívneho aj kvantitatívneho zastúpenia v odpadoch. Vzhľadom na krátku históriu materiálovej recyklácie obrovské množstvo druhov odpadov a zároveň na ich neustálu obmenu jednoducho nebolo možné prepracovať optimálne postupy ich recyklácie.

S tým idú ruka v ruke aj zatiaľ nezvládnuté analytické postupy kvalitatívnej a kvantitatívnej chemickej a fázovej analýzy jednotlivých odpadov. Predovšetkým, prakticky každá takáto analýza je založená na používaní štandardných metód, to jest porovnávaním nameraných sledovaných veličín s tými istými na štandardných krivkách, vytvorených s presne definovaných množstiev sledovaných prvkov, alebo fáz. Samozrejme, do analýz vstupujú také parametre, ako matrix efekt alebo príprava vzorky. Z tohto hľadiska v princípe "štandardné vzorky odpadov" neexistujú a ani ich nemožno pripraviť. Samozrejme, komplexný charakter odpadov často vylučuje použitie prepracovaných metód, napr. zmes anorganických a organických zložiek v podstate neumožňuje ich dokonalé rozpustenie v anorganických kyselinách a následnú aplikáciu napríklad metódy AAS.

Z tohto istého dôvodu ani nemožno aplikovať optimálne metódy vzorkovania, ktoré sú absolútne nevyhnutné nielen pre reprezentatívnu analýzu, ale aj obchodné vzťahy. V princípe je nemožné urobiť priemernú reprezentatívnu vzorku starého vozidla alebo vyradeného počítača, nehľadiac na to, že sa jednotlivé výrobky jednotlivých firiem od seba líšia aj v závislosti od značky a dátumu výroby.

Výroba a spracovanie kovov z primárnych surovín je proces náročný a komplikovaný. Vyžaduje mimoriadne

veľké množstvo operácií, čo úhrnom predstavuje mimoriadne náročné investičné a prevádzkové náklady. Z hľadiska ich návratnosti sa potom procesy plánujú a realizujú pre desiatky alebo až stovky rokov existencie prevádzky. Na takú dlhú dobu musia pochopiteľne existovať aj suroviny, čo sa v prípade primárnych rudných surovín v zásade aj dosahuje a s úspechom využíva.

Nanešťastie, aplikácia tejto základnej axiómy v prípade odpadov je komplikovaná, alebo nemožná. Vývoj nových výrobkov a tiež faktorov, ovplyvňujúcich vznik odpadov je veľmi rýchly a zapríčiňuje rýchlu zmenu v kvalitatívnom aj kvantitatívnom zložení odpadov, čo sa pochopiteľne odráža aj na odpadoch, ktoré slúžia ako druhotné suroviny. Jednoducho povedané, v prípade materiálovej recyklácie často nie je možné plánovať dlhodobý výrobný cyklus s veľkými investičnými nákladmi, čo významne obmedzuje ich recykláciu. Samozrejme, o čo je spracovávaný odpad komplexnejší, o to sa ťažšie recykluje. Výsledkom potom je aj to, že sa často nevyužívajú najvhodnejšie technológie na spracovanie odpadov.

Na tomto základe sa potom budujú menšie a/alebo malé prevádzky, zamerané na predúpravu alebo úpravu odpadov a ich premenu na surovinu, ktoré sa potom ďalej spracovávajú na kov, alebo požadované produkty v špecifických, často veľkokapacitných zariadeniach. Výsledkom je však roztrieštenosť výrobných kapacít, ktoré má za následok jednak vysoké náklady a malú návratnosť, jednak tvorbu ďalších, druhotných odpadov a logistické problémy. Pritom sa často stáva, že získaný sekundárny produkt má relatívne malé možnosti uplatnenia na trhu, keďže často nie je možné dosiahnuť požadované parametre ako pri produkcii z primárnej výroby.

Katastrofálny nedostatok nerastných surovín si už uvedomujú aj orgány Európskej únie. Analýza súčasných požiadaviek na nerastné suroviny potrebných pre ďalší rozvoj európskej ekonomiky vedie okrem iného ku stanoveniu nových zásad jednotnej surovinovej politiky členských štátov EÚ. Nová surovinová politika Európskej únie vychádza z troch základných pilierov lepšieho prístupu k zdrojom nerastných surovín z cieľom zvýšiť konkurencieschopnosť európskeho kontinentu v globálnej ekonomickej súťaži, a to:

- vytvorenie spolupráce s krajinami, ktoré majú relatívny dostatok nerastných surovinových zdrojov a zaistenie nediskriminačného prístupu k týmto surovinám;
- vytvorenie vyššej miery využívania európskych surovinových zdrojov;
- využívanie materiálovo šetrných technológií a zvyšovanie miery recyklácie [6].

Na základe kritickej analýzy a ekonomickej dôležitosti sa určilo 41 kritických materiálov v globálnom meradle, pričom pre potreby Európskej únie ako celku sa určilo

14 kritických surovín pre Európsku úniu nasledovne (v abecednom poradí): antimón, berýlium, gálium, germánium, grafit, horčík, indium, kazivec, kobalt, niób, platinové kovy, prvky vzácnych kovov, tantal, volfrám. Tu sa v plnej miere preukázal deficit kovov, keďže až na grafit a kazivec, ktoré sú nekovy, germánium a antimón, ktoré sú polokovy, sú všetky deficitné materiály suroviny kovov.

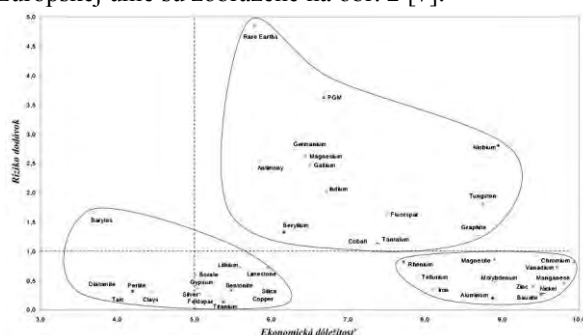
Požiadavky na tieto kovy vyplývajú z potrieb pre použitie v moderných technológiách, ako je uvedené v tab. 6.

Tab. 6 Aplikácia niektorých kritických kovov
Tab. 6 Application of some critical metals

Kritický kov	Niektoré aplikácie
antimón	nanomateriály ATO, mikroelektronika
gálium	fotovoltaika, polovodiče
germánium	optické vlákna, IČ optické technológie
indium	obrazovky, fotovoltaika
kobalt	litiové elektrické články, syntetické palivá
neodým (PVZ)	permanentné magnety, laserové technológie
niób	mikroelektronika, ferozliatiny
platina	palivové články, katalyzátory
paládium	katalyzátory, odsoľovanie morskej vody
tantal	mikroelektronika, medicínske technológie

Riziko dodávok kritických materiálov vyplýva hlavne z nemožnosti krajín EÚ kontrolovať ich výrobu a produkciu. Väčšinu svetovej produkcie kritických materiálov kontroluje Čína (antimón, kazivec, gálium, germánium, grafit, indium, horčík, PVZ, volfrám), Rusko (platinové kovy), Kongo (kobalt, tantal) a Brazília (niób a tantal). Táto koncentrácia výroby je v mnohých prípadoch úroveň veľmi nízku nahraditeľnosťou a nízkou recykláciou.

Riziká deficitu kritických nerastných surovín pre krajiny Európskej únie sú zobrazené na obr. 2 [7].



Obr. 2 Riziká deficitu kritických nerastných surovín pre krajiny Európskej únie

Fig. 2 Risks of deficit of critical raw materials for EU countries

Na základe troch hlavných pilierov Európskej únie lepšieho prístupu k zdrojom nerastných surovín stanovených pre najbližšie obdobie možno pre

Slovenskú republiku odvodiť hlavné smerovania pre získavanie kritických materiálov.

Z obr. 2 vyplýva, že medzi najkritickejšie materiály okrem iných patria aj antimón, gálium, a horčík. Toto je dobrá štartovacia pozícia pre Slovensko, keďže ZSNP Žiar nad Hronom, závod Vajsková vyrábala pyrometalurgický antimón až do roku 1990 z domácich surovín. Navyše, tieto obsahujú aj ušľachtilé kovy v pomerne vysokých koncentráciách.

Slovenské ložiská kryštalického magnezitu patria k najväčším a najvýznamnejším v Európe. V minulosti slúžil magnezit najmä na výrobu žiaruvzdorným staviv a kovový horčík sa z neho nevyrábala. Vzhľadom na požiadavky je však v súčasnosti vhodná doba prehodnotiť tento stav a pre Slovensko z toho vyplýva tak isto dobrá pozícia.

V ZSNP, n. p. Žiar nad Hronom sa vyrábalo gálium, ktoré sa nachádzalo v bauxite a jeho produkcia dosiahla maximum v osemdesiatych rokoch minulého storočia na úrovni 3500 kg Ga/rok, čo znamenalo, že Československo sa v tomto období stalo významným svetovým producentom, keďže v roku 1985 bola svetová výroba gália 35 ton.

Z uvedeného vyplýva, že jestvujúce skúsenosti, know-how a materiálová база ponúka významnú možnosť naplniť druhý pilier EU prístupu k zdrojom surovín v slovenských podmienkach minimálne v oblasti antimónu, horčíka a gália.

Tretí pilier, založený na maximálnej recyklácii odpadov obsahujúcich kritické kovy evokuje budúcnosť materiálovej recyklácie odpadov na Slovensku. Existujúce štúdie a dosiahnuté výsledky recyklácie v laboratórnom a poloprevádzkovom meradle v rámci laboratória CENSO [8] ponúkajú dobrú šancu na významný príspevok Slovenska minimálne v niekoľkých oblastiach kritických kovov pre EU, tab. 7.

Tab. 7 Súčasný stav riešenia materiálovej recyklácie kritických kovov
Tab. 7 Present state of material recycling of critical metals

Kritický kov	Odpad
prvky vzácnych zemín	magnety, NiMH akumulátory, luminofóry
platinové/ušľachtilé kovy	katalyzátory, OEEZ
horčík	AlMg zliatiny
kobalt	Li akumulátory
gálium, indium, germánium	fotovoltaické panely

Záver

Aktuálna spotreba niektorých kovov a ekonomiky jednotlivých štátov Európskej únie vyústili do kritického nedostatku ich surovín. Prakticky jedinou možnosťou ich zabezpečenia bez potreby importu je

sofistikovaná materiálová recyklácia odpadov s obsahom týchto kovov. Tento prístup má nepochybne niekoľko významných výhod, najmä:

1. umožňuje vyrábať kovy, pre ktoré v danej krajine ani neexistujú prirodzené zásoby,
2. recyklácia kovov z odpadov extrémnym spôsobom šetrí energiu a životné prostredie,
3. aj malé vyrábané množstvá zabezpečia výrobu s vysokou pridanou hodnotou,
4. relatívne nízke investičné a prevádzkové náklady, keďže aj globálne vyrábané množstvá sú relatívne nízke, zvyšuje sa konkurencieschopnosť malých krajín,
5. podpora hospodárskeho rastu v krajine a EÚ (automobilový, elektronický, chemický,... priemysel)
6. rozvoj mozgového potenciálu a zamestnanosti.

Pod'akovanie

Táto publikácia bola vytvorená v rámci projektu Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií financovaného zo štrukturálnych fondov Európskej

únie, kód ITMS: 26220220182 a zároveň v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory.

Literatúra

- [1] http://www1.enviroportal.sk/pdf/spravy_zp/2011-sk/svk11s.pdf
- [2] <http://www.etrend.sk/trend-archiv/rok-/cislo-J%C3%BAn/svetove-zasoby-ropy-vystacia-este-na-250-rokov.html>
- [3] <http://docs.capitalmarkets.sk/editor/File/IDdok/AnalyzyUhlie%20ocel%20final.pdf>
- [4] http://docs.capitalmarkets.sk/editor/File/IDdok/Analyzy/2011/ZEMNY%20PLYN_2011.pdf
- [5] *Mineral Commodity summaries*, 2012, U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>
- [6] NOWAKOWSKA, M.: Defining Critical Raw Materials in the EU: Information Gaps and Available solutions. In. *US-EU Workshop on Mineral Raw Material Flows & Data*, Brussels, September 2012
- [7] http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index_en.htm
- [8] www.censo.sk



Množství a distribuční rozložení nano a mikroaerosolových částic ve vybraných provozech ocelárny

The Amount and Distribution of Nano and Micro Aerosol Particles in Selected Locations of the Steelworks

doc. Ing. Karel Klouda, CSc.¹, MUDr. Stanislav Brádka, Ph.D.², Ing. Jiří Cejpek², Ing. Karel Lach, Ph.D.³, Ing. Petr Otáhal², Ing. Markéta Weisheitelová², Ing. Věra Šotkovská¹

¹ Státní úřad pro jadernou bezpečnost Praha, Senovážné nám. 1585/9, 110 00 Praha-Nové Město, Česká republika

² Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i., Kamenná 71, 262 31 Milín, Česká republika

³ Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Partyzánské nám. 2633/7, 702 00 Ostrava-Moravská Ostrava, Česká republika

I současný moderní způsob výroby oceli kyslíkovým způsobem neumožňuje plně vyloučit uvolnění rizikových nano a mikroaerosolů do životního prostředí. Z toho důvodu je popsán průběh měření, distribučního rozložení nanočástic ve vybraných místech ocelárny společnosti Evraz Vítkovice Steel a.s., a to u kontilitů oceli a skarfovacího (opalovacího) stroje. V těchto místech se rovněž měřila účinnost respirátoru, a to měřením nanočástic před a za respirátorem. V konvertorové hale se měřilo distribuční rozložení nano a mikročástic a jejich hmotností zachyt při různých technologických operacích. Tento záchyt v impaktorech sloužil ke stanovení tvaru částic, jejich chemického složení, které bylo následně podrobeno diskusi o jejich toxicitě. Elektronové snímky odebraných vzorků nano a mikročástic prokázaly převážně kulový tvar, s obsahem částečně oxidovaného železa.

Klíčová slova: výroba oceli, nanočástice, nano a mikroaerosol, železo, uhlík.

Not even the current modern method that uses the oxygen steelmaking process does fully exclude release of risky nano- and micro- aerosols into the environment. For this reason we have described the course of a pilot measurement, distribution of nano-particles in selected locations of the steelworks of Evraz Vítkovice Steel a.s., specifically at the slab continuous casting, at the scarfing machine and in the convertor hall. In the convertor hall we measured weight capture of nano- and micro- particles during various technological activities. The distribution of nanoparticles ranging from 15 to 690 nm in the measured locations has shown the highest quantity of particles with the diameter around 20 nm. The highest weight concentrations of nano- and micro-particles among the selected locations in the convertor hall were found at the re-casting of liquid pig iron into the ladle. Electron microscope images of nano- and micro-particles in the samples collected from that point have shown that the particles were mostly round, made up of partly oxidized iron. We tested also the effectiveness of the respirator at the slab continuous casting. The results of testing are 79 – 95.5%. The paper is concluded with a discussion of toxicity versus shape of the nano-particles.

Key words: steelmaking, nano-particles, nano- and micro-aerosol, iron, carbon

Metalurgické provozy jsou jedním z významných producentů odpadů, téměř veškerých druhů a kategorií. Je to např. výrobní odpad, strusky, odpadní kaly, odpadní vody a emise těžkých kovů, která je spojena s vysokoteplotními procesy vzniku par kovů a jejich kondenzace či jejich případná chemická transformace. Tyto provozy jsou jedním z významných antropogenních zdrojů nano a mikroaerosolů znečišťujících pracovní a životní prostředí. I současný moderní způsob výroby oceli neumožňuje plně vyloučit vznik a uvolnění těchto rizikových aerosolů.

Experimentální část

Před experimentálním měřením autoři zvažovali, kde lze předpokládat v ocelárně zvýšený obsah emisí a kam umístit měřicí techniku:

- Měření aerosolových částic v oblasti nano probíhalo pomocí SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)

3934 sestávajícího ze systému CPC 3022 (Condensation Particle Counter) pracujícího v režimu low a systému EC 3071 (Electrostatic Classifier) vybaveného DMA sondou 3081 (Differential Mobility Analyzer) a impaktorem 0,0457 cm.

- Měření aerosolových částic v oblasti mikro probíhalo pomocí APS (Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer 3321 TSI, USA).
- Přístroj pro měření a vyhodnocování aerosolu pevných částic ve dvou prostorech (před a vně respirátoru) v porovnání s absolutně čistým vzduchem byl Porta Count PRO⁺ 8038 firmy TSI Incorporated, U.S.A.
- Odběr aerosolových částic byl proveden pomocí osobních kaskádních impaktorů Sioutas 225-370.

Zároveň autoři museli brát ohledy na bezpečnost pracovníků obsluhujících měřicí systémy a citlivost použitých technických zařízení, která se v některých

technologických uzlech nacházejí, vůči prostředí, např. proti vysoké teplotě, výbušnému prostředí apod.

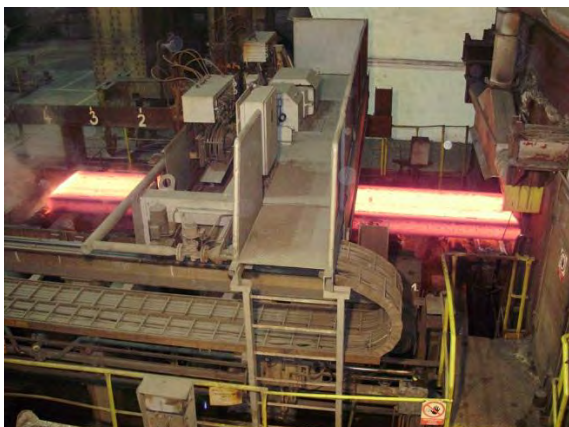


Obr. 1 Měřicí souprava SMPS a APS
Fig. 1 Measuring SMPS and APS

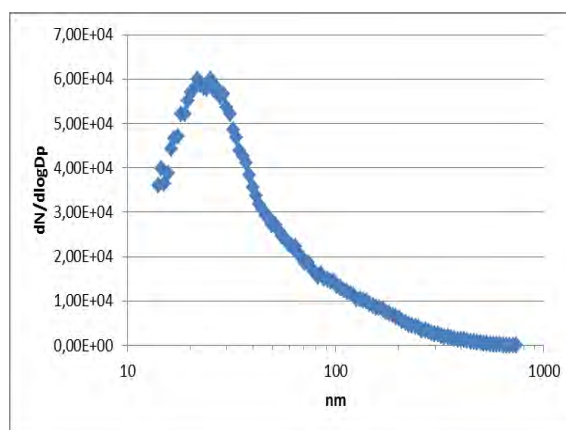
Kompromisem byla vybraná místa u bramového kontilití, skarfovacího (opalovacího) stroje a v konvertorové hale ocelárny (obr. 1). Měření probíhalo za běžného provozu ocelárny.

Distribuční rozložení nanočástic v prostorách bramového kontilití a u skarfovacího stroje

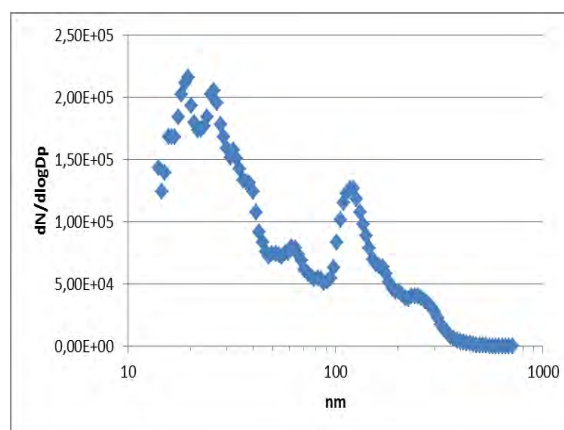
Celkem bylo naměřeno 6 spekter velikostního rozdělení aerosolových částic v rozmezí 14 až 736 nm. Velikostní rozdělení aerosolových částic získané zprůměrováním odebraných spekter je prezentováno v následujících grafech na obr. 2 a 3.



Obr. 2 Měřicí místo u bramového kontilití a distribuční rozložení nanočástic v tomto prostoru
Fig. 2 Measuring point at the slab continuous casting and distribution of aerosol particles in this location



Obr. 3 Měřicí místo u skarfovacího stroje a distribuční rozložení nanočástic v tomto prostoru
Fig. 3 Measuring point at the scarfing machine and distribution of aerosol particles in this location



Hlavní píky okolo 20 nm na obr. 2 a 3 vzájemně korespondují, ale větší koncentrace nanočástic se nachází v okolí skarfovacího stroje. Zde se navíc

vyskytují i částice v průměru okolo 120 nm. Rovněž i celková koncentrace částic v oblasti nano je o řád vyšší a její hmotnost je 5x větší (viz tab. 1).

Tab. 1 Naměřené fyzikální hodnoty nanočástic u bramového kontilití a u skarfovacího stroje
Tab. 1 Measured physical values of nanoparticles at the the slab continual casting and the scarfing machine

Měřicí místo u bramového kontilití	Celková koncentrace (#·cm ⁻³)	Celková částic (nm ² ·cm ⁻³)	plocha	Celkový částic (nm ³ ·cm ⁻³)	objem	Celková částic (μg·m ⁻³)	hmotnost
Průměrné hodnoty	3,57.10 ⁴	6,46.10 ⁸		2,33.10 ¹⁰		28	
Měřicí místo u skarfovacího stroje	Celková koncentrace (#·cm ⁻³)	Celková částic (nm ² ·cm ⁻³)	plocha	Celkový částic (nm ³ ·cm ⁻³)	objem	Celková částic (μg·m ⁻³)	hmotnost
Průměrné hodnoty	1,4.10 ⁵	4,03.10 ⁹		1,38.10 ¹¹		166	

Testování ochrany respiračního traktu u pracovníků při použití respirátoru

Místo pro test účinnosti respirátoru, resp. jeho schopnosti zabránění respirací nano a mikroaerosolových částic bylo zvoleno v prostorách bramového kontilití. Jako respirátor byl použit typ Refil 530 FFP2 velikosti uni., což je jednorázová celofiltrační polomaska splňující požadavky ČSN 149. Tento běžný respirátor (finančně únosný) má chránit uživatele ve znečištěném pracovním ovzduší proti pevným částicím, jejichž koncentrace nepřevyšuje desetinásobek NPK. Test probíhal na pěti probantech u čtyř žen a jednoho muže; formou změření Fit faktoru F , což je hodnota definovaná jako poměr mezi koncentrací částic před respirátorem a za ochranou respirátoru. Čím je vyšší hodnota F , tím je ochranný prostředek pro uživatele bezpečnější. Praktičtější vyjádřením bývá tzv. účinnost ochranného prostředku S , udávaná v %:

$$S = 100 - \frac{100}{F} [\%]$$

Respirátor byl před měřením opatřen otvorem pro zavedení snímače pro měření za respirátorem, následně bylo provedeno utěsnění a testovaná osoba prováděla při měření určité úkony, které se měnily každou minutu. Jednalo se o normální dýchání, hluboké dýchání, pohyby hlavy ze strany na stranu, nahoru a dolů (obr. 4), mluvení vč. grimas, ohýbání v pase, normální dýchání.

Naměřené hodnoty množství aerosolu před a pod respirátorem pro jednotlivé probanty byly zpracovány do numerické a grafické formy (viz příklad u probanta

Lenky, tab. 2). Z naměřených hodnot byl vypočten Fit faktor F a účinnost ve vztahu k jednotlivým úkonům probanta.



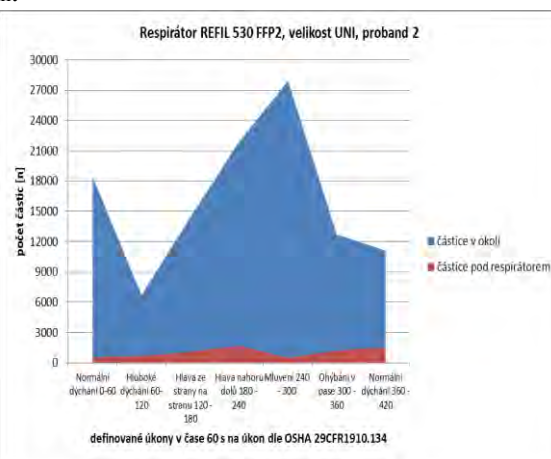
Obr. 4 Testování účinnosti respirátoru: a) místo testování, b) probant Lenka při mluvení, c) probant Lenka při normálním dýchání
Fig. 4 Testing of the effectiveness of a-respirator: a) location of testing, b) probant Lenka speaking, c) probant Lenka during normal breathing

Průměrná účinnost respirátoru Refil 530 FFP2 velikosti uni měla mezi probanty rozptyl 79 – 95,5 %. Nejvyšší účinnost byla změřena u muže, který již měl zkušenost s použitím tohoto ochranného prostředku. Statisticky nejnížší účinnost respirátorů z měření vychází u pohybu hlavy.

Koncentrační obsah aerosolových nanočástic při kontinuálním lití bramy měl pulzační charakter. Během 7 min. měření byla zaznamenána vždy maximální i minimální hodnota koncentrace a jejich nepravidelné střídání extrémů během tohoto časového úseku (vliv chlazení, skarfování, řezání bram.). Řádově se však dá hovořit o koncentraci nanočástic 10⁴/cm³.

Tab. 2 Výsledky měření účinnosti respirátoru při jednotlivých úkonech probanta
Tab. 2 Results of measuring the effectiveness of a respirator at individual acts of probant

	Průměrná koncentrace aerosolu před respirátorem [n.cm-3]	Průměrná koncentrace aerosolu za respirátorem [n.cm-3]	Fit faktor F	Účinnost [%]
Normální dýchání 0-60	18400	581	31,6	96,8
Hluboké dýchání 60-120	6710	658	10,2	90,2
Hlava ze strany na stranu 120 -180	14400	1080	13,3	92,5
Hlava nahoru dolů 180 - 240	21900	1690	12,9	92,2
Mluvení 240 - 300	27900	475	58,7	98,2
Ohýbání v pase 300 - 360	12700	1210	10,5	90,4
Normální dýchání 360 - 420	11100	1510	7,3	86,4
Průměrná účinnost				92,4

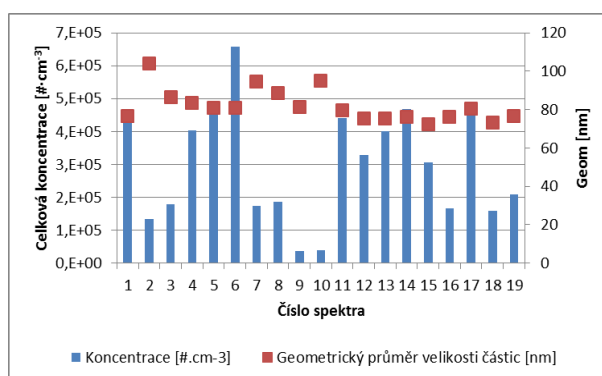


Distribuční rozložení nano a mikročástic při jednotlivých technologických operacích v konvertorové hale

Zjišťovalo se distribuční rozložení nano a mikročástic, tj. celková koncentrace, geometrický průměr částic, změna koncentrace v závislosti na jejich aerodynamickém průměru. Tyto výsledky byly zjišťovány ve vztahu k technologickým procesům, které v době měření v hale probíhaly. Jednalo se o tyto technologické operace:

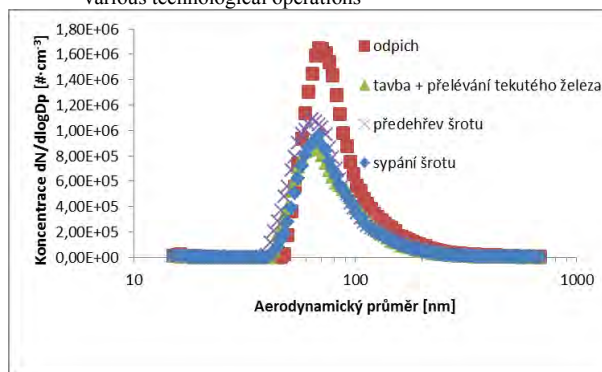
- 1 přelévání tekutého železa z mísiče surového železa do pánve
- 2 ukončení přelévání
- 3 sklápění konvertoru + odběr vzorku, měření teploty surového železa
- 4 odběr vzorku
- 5 odpich
- 6 odpich
- 7 odpich
- 8 lití strusky
- 9 otvírání konvertoru
- 10 vsazování šrotu do konvertoru OXYVIT K2
- 11 vsazování šrotu do konvertoru OXYVIT K2
- 12 vsazování šrotu do konvertoru OXYVIT K2
- 13 předehřev šrotu
- 14 předehřev šrotu
- 15 předehřev šrotu
- 16 předehřev šrotu
- 17 tavba + přelévání tekutého surového železa
- 18 tavba + přelévání tekutého surového železa
- 19 tavba + přelévání tekutého surového železa

Čísla, která prezentují technologický proces, jsou následně uvedena na ose x grafu obr. 5. Kde celková koncentrace je součtem částic ve velikostním rozmezí 15 – 690 nm. Graf na obr. 6, který charakterizuje změnu koncentrace částic v závislosti na jejich aerodynamickém průměru pokrývá odpich, tavbu + přelévání tekutého surového železa, předehřev šrotu a jeho vsazování do konvertoru OXYVIT K2. Stejně typy grafů pokrývají charakteristické měření mikročástic v rozsahu 0,5 – 20 μm , viz obr. 7 a .8. Rovněž i zde čísla uvedená na ose x prezentují vyjmenované technologické úkony.



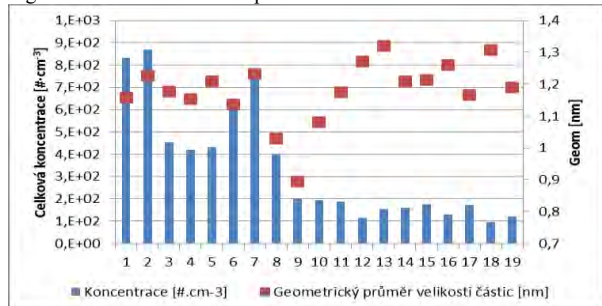
Obr. 5 Celková koncentrace, geometrický průměr nanočástic při jednotlivých technologických úkonech

Fig. 5 Total concentration, geometric mean of nano-particles at various technological operations



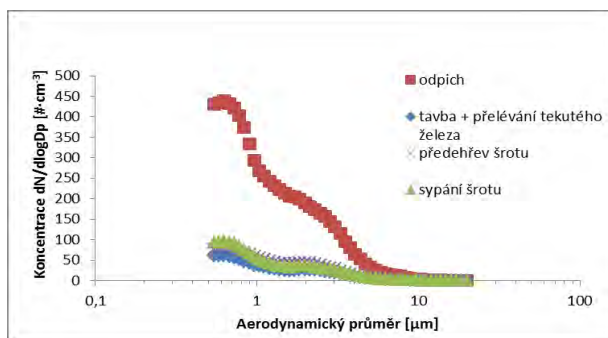
Obr. 6 Distribuční rozložení nanočástic

Fig. 6 Distribution of nano-particles



Obr. 7 Celková koncentrace, geometrický průměr mikročástic při jednotlivých technologických úkonech

Fig. 7 Total concentration, geometric mean of micro-particles at various technological operations



Obr. 8 Distribuční rozložení mikročástic

Fig. 8 Distribution of nano-particles

Z výsledků vynesných do grafu na obr. 5 a 6 je patrné, že vysoká koncentrace nanočástic byla změřena při procesu odpichu (5, 6 na ose x), při práci se šrotem a u počátku přelévání tekutého surového železa. V podstatě až na dvě měření byla koncentrace nanočástic v měřeném rozmezí v řádech 10^5 , tj. statisíce částic cm^3 . Geometrický průměr částic se pohybuje v podstatě ve všech sledovaných technologických procesech okolo 80 nm, max. bylo změřeno při přelévání tekutého železa z mísiče do pánve.

Koncentrace částic v oblasti mikro byla o tři řády nižší než v měřené oblasti nano. Hodnoty se pohybovaly řádově ve stovkách mikročástic na cm^3 . Nejvyšší koncentrace 700 – 800 mikročástic na cm^3 byla zaznamenána při přelévání surového železa. Geometrický průměr částic měl široký rozptyl 0,9 – 1,3 μm . Nárůst velikosti geometrického průměru částic (viz. obr. 7) se objevil mezi technologickými operacemi, kdy je vsazován šrot do konvertoru po jeho otevření.

Měření hmotnostního zachytu aerosolových částic na vybraných místech v konvertorové hale ocelárny

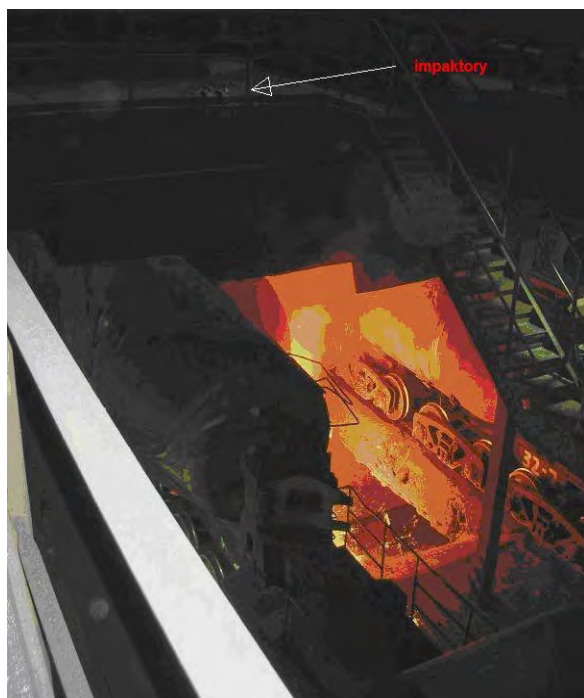
Během prováděných technologických operací v konvertorové části ocelárny na vybraných měřicích (odběrových) místech byly pomocí impaktoru (5 min, průtok $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) odebrány aerosolové nano a mikročástice. Změřený zachyt částic v jednotlivých třídících mezích je rovněž uveden v tab. 2. Zjištěné hmotnostní hodnoty částic byly přepočteny na objemovou koncentraci v okolí dané technologické operace.

1. místo odběru - viz obr. 9:

- konvertorová hala plošina 7,5 m,
- impaktory byly umístěny na plošině nad místem přelévání tekutého surového železa,
- odběr vzorků probíhal při přelévání tekutého surového železa z mísiče do nalévací pánve,
- zachyt v impaktoru 3,06 mg, tj. $61,02 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2. místo odběru - viz obr. 10:

- konvertorová hala plošina 7,5 m,
- impaktory byly umístěny na plošině ve vzdálenosti cca 5 m vlevo od dveří do konvertorové části ocelárny s kyslíkovým konvertorem OXYVIT K2 na jejich úrovni,
- odběr vzorků probíhal před odpichem strusky v době čekání na analýzu oceli,
- zachyt v impaktoru 1,91 mg, tj. $38,20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.



Obr. 9 Umístění odběrových impaktorů v konvertorové hale (místo odběru č. 1)

Fig. 9 Location of sampling impactors in the converter hall (measuring point 1)

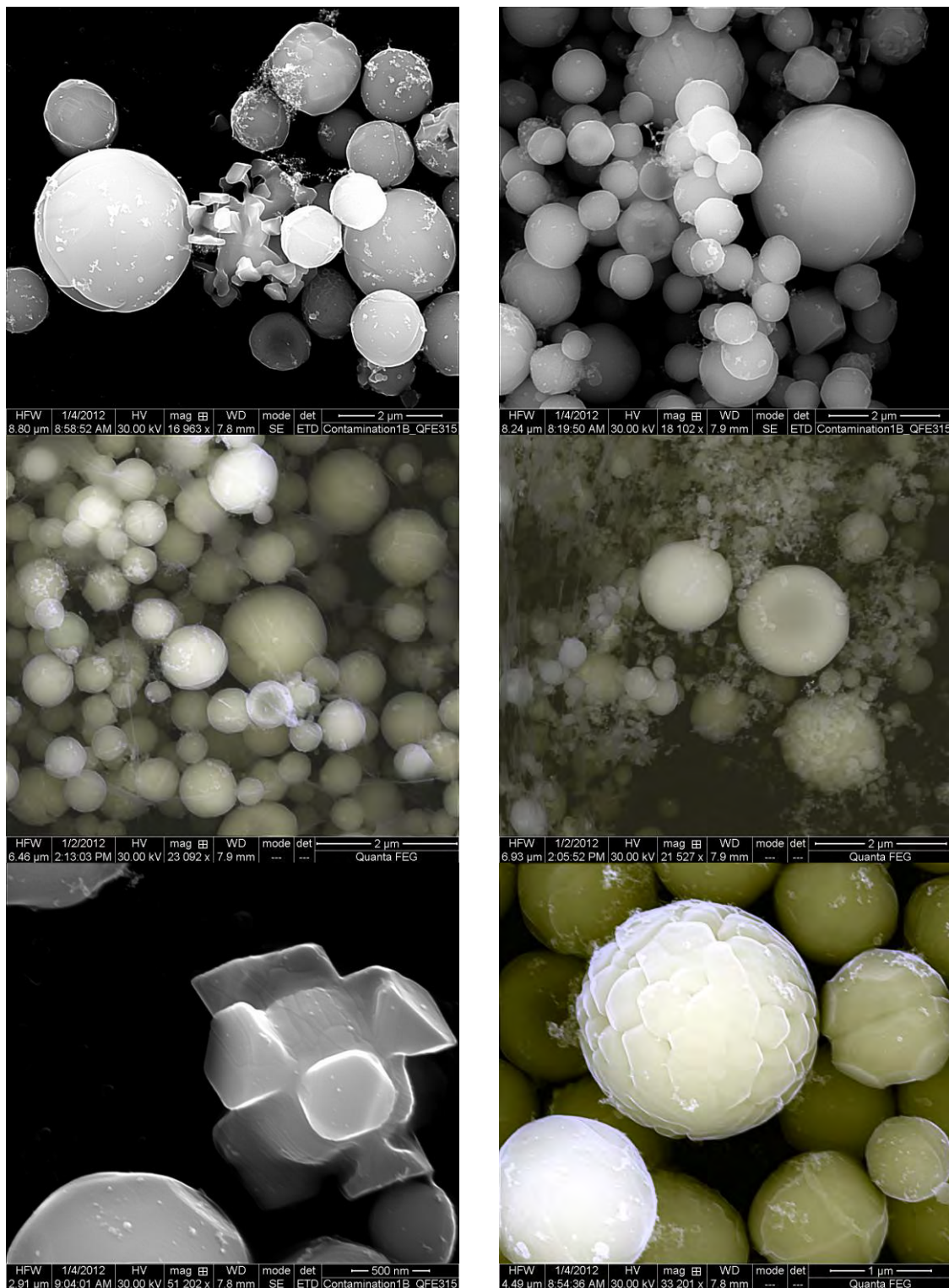


Obr. 10 Umístění odběrových impaktorů v konvertorové hale (odběrové místo č. 2)

Fig. 10 Location of sampling impactors in the converter hall (measuring point 2)

Záchyty částic z impaktorů na místech odběrů byly předány k analýze pomocí skenovacího elektronového

mikroskopu. Snímky pořízené tímto mikroskopem jsou uvedeny na obr. 11 a 12.



Obr. 11 Elektronové snímky nano a mikročástic zachycených v prostředí lité surového železa (odběrové místo č. 1)

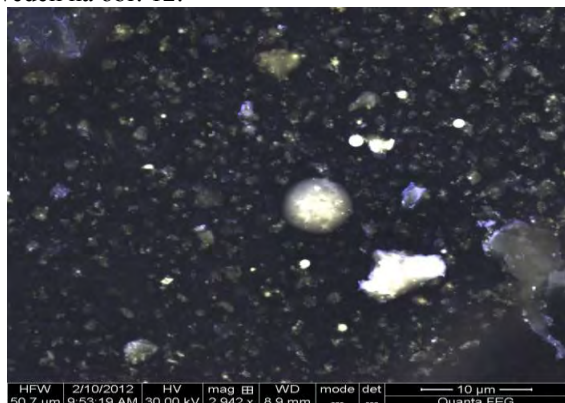
Fig. 11 Micrographs from electron microscope of trapped particles from the environment of pig iron casting (measuring point 1)

Na snímcích pořízených na skenovacím elektronovém mikroskopu z odběrového místa č. 1 jsou viditelné částice od několika stovek nanometrů až po cca 5 μm. Převážná většina zachycených částic jemného atmosférického aerosolu má kulovitý tvar, viz obr. 11. Vznik tohoto tvaru se dá vysvětlit rychlostí chladnutí

rozptýleného kapalného aerosolu tekutého surového železa. Je-li rychlost chladnutí dostatečně vysoká, nevznikají krystalické útvary, ale kulovité částice mající na svém povrchu náznak krystalického uspořádání atomů. Celý proces vytváření jemného aerosolu je doprovázen chemickou reakcí, kdy roztavené částice

železa jsou v termodynamické nerovnováze s kyslíkem z ovzduší. Na povrchu částice probíhá intenzivní exotermní chemická reakce za vzniku oxidačních produktů železa. Výsledné útvary lze vidět na obrázcích. Chemickým rozбором částic pomocí EDS jsou potvrzeny proměnlivé hodnoty poměru Fe/O. V některých případech je atomární poměr Fe/O > 3/2, což je možné vysvětlit přítomností nereagovaného železa v jádru částice.

Na snímcích z odběrového místa č. 2 vedle kulových částic, které jsou v menšině (složení: železo, oxid železa a železo-vápník) byly identifikovány nekulové a nekovové částice na bázi uhlíku. Charakterizující ilustrační snímek vzorku ze zachytu v impaktoru je uveden na obr. 12.



Obr. 12 Elektronový snímek zachycených nano a mikročástic (odběrové místo č. 2)

Fig. 12 SEM micrograph of trapped nano- and micro-particles (measuring point 2)

Diskuze k toxicitě částic

Nanočástice Fe, Fe₂O₃, a Fe₃O₄ mají unikátní elektrické, magnetické a optické vlastnosti, které jsou odlišné od makročástic stejného chemického složení. Našly již nyní řadu průmyslových aplikací v dekontaminaci zamořené půdy od halogenderivátů, v barvírenském průmyslu, kosmetice, jako katalyzátory, v lékařství (např. v klinické hypertermii) apod. Mechanismus nanotoxicity zůstává z velké části neprostudován a úzce souvisí s:

- velikostí a koncentrací částic,
- chemickým složením a chemickou strukturou částic,
- fyzikálními vlastnostmi, kam patří i tvar částic.

Základní odhad toxicity lze odvodit obecně z chemické toxicity látky a z vlivů způsobených povrchem, tvarem a velikostí částic [1-6]. Železo ve vhodné koncentraci má zdravotní význam jako esenciální prvek, podílí se na transportu kyslíku (hemoglobin, myoglobin) v buněčném dýchání. Jestliže koncentrace železa v organismu převyšuje svou povolenou kapacitu transportních a zásobních proteinů, dojde k jeho ukládání volně do tkáně. Zvýšené ukládání železa ve tkáni způsobuje fibrotizaci a úbytek funkční tkáně. Hlavním příznakem je rozvoj jaterní hemosiderozy a

později cirhozy, diabetu typu II, kardiomyopatie, artritidy pod.

Kulový tvar nanočástic pravděpodobně snižuje toxicitu, usnadňuje transport z plicních sklípků a to vydýcháním.

Závěr

Z měření vyplynulo, že obsah nanočástic v rozhodujících provozech ocelárny je v rozsahu 10⁴ – 10⁵ cm⁻³, a to s tím, že převažující geometrický průměr nanočástic je menší u brambového kontilitu (cca 20 nm) oproti situaci v konvertorové hale (cca 80 nm). Koncentrace mikročástic v konvertorové hale v měřeném rozsahu je o dva řády nižší než v případě nanočástic, má větší rozptyl geometrického průměru v závislosti na technologických operacích než u nanočástic. Experimentálním měřením bylo prokázáno, že i běžný respirátor snižuje intenzitu respirace nanočástic do dýchacího ústrojí a tím se zvýší ochrana pracovníků. Státní úřad pro jadernou bezpečnost ve spolupráci se Zdravotním ústavem se sídlem v Ostravě si plně uvědomuje důležitost měření množství a distribučního rozložení nanočástic a mikročástic v prostorech rizikových výroby a výsledky z doporučení poskytovat provozovatelům. V případě ocelárny EVRAZ Vítkovice Steel a.s. budou měření dále pokračovat.

Poděkování

Díky zájmu společnosti EVRAZ Vítkovice Steel, a.s. o životní prostředí a bezpečnost jejich zaměstnanců autoři mohli provést základní měření množství a distribuce aerosolů za provozu v různých částech ocelárny. Děkuji pracovníkům společnosti EVRAZ Vítkovice Steel a.s., ing. Pavlu Škucovi a ing. Pavlu Večerníkovi za odbornou a technickou pomoc poskytovanou měřicí skupině.

Literatura

- [1] KLOUDA, K. aj.: Výskyt nanočástic v běžném pracovním (životním) prostředí. In. *Bezpečnost a ochrana zdraví při práci 2010*, Ostrava: VŠB-TU Ostrava, s. 108-124, ISBN 978-80-248-2207-5
- [2] KLOUDA, K., KUBÁTOVÁ, H., VEČERKOVÁ, J.: Jaká nebezpečí mohou hrozit od nanomateriálů. *SPEKTRUM*, roč. 10, 2010, č. 2, s. 5-7, ISSN 1211-6920
- [3] NAQVI, S. aj.: Concentration-dependent toxicity of iron oxide nanoparticles mediated by increased oxidative stress. *Int J Nanomed*, 5:983-989, 2010
- [4] PAN, X. aj.: Mutagenicity evaluation of metal oxide nanoparticles by the bacterial reverse mutation assay. *Chemosphere* 79, 2010, s.113-116
- [5] OSZLÁNCZI, G. aj.: Subacute exposure of rats by metal oxide nanoparticles through the airways: general toxicity and neuro-functional effects. *Acta Biol Szegediensis*, roč. 54, 2010, č. 2, s. 165-170
- [6] SINGH, N. aj.: Potential toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION). *Nano Reviews*, 1:5358 – DOI: 10.3402/nano.v1i0.5358, 2010

Výroba rychle ztuhlých hliníkových slitin se zvýšenou tepelnou stabilitou z druhotných surovin

Production of Rapidly Solidified Thermally Stable Aluminium Alloys from Secondary Raw Materials

Ing. Milena Voděrová¹, doc. Ing. Pavel Novák, Ph.D.¹, prof. Dr. Ing. Dalibor Vojtěch¹

¹Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Neustále se zvyšující výroba materiálů na bázi hliníku je úzce spojena s problematikou recyklace odpadu vzniklého při zpracování hliníkových slitin a hliníkového šrotu. Hliníkový šrot je ve většině případů znečištěn směsí původních legujících prvků (například Cu, Mg, Zn, Cr, Ni) a především pak kontaminován železem z nedostatečně oddělených částí z oceli nebo litiny. Odstranění zmíněných prvků, především železa, z hliníku je velice problematické, neefektivní a finančně náročné. Jednou z možných cest, jak tento odpad využít, je výroba slitin záměrně legovaných prvky obsaženými ve šrotu. Slitiny legované přechodnými kovy, pocházejícími zejména z ocelových příměsí, by se tak mohly stát perspektivními materiály pro použití zejména v automobilovém a leteckém průmyslu, a to díky stále relativně nízké hustotě doplněné o zlepšenou tepelnou stabilitu. Tyto tepelně stabilní materiály by tak bylo možné podle dosavadních výsledků používat až do teplot kolem 300-400 °C. Slitiny hliníku legované vyššími obsahy Cr, Fe, Ni však nelze zpracovávat běžnými postupy tavné metalurgie, protože pak se ve struktuře těchto slitin nacházejí hrubé a křehké částice intermetalických fází. Alternativní cestou jsou metody rychlého tuhnutí a následné kompaktizace, při jejichž aplikaci je u materiálu zachována jemnozrnná struktura, která je významným faktorem ovlivňujícím mechanické vlastnosti.

Klíčová slova: slitiny hliníku, rychlé tuhnutí, zpracování odpadu, melt spinning, přechodné kovy

The production of materials based on aluminium, which is constantly increasing, is closely connected with the issue of waste disposal generated during the aluminium alloys and scrap processing. Aluminium scrap is mostly contaminated by a mixture of elements, e.g. Cu, Mg, Zn, Cr, Ni, and especially by iron coming from insufficiently separated steel or cast iron parts. Removing of those elements, mainly of iron, from aluminium is very problematic, non-effective and expensive. One of the ways, how to solve this issue, is the production of the alloys intentionally alloyed by the elements included in aluminium scrap. The alloys alloyed by transition elements, coming mostly from steel mixtures, could be prospective materials used in an automotive or aerospace industry. These materials would be promising due to relatively low density supplied with improved thermal stability. According to previous research, these thermally stable materials could be applied at the temperatures about 300-400 °C. However, aluminium alloys alloyed by higher amounts of Cr, Fe, Ni can't be processed by conventional casting methods, because of coarse and brittle intermetallic phases formed in the microstructure of cast alloys. The alternative way is the application of rapid solidification methods with consecutive compacting. If these methods are applied, a very fine microstructure is obtained, which is an important factor which influences mechanical properties. In this paper, melt spinning method as a rapid solidification process was successfully used. Microstructure obtained by melt spinning is very fine, including supersaturated solid solution of alloying elements in Al and stable and metastable phases. Cryogenic milling of obtained ribbons is a suitable pre-treatment before hot pressing. Compacting should keep the microstructure fine enough to ensure high mechanical properties. It was determined that alloying by the combination of iron and other element, such as chromium is more effective for keeping the fine microstructure than alloying only by iron.

Key words: aluminium alloys, rapid solidification, waste treatment, melt spinning, transition metals

1. Slitiny hliníku

Konstrukční materiály na bázi slitin hliníku se vyznačují nízkou hustotou a příznivými mechanickými vlastnostmi. Uplatnění nacházejí v mnoha technických odvětvích, především v automobilovém nebo leteckém průmyslu. S expanzí výroby automobilových komponent souvisí i nárůst produkce těchto slitin. Současně je pozornost věnována i vývoji nových

materiálů a zlepšování jejich mechanických vlastností, jako je například pevnost, tvrdost, otěruvzdornost a rovněž zvýšená tepelná stabilita související s odolností proti tečení (creepu). Konvenční hliníkové slitiny obvykle obsahují legující prvky jako Zn, Mg nebo Cu, vyznačující se vysokou rychlostí difúze v hliníkové matici, jejichž přítomnost je důvodem poměrně nízké pevnosti a tepelné stability. Tyto slitiny je proto možné používat při teplotách dosahujících cca 150 - 200 °C.

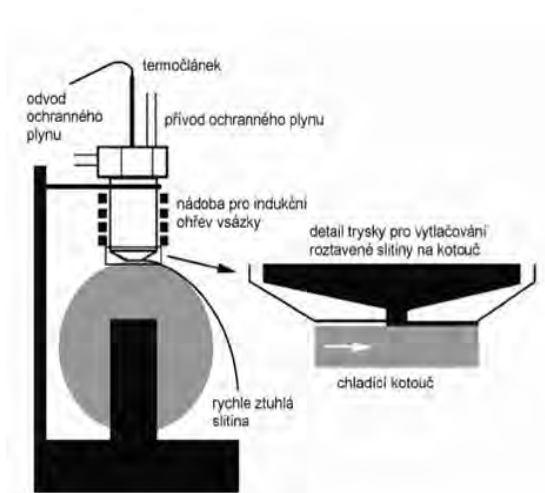
Jednou z možností, jak zlepšit mechanické vlastnosti hliníkových slitin, je jejich legování prvky ze skupiny přechodných kovů, např. Fe, Ni, Cr, Mo, Mn. Difúzní koeficienty přechodných kovů v hliníkové matici jsou několikanásobně nižší v porovnání s výše uvedenými prvky v konvenčních hliníkových slitinách. Slitiny legované přechodnými prvky by bylo možné používat při teplotách dosahujících až 400 °C.

S narůstající spotřebou slitin hliníku souvisí i problematika jejich recyklace. Hliníkový šrot je často kontaminován množstvím dalších prvků (Fe, Cu, Mg, Si, Ni, Cr atd.), které jsou v praxi obtížně oddělitelné. Obecně zatím není vyvinut efektivní a ekonomicky výhodný postup, jak tento odpad zpracovat. Vyšší množství železa v podobě částí z oceli nebo litiny je možné oddělit magnetickou separací, ale v mnoha případech je tento proces nerealizovatelný nebo nedostatečný. Další možností je ředění roztaveného šrotu čistým hliníkem, což je dosud realizovaná, ale ekonomicky náročná varianta. Perspektivním postupem je právě výroba slitin legovaných přechodnými kovy, které jsou ve šrotu hojně obsaženy a roztavením je možné získat výchozí materiál pro další zpracování, např. právě rychlým tuhnutím.

2. Zpracování slitin hliníku rychlým tuhnutím

V současné době jsou běžně používané slitiny hliníku zpracovávány zejména odléváním (slitiny Al-Si) nebo tvářením (slitiny Al-Cu). Důsledkem konvenčního odlévání je však většinou nehomogenní hrubozrná mikrostruktura s nepříliš vysokou tvrdostí a pevností. Obecně totiž platí, že čím jemnější je mikrostruktura, tím lepší mechanické vlastnosti lze u materiálu předpokládat. Vhodným způsobem zpracování hliníkových slitin vedoucím k vytvoření jemnozrné struktury a tím i zlepšení mechanických vlastností a tepelné stability materiálu je výroba pomocí metod rychlého tuhnutí, především atomizací nebo tzv. "melt spinning" technologií. [1, 2] Jednotlivé technologie se vyznačují různými rychlostmi tuhnutí, které v případě atomizace dosahují hodnot 10^2 - 10^4 K.s⁻¹, v případě technologie melt spinning pak cca 10^4 - 10^6 K.s⁻¹. Vyšší ochlazovací rychlosti v případě technologie melt spinning je dosaženo vytlačením taveniny inertním plynem na intenzivně chlazený rotující kotouč. Metoda melt spinning je detailněji popsána v obr. 1. Produktem atomizace taveniny pomocí inertního plynu nebo kapaliny pak bývají prášky, v případě technologie melt spinning se jedná o pásy, viz obr. 2.

Vysoká rychlost tuhnutí umožňuje vznik přesycených tuhých roztoků, metastabilních intermetalických, kvazikrystalických nebo amorfních fází, čímž dochází k výraznému zjemnění mikrostruktury materiálu a tím i zlepšení jeho vlastností. V porovnání s běžnými slitinami hliníku je možné tyto nové materiály používat v širokém rozmezí odvětví a ve speciálních aplikacích. [3-6] Viditelný rozdíl mezi mikrostrukturou konvenčně



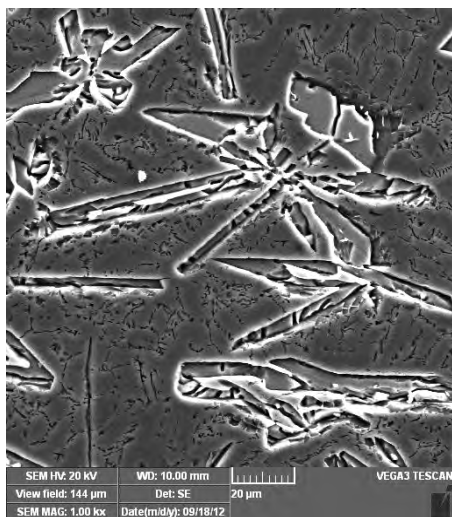
Obr. 1 Schematický popis metody melt spinning
Fig. 1 Diagram of the melt spinning method



Obr. 2 Produkt rychlého tuhnutí – pásek slitiny Al-11Fe
Fig. 2 Rapid solidification product – a ribbon of Al-11Fe alloy

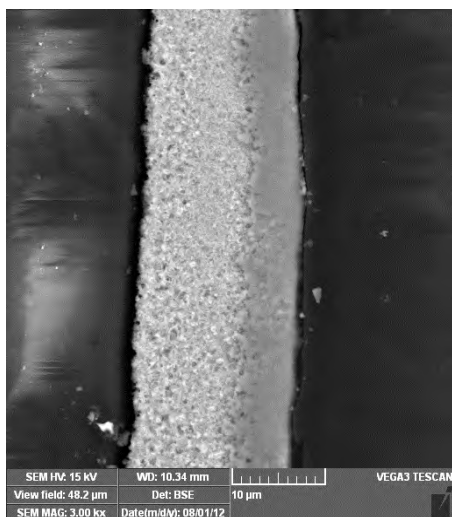
lité slitiny Al-11Fe (hm. %) a slitiny stejného složení, získané metodou melt spinning, je patrný z obr. 3 a 4. Struktura lité slitiny je tvořena tuhým roztokem železa v hliníku, velké ostrohranné útvary jsou stabilní intermetalické fáze Al₁₃Fe₄.

Struktura vzorku rychle ztuhlé slitiny je rozdělena do dvou oblastí, které se významně liší. Odlišná struktura je způsobena právě rychlým tuhnutím. Atomy železa, popř. jiných legujících prvků prakticky nedifundují materiálem a tvoří tuhé roztoky nebo jemné částice fází. Mikrostruktura pásu v podélném řezu je znázorněna na obr. 4. Tzv. „wheel side“, strana při chlazení přilehající ke kotouči, je převážně tvořena přesyceným tuhým roztokem legur v hliníku a nanokrystalickými intermetaliky, např. Al₆Fe. Na obrázku je viditelná jako tenký tmavě šedý jednolitý pruh. Oproti tomu tzv. „air side“, zóna od kotouče vzdálenější, je tvořena převážně metastabilními a stabilními intermetaliky, jejichž rozměry se pohybují v řádu nano- až mikrometrů. Intermetalické fáze jsou spíše pravidelného kulovitěho tvaru, na rozdíl od ostrohranných nepravidelných fází vzniklých pomalým tuhnutím. Intermetalika obsažená v části odlehle od kotouče jsou na snímku viditelná jako světlý pás vlevo. Fázové složení rychle ztuhlého pásu bylo stanoveno pomocí XRD.



Obr. 3 Mikrostruktura slitiny Al-11Fe připravené konvenčním litím

Fig. 3 Microstructure of Al-11Fe prepared by conventional casting



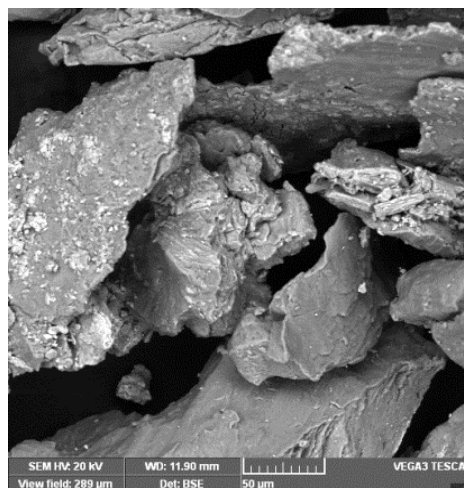
Obr. 4 Mikrostruktura slitiny Al-11Fe připravené metodou melt spinning

Fig. 4 Microstructure of Al-11Fe prepared by melt spinning method

3. Kompaktizace

Produktem metod rychlého tuhnutí je obvykle slitina ve formě prášku nebo tenkých pásků, a proto je obvykle dalším krokem zpracování kompaktizace a vytvoření polotovaru nebo finálního produktu. V případě rychle ztuhlých slitin připravených metodou melt spinning předchází kompaktizaci drcení nebo mletí. To je prováděno například v planetárním kulovém mlýně.

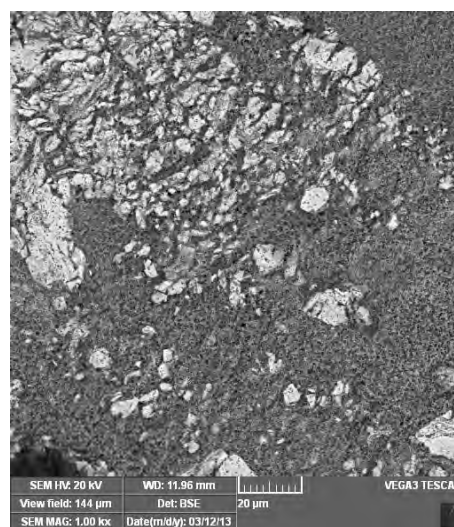
Během mletí je nutno zajistit, aby se slitina nadměrně neohřívala a nedocházelo tím k hrubnutí intermetalických fází nebo až natavování částic, čehož lze dosáhnout využitím kryogenního mletí. Kryogenní mletí je možné provádět například v tekutém dusíku, který zajistí snížení teploty a zkřehnutí rychle ztuhlých pásků, jejichž mletí je pak účinnější. Detailní pohled na prášek získaný mletím je na obr. 5.



Obr. 5 Detailní pohled na prášek slitiny Al-11Fe po kryogenním mletí

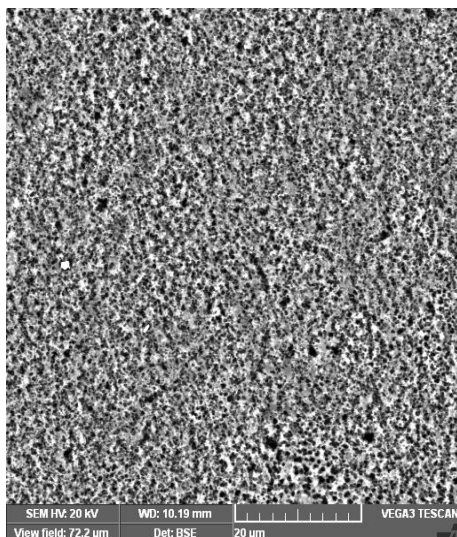
Fig. 5 Detailed view of the microstructure of Al-11Fe after cryogenic milling

Nejvhodnější technologií kompaktizace je v případě rychle ztuhlých hliníkových slitin protlačování (extruze) za zvýšené teploty. Další možností je například isostatické lisování za tepla (HIP – hot isostatic pressing), lisování za tepla nebo technologie spark plasma sintering (SPS) [7-9]. Pro kompaktizaci je klíčové, aby byla zachována jemnozrnná struktura a produkt obsahoval minimální podíl pórů. Mikrostruktura slitiny Al-11Fe lisované za tepla (500 °C) je uvedena na obr. 6. U této slitiny je patrné, že struktura obsahující pouze železo a hliník při lisování hrubne a metastabilní fáze Al_6Fe se rozpadá za vzniku stabilní $Al_{13}Fe_4$. Legování železem a dalším prvkem, např. Cr nebo Ni, je v případě udržení jemnozrnné homogenní struktury efektivnější. K zachování zvýšených hodnot tvrdosti dochází díky precipitaci stabilních fází a přítomností legur v tuhém roztoku, viz obr. 7.



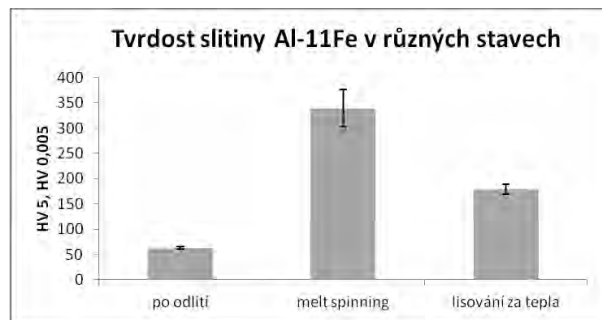
Obr. 6 Mikrostruktura rychle ztuhlé slitiny Al-11Fe slisované za tepla

Fig. 6 Microstructure of rapidly solidified and hot pressed Al-11Fe alloy



Obr. 7 Mikrostruktura slitiny Al-7Fe-4Cr po lisování za tepla
Fig. 7 Microstructure of Al-7Fe-4Cr after hot pressing

Na obr. 8 je shrnuta tvrdost slitin v jednotlivých stavech zpracování. Z grafu je patrné, že konvenčně odlitá slitina se vyznačuje nízkou tvrdostí, která je primárně způsobena nehomogenní strukturou a hrubými intermetalickými fázemi. Pokud je slitina připravena rychlým chlazením, tvrdost se díky vytvoření velice jemné struktury a metastabilních nebo kvazikrystalických fází výrazně zvýší. Během kompaktizace, probíhající při zvýšené teplotě, však často dojde k rozpadu zmíněných fází a tvrdost klesne. Stále však dosahuje podstatně vyšších hodnot než v případě lité slitiny stejného složení.



Obr. 8 Tvrdost a mikrotvrdost slitiny Al-11Fe v různých stavech
Fig. 8 Hardness and microhardness of Al-11Fe alloy in different state

Závěr

Metoda melt spinning je perspektivním postupem pro výrobu slitin legovaných přechodnými kovy. Složení takových slitin lze získat úpravou chemického složení hliníkového šrotu znečištěného ocelovým odpadem. Rychlé tuhnutí zajistí jemnozrnnou strukturu slitiny a tím i lepší mechanické vlastnosti než vlastnosti konvenčně litého materiálu.

Poděkování

Tento výzkum byl proveden za finanční podpory Grantové agentury České republiky, projekt P108/12/G043.

Literatura

- [1] KATGERMAN, I., DOM, F. Rapidly solidified aluminium alloys by meltspinning. *Mater. Sci. Eng., A*, 2004, vol. 375-377, s. 1212-1216
- [2] VOJTĚCH, D. et al. Rychlé chlazení kovů - význam, technologie a využití. *Chem. listy*, 2004, vol. 98, s. 180-184
- [3] NAYAK, S. et al. Formation of metastable phases and nanocomposite structures in rapidly solidified Al-Fe alloys, *Mater. Sci. Eng., A*, 2011, vol. 528, s. 5967-5973
- [4] ROZENAK, P. Deformation and fracture of Al-8Fe rapidly solidified alloys. *J. Mater. Sci.*, 1996, vol. 31, s. 6351-6359
- [5] TASHLYKOVA-BUSHKEVICH, I., et al. Structural and phase analysis of rapidly solidified Al-Fe alloys. *J. Surf. Investig.-X-Ray*, 2008, vol. 2, s. 310-316
- [6] KARAKÖSE, E. et al. Structural investigations of mechanical properties of Al based rapidly solidified alloys. *Mater. Des.*, 2011, vol. 32, s. 4970-4979
- [7] LOH, N. L., SIA, K. Y. An overview of hot isostatic pressing. *Journal of Materials Processing Technology*, 1992, vol. 30, s. 45-65
- [8] VOLLERTSEN, E. et al. Extrusion, channel and profile bending: a review. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, vol. 87, s. 1-27
- [9] WANG, L. et al. Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 39, s. 103-112

povrchová úprava

Změny parametrů drsnosti povrchu oceli ČSN 41 5340 (41CrAlMo7) po plazmové nitridaci

Changes of Parametres of Surface Roughness of the Steel CSN 41 5340 (41CrAlMo7) after Plasma Nitriding Process

Ing. David Kusmič, Ph.D.¹, Ing. Ondřej Klanica¹, Ing. David Dobrocký¹

¹ Univerzita obrany v Brně, Fakulta vojenských technologií, Katedra strojírenství, Kounicova 65, 66210 Brno, Česká republika

Vzhledem k faktu, že technologie plazmové nitridace je v praxi řazena jako finální proces, je tato práce zaměřena na sledování změn vybraných parametrů drsnosti povrchu po plazmové nitridaci při standardních podmínkách plazmové nitridace. Experimentální práce byly provedeny na konstrukční oceli ČSN 41 5340 (41CrAlMo7) na površích leštěných a broušených vzorků. Při plazmové nitridaci byly tyto povrchy částečně chráněny proti nitridaci, aby bylo možné změny povrchových charakteristik porovnat. Proces plazmové nitridace byl proveden při nejčastěji používaných parametrech v praxi, při teplotě 500 °C po dobu 5, 10, 20 hodin ve standardní směsi plynů 3H₂:1N₂ (l/h). Hodnocení změn sledovaných parametrů drsnosti povrchu Ra, Rq, RSm, a Rt (μm) po plazmové nitridaci v závislosti na zvolených podmínkách plazmové nitridace bylo provedeno pomocí 2D a 3D měření topografie povrchu. K posouzení vlivu stavu povrchu před nitridací na tloušťky sloučeninových vrstev, bylo využito světelné mikroskopie. Hloubky nitridových vrstev byly ověřeny měřením průběhů mikrotvrdosti (HV_{0,05}) a doplněny o koncentrační profily GDOES. Měření průběhů mikrotvrdosti (HV_{0,05}) prokázalo větší hloubky nitridových vrstev u leštěných povrchů oproti broušeným. Po plazmové nitridaci leštěných povrchů byly zjištěny výrazně zvýšené hodnoty parametrů drsnosti povrchu. Vliv doby nitridace (5, 10 a 20 h) na výsledné hodnoty parametrů drsnosti povrchu byl zanedbatelný, ale vliv stavu povrchu před nitridací a doba nitridace má výrazný vliv na tloušťku nitridových vrstev.

Klíčová slova: drsnost povrchu, ocel 41CrAlMo7, plazmová nitridace

The plasma nitriding technology is the most effective type of nitriding and it is used mostly in the praxis for increasing the surface hardness and fatigue limit, but it is possible to use this technology also to increase the corrosion resistance. Due to the fact that the plasma nitriding process is usually implemented as a final operation, it is required in some applications to take into account the changes of the surface parameters changes after plasma nitriding process. This article is focused into the on monitoring of selected surface roughness parameters after plasma nitriding process under standard nitriding conditions and influence of input surface conditions on the depth of nitride layers depth. The experiments were performed on the steel CSN 41 5340 (41CrAlMo7) steel, with polished and ground surfaces. The surfaces were partly protected against the plasma nitriding effect in order to enable a comparison of change of the surface roughness. Plasma nitriding experiments were carried out under most commonly used parameters in the praxis, at 500 °C for 5, 10 and 20 hours in the standard atmosphere of 24H₂: 8N₂ (l /h). Evaluation of the monitored surface roughness parameters Ra, Rq, RSm and Rt (μm) after plasma nitriding process under selected conditions was performed using the 2D and 3D surface characteristics measurement (contact method). The optical microscop, was used for documentation and evaluation of the micro-structure and nitride layer. The depth of nitride layer was evaluated by measurement of the micro-hardness profile (HV_{0,05}) and it was followed by measurements of concentration profiles GDOES. The micro-hardness testing (HV_{0,05}) showed greater depth of the nitride layer for the polished samples compared in comparison to the ground ones. After plasma nitriding process the values of the surface roughness parameters of the polished surfaces have distinctly increased. The influence of duration of nitriding (5, 10 and 20 h) on the values of the final surface roughness parameters was found to be negligible, but significant influence of the state of surface before nitriding process and of nitriding duration on thickness of the nitride layer was confirmed.

Key words: surface roughness, steel 41CrAlMo7, plasma nitriding

V současné době je velmi aktuální využití postupů chemicko-tepelného zpracování konstrukčních ocelí ve strojní výrobě. Jedním z nepoužívanějších postupů je nitridace, využívající difúzi dusíku do povrchu železných slitin [1]. Za nejefektivnější v této oblasti platí technologie plazmové nitridace, která se využívá v praxi především za účelem zvýšení povrchové tvrdosti a meze únavy, ale je možné tuto technologii také využít ke zvýšení korozní odolnosti. Těchto předností je plazmovou nitridací dosahováno i při nižších teplotách, popřípadě kratších časech než je tomu např. u nitridace v plynu.

Při nitridaci v plazmě je nejčastěji používána směs plynů H_2 a N_2 , zpravidla v poměru 3:1 a nitridačních teplot okolo 500 °C. Výsledkem takového procesu je vytvoření nitridové vrstvy skládající se ze sloučeninové (bílé) vrstvy tvořené nitridy typu ϵ ($Fe_{2-3}N$) a γ' (Fe_4N), difúzní vrstvy a jádra základního materiálu [2-5]. Poměry fází v nitridové vrstvě je možné regulovat zvoleným poměrem plynů. Pro přednostní tvorbu ϵ -fáze ($Fe_{2-3}N$) je doporučován poměr $1H_2:3N_2$, popř. 1,5 CH_4 (l/h), vykazující mnohem vyšší odolnost proti otěru a korozi ve srovnání s nitridy typu γ' -fáze (Fe_4N), která je přednostně tvořena při standardní poměru plynů $3H_2:1N_2$ (l/h) [6-11]. Dodatečné zvýšení korozní odolnosti je dosahováno oxidací nitridovaného povrchu tvorbou oxidů typu Fe_2O_3 a Fe_3O_4 [12]. Vzhledem k faktu, že proces plazmové nitridace je nejčastěji zaváděn jako finální operace, je nutné v některých aplikacích zohlednit i změnu stavu povrchu po procesu plazmové nitridace [13-16]. Při návrhu ocelových dílů určených k nitridaci je nutno počítat s velmi malým nárůstem objemu dílce, který je u plazmové nitridace ve srovnání s ostatními způsoby nitridace nejnižší [2, 3]. Dalším opomíjeným faktem jsou také změny povrchových charakteristik povrchu – Ra (μm) – průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu, Rq (μm) – průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu, RSm (μm) – průměrná šířka prvků profilu, Rt (μm) – celková výška profilu, které budou v této práci sledovány. Dále bude sledován vliv stavu povrchu plazmově nitridované oceli před nitridací na dosažené hloubky nitridové vrstvy a tloušťky vrstvy sloučeninové.

Experiment

Pro řešení experimentu byl vybrán zástupce konstrukčních ocelí vhodný pro nitridaci strojních součástí: ČSN 41 5340 (dále jen 41CrAlMo7). Chemické složení oceli bylo ověřeno metodou GDOES na přístroji LECO SA 2000, naměřené hodnoty chemického složení oceli odpovídaly normovaným hodnotám (tab. 1).

Z vybrané oceli byly v základním strukturním stavu vyrobeny experimentální vzorky o rozměru 10 x 40 mm. Před plazmovou nitridací byly vzorky kaleny a popuštěny, následně broušeny a metalograficky leštěny. Vstupní hodnoty parametrů drsnosti povrchu byly

Tab. 1 Chemické složení oceli 41CrAlMo7 (hm%).

Tab. 1 Chemical composition of the steel 41CrAlMo7 (wt%).

C	Mn	Si	Cr	Al	Mo	P	S
Normované hodnoty							
0.35	0.30	0.17	1.35	0.70	0.15	<	<
0.42	0.60	0.37	1.65	1.10	0.25	0.035	0.035
BULK/GDOES							
0.31	0.61	0.24	1.58	0.98	0.19	0.018	0.017

ověřeny 2D měřením kontaktní metodou přístrojem Surtronic 25 a doplněny 3D měřením přístrojem Talysurf CLI 1000, naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2 Hodnoty parametrů drsnosti před plazmovou nitridací (μm)

Tab. 2 Roughness characteristics before plasma nitriding (μm)

	Leštěné povrchy	Broušené povrchy
Ra	0.016	0.668
Rq	0.023	0.804
RSm	28.522	30.478
Rt	0.216	4.842

Po očištění a odmaštění povrchů vzorků v technickém etanolu byly vzorky připraveny k nitridaci v plazmo-nitridačním zařízení RÜBIG PN 60/60, dle zvolených parametrů (tab. 3). Vzorky při plazmové nitridaci byly uchyceny do svorek takovým způsobem, aby při procesu nitridace byly nitridovány broušené i leštěné části (polovina vzorku) vzorků současně a zároveň, aby části obou povrchů byly proti nitridaci chráněny (obr. 1). Před samotným procesem plazmové nitridace je zařazeno čištění vzorků v plazmě, z důvodu odstranění oxidů z povrchu (bránící difúzi) a k aktivaci povrchu.

Tab. 3 Parametry procesu plazmové nitridace

Tab. 3 Parameters of plasma nitriding proces

Parametr	Čištění	Nitridace
Teplota (°C)	480	500
Doba (h)	0.5	5, 10, 20
Tlak (Pa)	80	280
Napětí (V)	800	530
$H_2:N_2$ (l/h)	20 : 2	24 : 8

Po nitridačním procesu následovalo 2D a 3D měření charakteristik drsnosti povrchu kontaktní metodou přístrojem Surtronic 25 a Talysurf CLI 1000.



Obr. 1 Nitridace částečně chráněných povrchů

Fig. 1 Nitriding of partly protected surfaces

2D a 3D měření parametrů drsnosti

2D měření povrchu nitridovaných ocelí, jak na broušených tak i leštěných částech povrchů vzorků, bylo provedeno přístrojem Surtronic 25 na vyhodnocovací délce 4 mm (voleno pro srovnání parametrů leštěných a broušených povrchů), hodnoty parametrů jsou sumarizovány v tab. 4 a 5 a obr. 2 A, B a C. Dále bylo provedeno 3D měření povrchu přístrojem Talysurf CLI 1000 dotykovou metodou na ploše 2x2 mm (obr. 4).

Tab. 4 Hodnoty parametrů drsnosti po plazmové nitridaci – leštěné povrchy (μm)

Tab. 4 Roughness characteristics after plasma nitriding – polished surfaces (μm)

Doba nitridace	Leštěné povrchy		
	5h	10h	20h
Ra	0.192	0.183	0.197
Rq	0.226	0.231	0.245
RSm	47.567	35.600	38.567
Rt	1.463	1.343	1.390

Tab. 5 Hodnoty parametrů drsnosti po plazmové nitridaci – broušené povrchy (μm)

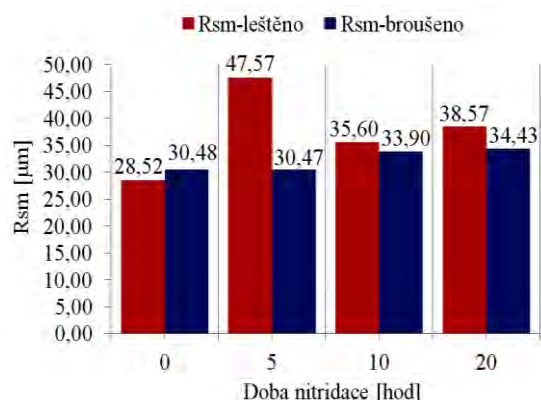
Tab. 5 Roughness characteristics after plasma nitriding – ground surfaces (μm)

Doba nitridace	Broušené povrchy		
	5h	10h	20h
Ra	0.758	0.769	0.667
Rq	0.951	0.980	0.827
RSm	30.467	33.900	34.433
Rt	5.823	5.977	4.560

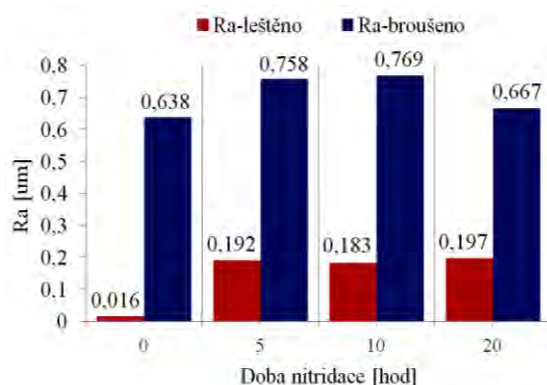
Z tab. 4 a 5 a grafů na obr. 2 A, B a C je patrné, že po plazmové nitridaci dochází jak u leštěných tak i u broušených povrchů ke zhoršení sledovaných parametrů drsnosti povrchu. K nejvýraznějšímu nárůstu hodnot parametrů drsnosti povrchu dochází u leštěných povrchů – v případě parametru Ra (μm) došlo po plazmové nitridaci k postupnému nárůstu hodnot (až 12násobnému), v případě broušených povrchů po 5 a 10 h nitridaci bylo zjištěno postupné zvyšování hodnot parametru až o 1,2násobek původní hodnoty před nitridací. Po 20 hodinách nitridace došlo vlivem efektu odprašování, při procesu plazmové nitridace, ke snížení parametru Ra (μm), téměř na hodnotu před nitridačním procesem (obr. 2 A). Parametr Rq (μm) vykazoval stejný trend hodnot parametru jak u leštěných, tak i u broušených povrchů po plazmové nitridaci. V případě parametru RSm (μm) došlo jak u leštěných tak i broušených povrchů s růstem doby plazmové nitridace k postupnému zvyšování hodnot parametru (obr. 2 B).

Minimální nárůst objemu materiálu při plazmové nitridaci, vlivem difuze dusíku do nitridovaného materiálu a adsorpcí kondenzovaných nitridů na povrchu, je reprezentováno převýšením, tzv. schodkem (obr. 4) [2, 3, 14, 15]. Tento schodek byl dokumentován

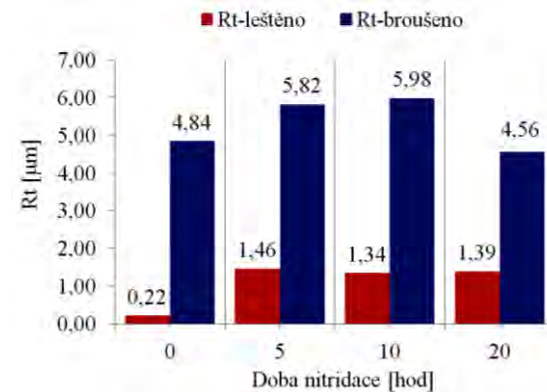
A) Ra (μm)



B) RSm (μm)



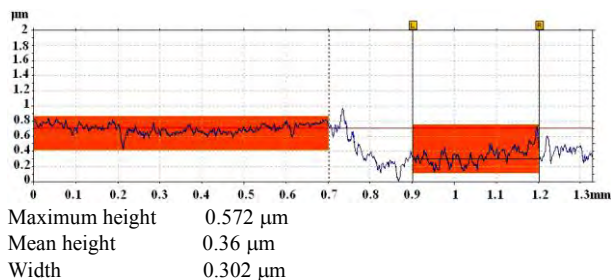
C) Rt (μm)



Obr. 2 Změny parametrů drsnosti
Fig. 2 Changes of surface parameters

v přechodové oblasti mezi nitridovanou a nenitridovanou částí povrchu oceli 2D měřením povrchu bezdotykovou metodou pomocí přístroje Talysurf CLI 1000 na ploše 2 x 2 mm u leštěných povrchů. Na površích broušených nebylo možné, vzhledem k vysoké povrchové drsnosti, toto převýšení vyhodnotit.

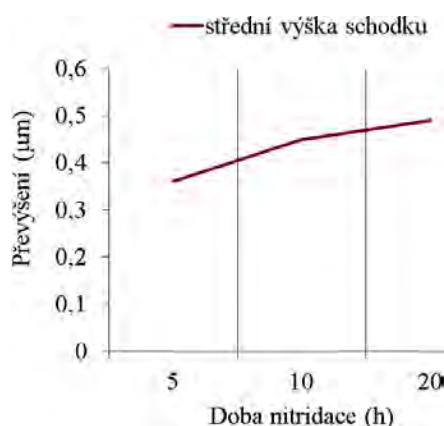
Hodnoty parametru Rt (μm) u leštěných povrchů vzrostly po 5 a 10 h nitridace více než o 6násobek a po 20 h byl zaznamenán mírný pokles parametru. Parametr Rt (μm) u broušených povrchů vzrostl po 5 a 10 hodinách nitridace o 1,2násobek hodnoty a po 20 hodinách nitridace poklesl na hodnotu nižší než před plazmovou nitridací (obr. 2 C).



Obr. 3 2D měření převýšení – leštěný povrch po 5 h plazmové nitridace

Fig. 3 2D measurement of vertical drop - polished surface after 5 h of plasma nitriding

Hodnoty středních výšek převýšení (schodků) h (μm) jsou sumarizovány na obr. 4., z kterého je patrný vzrůstající trend hodnoty převýšení s prodlužující se dobou plazmové nitridace.



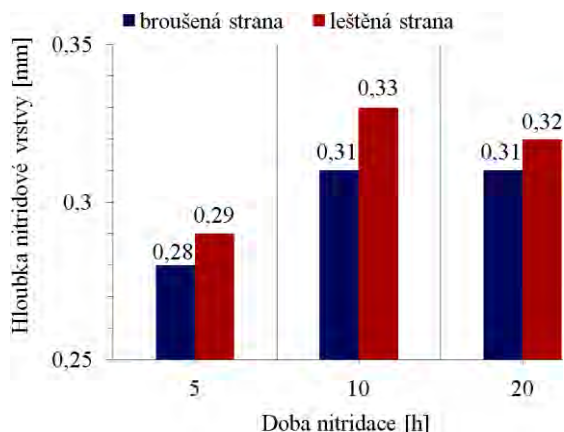
Obr. 4 Převýšení h (μm) na leštěných površích po plazmové nitridaci

Fig. 4 Vertical drop h (μm) on the polished surfaces after plasma nitriding

Metalografie a hodnocení vrstev nitridů

Po hodnocení parametrů drsnosti povrchů a přechodové oblasti byly metalograficky dokumentovány a hodnoceny tloušťky sloučeninových povrchových vrstev nitridů. Dále byly vyhodnocovány hloubky vrstev v závislosti na stavu povrchu před plazmovou nitridací a době nitridace za zvolených podmínek nitridačních procesů. K měření tlouštěk vrstev nitridů bylo použito měření průběhů mikrotvrdosti na příčných řezech nitridovaných součástí dle normy DIN 50190- 3 zatížením 50 g ($\text{HV}_{0.05}$) s využitím automatického mikrotvrdoměru Leco MH 400 ve dvou řadách. Hodnoty hloubek nitridových vrstev sledovaných ocelí byly získány z aritmetického průměru hodnot tří měření, které jsou sumarizovány na obr. 5. Výsledky měření hloubek nitridových vrstev ověřily jejich nárůst s narůstající dobou plazmové nitridace a větší hloubky nitridových vrstev na leštěných površích. Srovnatelné hodnoty hloubek nitridových vrstev po 10 a 20 hodinách nitridace jsou dány nelineární závislostí nárůstu hloubky nitridových vrstev s dobou plazmové nitridace, na které již bylo dříve poukázáno jinými autory [2].

Dále byly hodnoceny a dokumentovány, světelnou mikroskopií, tloušťky sloučeninových vrstev (obr. 6 A). Dokumentované sloučeninové vrstvy byly kompaktní bez trhlin s nárůstem tlouštěk jak u leštěných, tak i broušených povrchů do 10 hodin nitridace. Dokumentace a měření tlouštěk sloučeninových vrstev bylo provedeno na metalografickém mikroskopu Neophot 32 osazeném digitální kamerou Color View III μ Olympus. Naměřené tloušťky sloučeninových vrstev byly dále doplněny a ověřeny měřením koncentračních profilů GDOES na přístroji LECO SA 2000 (obr. 6 B).



Obr. 5 Hloubka nitridové vrstvy (mm)

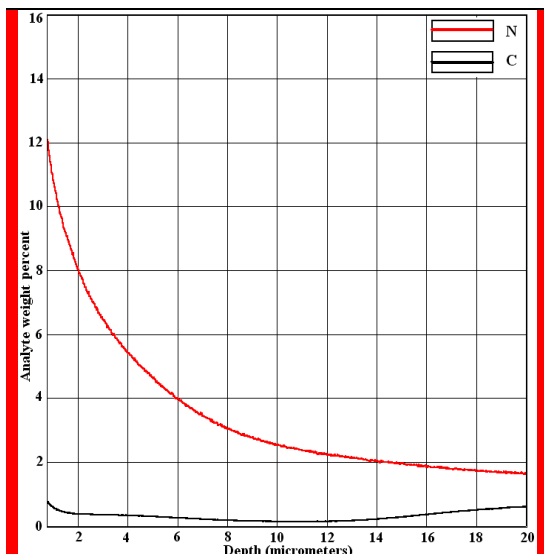
Fig. 5 Depth of the nitride layer (mm)

Výsledky hodnocení tlouštěk sloučeninových vrstev jsou sumarizovány na obr. 7, i zde je patrná závislost stavu povrchu před plazmovou nitridací. U leštěných povrchů bylo dosaženo větších tlouštěk sloučeninových vrstev, vlivem menších povrchových pnutí [14, 15].

A)

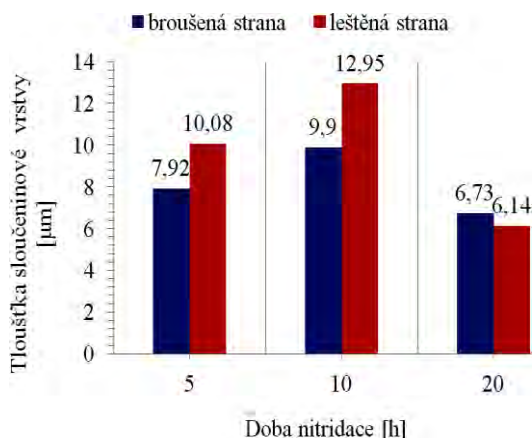


B)



Obr. 6 Hodnocení sloučeninové vrstvy
A) Metalografické hodnocení - leštěno - 10 h nitridace
B) GDOES koncentrační profil - leštěno - 10 h nitridace
Fig. 6 Compound layer evaluation
A) Metallographic evaluation - polished - 10 h nitriding
B) GDOES profile - polished - 10 h nitriding

Z grafu na obr. 7 je patrná závislost nárůstu tloušťek sloučeninových vrstev na prodlužující se době nitridace jak u leštěných, tak i broušených povrchů do 10 hodin nitridování. Po 20 hodinách plazmové nitridace došlo k náhlému poklesu tloušťek sloučeninových vrstev a rozdíl mezi leštěným a broušeným povrchem byl minimální. Může to být vysvětleno rozpouštěním sloučeninové vrstvy a efektu odprašování při „delší“ době plazmové nitridace ve prospěch vrstvy difúzní, u které nebyl pokles tloušťky vrstvy po 20 hodin plazmové nitridace dokumentován.



Obr. 7 Tloušťka sloučeninové vrstvy (μm)
Fig. 7 Compound layer thickness (μm)

Závěr

Na plazmově nitridovaných vzorcích z oceli ČSN 41 5340 (41CrAlMo7) o rozměru 10 x 40 mm, které byly před nitridací zušlechťeny, byl dokumentován a ověřen

vliv stavu povrchu před plazmovou nitridací na změnu parametrů drsnosti povrchu Ra , Rq , RSm a Rt (μm) a vliv na hloubku nitridové vrstvy a tloušťku sloučeninové vrstvy po 5, 10 a 20 hodin nitridace.

2D měření charakteristiky drsnosti povrchu leštěných i broušených povrchů po plazmové nitridaci prokázalo zhoršení těchto parametrů. Nejvýraznější nárůst hodnot parametrů drsnosti povrchu dochází u leštěných povrchů. V případě parametru Ra (μm) došlo až k 12násobnému zvýšení hodnot parametru (po 20 hodinách plazmové nitridace), u broušených povrchů po nitridaci nebylo zvýšení hodnot parametru tak výrazné. Po 20 hodinách nitridace došlo vlivem efektu odprašování ke snížení hodnot parametru Ra (μm) na hodnotu před procesy plazmové nitridace. Parametr Rq (μm) vykazoval stejný trend hodnot parametru jak u leštěných, tak i u broušených povrchů po plazmové nitridaci. V případě parametru RSm (μm) došlo jak u leštěných tak i broušených povrchů s dobou plazmové nitridace k postupnému zvyšování hodnot parametrů (tab. 5).

Zvýšení parametrů drsnosti povrchu dokumentované na leštěných a broušených površích oceli ČSN 41 5340 (41CrAlMo7) po zvolených procesech plazmové nitridace vyplývá z podstaty této technologie. Proces plazmové nitridace je založen na odprašování částic s povrchu oceli bombardováním ionizovaných atomů vodíku a dusíku, jejich následné reakci a sloučení (v případě prvků s vysokou afinitou k dusíku) v nitridy a posléze na jejich kondenzaci na povrchu. Tyto kondenzované nitridy se dále v průběhu procesu částečně rozpadají na nižší složky nitridů (což umožňuje další difuzi dusíku do povrchu oceli), které jsou také dále odprašovány s povrchu, kde se tento proces dále opakuje. Výsledkem výše popsáných procesů je změna reliéfu povrchu vlivem odprašování a vzniku adsorbované povrchové vrstvy nitridů, která má zásadní vliv na změnu charakteristik drsnosti povrchu. Z výsledků uvedených v tab. 4. a 5 je zřejmé, že výraznější nárůst parametrů drsnosti povrchu byl dosažen u leštěných povrchů, přičemž nejnižších hodnot bylo dosaženo po 10 hodinách plazmové nitridace. U broušených povrchů změny parametrů drsnosti povrchu po plazmové nitridaci nebyly tak výrazné, a to vzhledem k vysokým hodnotám parametrů drsnosti povrchu před nitridací. Nejmenší změny parametrů drsnosti povrchu byly dokumentovány až po 20 hodinách plazmové nitridace. V praxi se zpravidla doporučuje pro další zpracování povrchu po plazmové nitridaci (např. duplexní povlakování) tuto adsorbovanou (naprášenou) vrstvu odstranit. Tímto je snížen negativní dopad na přilnavost např. deponovaných povlaků k plazmově nitridovanému substrátu, protože v opačném případě hrozí odloučení této naprášené vrstvy od povrchové sloučeninové vrstvy nitridů a tím i celková funkčnost systému.

V přechodové oblasti, pouze u leštěných povrchů, (nitridovaný – nenitridovaný povrch) bylo 2D měřením topografie povrchu dokumentováno převýšení, tzv. schodek. Převýšení povrchu v této oblasti narůstalo s narůstající dobou plazmové nitridace, po 20 hodinách plazmové nitridace dosáhlo převýšení hodnoty 5 (μm), (obr. 4).

Metalografické hodnocení a měření hloubky nitridových vrstev potvrdilo vliv stavu povrchu před plazmovou nitridací a doby nitridace na dosažené hloubky nitridových vrstev. Leštěné povrchy oceli vykázaly větší hloubky nitridových vrstev ve srovnání s broušenými povrchy, což je vysvětlováno nižšími povrchovými napětovými stavy v povrchové oblasti. U leštěných i broušených povrchů s narůstající dobou plazmové nitridace rostly i hloubky nitridových vrstev (obr. 7). Obdobný trend byl dokumentován při hodnocení tloušťek sloučeninových vrstev na povrchu nitridovaných vzorků. Sloučeninové vrstvy leštěných a broušených povrchů byly kompaktní bez trhlin a jejich tloušťky narůstaly s dobou plazmové nitridace. Maximálních tloušťky byly naměřeny po 10 hodinách plazmové nitridace. Po 20 hodinách plazmové nitridace došlo k náhlému poklesu tloušťek sloučeninových vrstev a rozdíl mezi leštěným a broušeným povrchem byl minimální. Tento jev je možné vysvětlit rozpouštěním sloučeninové vrstvy a efektu odprašování při „delší“ době plazmové nitridace ve prospěch vrstvy difúzní.

Článek vznikl za finanční podpory záměru pro rozvoj organizace „Podpora výuky a vědy v oblasti strojírenství“ a Specifického výzkumu na katedře strojírenství, FVT, UO Brno.

Literatura

- [1] RIE, K. T. Recent advances in plasma diffusion processes. *Surface & Coatings Technology*, 112, 1999, pp. 56-62. ISSN 0257-8972.
- [2] HOLEMÁŘ, A., HRUBÝ, V. Iontová nitridace v praxi, SNTL Praha 1989. ISBN 80-03-00001-7.
- [3] PYE, D. Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing., USA 2003, ISBN 0-87170-791-8.
- [4] SALAŠ, O. et al. Nitride nucleation and growth during plasma and post-discharge nitriding, *Surface & Coatings Technology*, 163-164, 2003, pp. 339-346. ISSN 0257-8972.
- [5] AHANGARANI, Sh., MAHBOUDI, F., SABOUR A. R. Effects of various nitriding parameters on active green plasma nitriding behavior of low-alloy steel. *Vacuum*, Vol. 80, 2006, pp. 1032–10376. ISSN 0042-207X.
- [6] HRUBÝ, V., KUSMIČ, D. Možnosti zvýšení korozní odolnosti konstrukčních ocelí plazmovou nitridací. In: *Vrstvy a povlaky 2006*, Rožnov pod Radhoštěm, 10.– 11. října 2006, s. 124 – 128. ISBN 80-969310-2-4.
- [7] HRUBÝ, V., SVOBODA, E. a KUSMIČ, D. Ověření korozní odolnosti konstrukčních ocelí a moderní metody hodnocení. In: *Vrstvy a povlaky 2006*, Rožnov pod Radhoštěm, 10.– 11. října 2006, s. 124 – 128. ISBN 80-969310-2-4.
- [8] DONG-CHERNG, W. Plasma nitriding of plastic mold steel to increase wear- and corrosion properties. *Surface & Coatings Technology*, 204, 2009, pp. 511-519. ISSN 0257-8972.
- [9] HIRSCH, T. K., ROCHA, A., DA, S. et al. Residual Stress-Affected Diffusion during Plasma Nitriding of Tool Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35A, November 2004, s. 3523 – 3530.
- [10] DONG-CHERNG, W. Microstructure and corrosion resistance of the layer formed on the surface of precipitation hardenable plastic steel by plasma-nitriding, *Applied Surface Science*, Vol. 256, 2009, pp. 797–804. ISSN 0169-4332.
- [11] BASU, A., DUTTA MAJUMDAR, J., et al. Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding, *Materials Letters*, Vol. 62, 2008, pp. 3117–3120. ISSN 0167-577X.
- [12] MAHBOUDI, F., FATTAH, M. Duplex treatment of plasma nitriding and plasma oxidation of plain carbon steel. *Vacuum*, Vol. 79, 2005, No. 1-2, pp. 1–6. ISSN 0042-207X.
- [13] EBRAHIMI, M., HEYDARZADEH SOHI, M., et al. Effect of plasma nitriding temperature on the corrosion behaviour of AISI 4141 steel before and after oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 205, 2010, pp. 261-266. ISSN 0257-8972.
- [14] HRUBÝ, V., KUSMIČ, D., SVOBODA, E. Jakost povrchu a vlastnosti nitridové vrstvy. In: *Vrstvy a povlaky 2007*. Trenčín: Digital Graphic, Trenčín, 2007. ISBN 978-80-969310-4-0.
- [15] KUSMIČ, D., HRUBÝ, V. Vliv plazmové nitridace na změnu parametrů textury povrchu. *Hutnické listy*, 2012, sv. LXV, č. 5/2012, s. 26-29. ISSN 0018-8069.
- [16] POKORNÝ, Z., HRUBÝ, V., KUSMIČ, D. Plazmová nitridace vývrtů hlavní malorážových zbraní. *Hutnické listy*, 2010, roč. LXIII, č. 2, s. 46-50. ISSN 0018-8069.

Vliv tepelného zpracování na vlastnosti plazmově nitridované oceli

Effect of Heat Treatment on Properties of the Plasma Nitrided Steel

Ing. Jiří Sukáč, Ph.D.¹, doc. Ing. Miroslav Pospíchal, CSc.¹, Ing. Tereza Mrázková¹, Ing. David Beran²

¹Univerzita obrany v Brně, Fakulta vojenských technologií, Katedra strojírenství, 662 10 Brno, Česká republika

²Siemens, s.r.o., Odštepňý závod Industrial Turbomachinery, Olomoucká 7/9, 618 00 Brno, Česká republika

Technologie plazmové nitridace je jedním ze způsobů zvyšování odolnosti materiálu proti rozvoji a průběhu únavového procesu. Nitridační atmosféra je tvořena směsí vodíku a dusíku. Proces difuze probíhá optimálně při teplotách od 480 do 560 °C. Mezi parametry, ovlivňující nitridovanou vrstvu, patří teplota, chemické složení oceli, kvalita povrchu a fyzikální parametry procesu, jako je napětí, čas, délka pulsu a tlak směsi plynů. Nitridovaná vrstva se skládá z bílé a difuzní vrstvy s přechodem do základního materiálu. Na heterogenitě bílé vrstvy je závislé zvýšení meze únavy [1]. Homogenní bílá vrstva tvořená ϵ nitridem je pro zvýšení meze únavy nejvhodnější, avšak její docílení je technologicky náročné.

Cílem experimentu bylo ověřit možnost kombinace chemicko-tepelného (plazmové nitridace) a tepelného zpracování se zaměřením na vytvoření homogenní povrchové vrstvy a dosažení vyšších hodnot únavové pevnosti a životnosti, než je možno dosáhnout plazmovou nitridací.

Vyhodnocení experimentů bylo provedeno měřením koncentračních profilů dusíku a uhlíku, průběhu mikrotvrdosti, metalografickým hodnocením a měřením vysokocyklové únavy.

Klíčová slova: uhlíková pružinová ocel, kalení a popouštění, plazmová nitridace, vysokocyklová únava

Plasma nitriding technology and its ability to change the chemical composition of given material is a method aimed at increase of resistance of material against development of the fatigue process. Nitriding atmosphere consists of a mixture of hydrogen and nitrogen. The diffusion process optimally takes place at temperatures ranging from 480 °C to 560 °C. Temperature, chemical composition of the steel, the surface quality and the physical parameters of the process, such as stress, process duration, pulse duration and pressure of the mixture influence the parameters of the nitrided layer. The nitrided layer is composed of a white layer and of a diffusion layer with the transition into the basic material. The increase of fatigue limit depends on the white layer heterogeneity. Homogeneous white layer formed by the ϵ nitride is the most advantageous for increasing the fatigue limit, but its achievement is technologically highly demanding.

The aim of the experiment was to verify the possibility of a combination of thermo-chemical (plasma nitriding) and heat treatment with focus on creation of a homogeneous surface layer on the steel grade ČSN 412061 and on increase of the fatigue strength and service life values than it is possible to achieve by plasma nitriding.

Evaluation of experiments was realized by measurement of the concentration profiles of nitrogen and carbon, by assessment of the evolution of microhardness, as well as by metallographic evaluation and measurement of high-cycle fatigue.

Key words: carbon spring steel, quenching and tempering, plasma nitriding, high cycle fatigue

Životnost strojních součástí při namáhání cyklickým zatížením pod mezí kluzu je velmi důležitým faktorem pro hodnocení vlastností materiálu. Jedním ze způsobů zvyšování odolnosti materiálu proti rozvoji a průběhu únavového procesu je změna chemického složení materiálu v povrchové vrstvě. Z uvedeného hlediska je velmi významným prvkem dusík.

Dusík se rozpouští v roztaveném surovém železe v koncentraci odpovídající setinám procenta (při teplotě 1600 °C je rozpustnost 0,04 až 0,05 % hm.). Zpravidla se dusík dostává do surového železa z okolní atmosféry. Obsah dusíku v ocelích závisí na způsobu výroby a v kvalitních ocelích nepřesahuje 0,006 % hm.. Vyšší koncentrace dusíku jsou získávány pouze chemicko-

tepelným zpracováním. Maximální rozpustnost dusíku v železe o modifikaci alfa je 0,095 až 0,10 % hm. při teplotě 590 °C. S poklesem teploty spojeným se změnou rozpustnosti dusíku v krystalové mřížce dochází ke vzniku nitridu Fe₄N. Vznik nitridu Fe₄N může probíhat při teplotách okolo 200 °C [1] přechodem přes vznik metastabilního nitridu Fe₁₆N₂. Maximální rozpustnost dusíku ve feritu je při teplotě okolí (20 °C) $2,6 \cdot 10^{-5}$ až $2,6 \cdot 10^{-4}$ % hm.. Vyloučení nitridů ve struktuře vede ke zvýšení meze kluzu, meze pevnosti a tvrdosti za současného poklesu deformačních charakteristik.

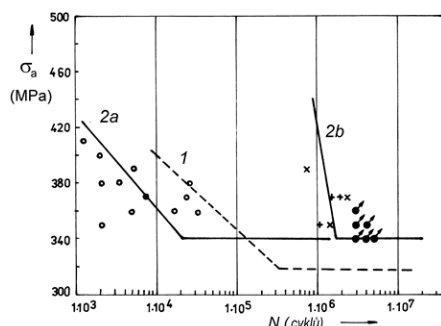
V železe o modifikaci gama je rozpustnost dusíku řádově vyšší a dosahuje maximálně 2,8 % hm. Při teplotě 650 °C. Nad touto teplotou dochází s růstem teploty k poklesu rozpustnosti dusíku v železe gama.

Dusík v oceli stabilizuje austenit a rozšiřuje tak oblast, ve které je přítomen. Při ochlazení dusíkového austenitu s obsahem dusíku do 2 % hm., rychlostí vyšší než je rychlost kritická, probíhá martenzitická přeměna. Při vyšším obsahu dusíku je austenit stabilizován i za pokojové teploty.

V běžných konstrukčních ocelích není možné dusíkový austenit a následně martenzit vytvořit, protože ocel v tekutém stavu je možno obohatit nad 0,04 % hm. dusíku, jen pokud je ocel legována prvky (Al, Mn, Cr a další) snižujícími aktivitu dusíku v tuhých roztocích. U nelegovaných a nízkolegovaných ocelí tedy není využití dusíku pro změnu mechanických vlastností, mimo sycení povrchu nitridací, reálné.

V posledních létech je převážně používána pro sycení povrchu dusíkem technologie plazmové nitridace. Tato technologie se zpravidla využívá pro zvýšení pevnostních charakteristik povrchové vrstvy kalených a popouštěných ocelí, případně ke zvýšení otěruvzdornosti nebo korozní odolnosti ocelí v žíhaném stavu. Nitridace je zpravidla zařazována jako poslední krok technologického postupu výroby součástí.

V publikacích [3-6], byl diskutován význam nitridované vrstvy na změny vlastností ovlivňujících charakter únavového procesu. Bylo zjištěno, že iniciace únavových trhlin v ocelích ČSN 415330 a ČSN 415340, zatěžovaných na jedné hladině napětí, probíhá buď v povrchové vrstvě a vede k lomu při relativně nízkém počtu cyklů nebo probíhá pod nitridovanou vrstvou, na vměsteich, při počtech cyklů do lomu v řádu 10^6 (obr. 1). Dále lze konstatovat, že vyšší hloubka nitridační vrstvy může vést k nižší hodnotě životnosti. Souvisí to s tím, že s rostoucí dobou nitridace klesá mez kluzu základního materiálu, což vede k vyšší hodnotě zatížení nitridované vrstvy a jejímu možnému porušení. Tyto skutečnosti vyplývají také ze strukturních nehomogenit nitridační vrstvy, mezi které je možno zařadit přítomnost různých typů nitridů vyloučených v bílé vrstvě (tzv. lemu nitridů) a vyloučení nitridů v oblasti difuzní vrstvy.



Obr. 1 Iniciace a únavová životnost oceli 15 330 [5]
1 – základní materiál 15 330 - zušlechtěno;
2a – iniciace v povrchu nitridované vrstvy;
2b – iniciace pod nitridovanou vrstvou

Fig. 1 Initiation and fatigue service life of the steel grade 15330 [5]
1 – basic material 15330 - quenching and tempering
2a – initiation on the surface of the nitrided layer;
2b – initiation under nitrided layer

Práce [2] však ukázala, že středně legovaná konstrukční ocel, která byla chemicko-tepelně zpracována plazmovou nitridací a v následujícím technologickém kroku povrchově kalena, vykazuje do větší hloubky vyšší hodnoty pevnosti a tvrdosti povrchové vrstvy, než je možno dosáhnout samotnou nitridací kalené a popuštěné oceli. Tento kombinovaný proces může být použit u strojních součástí, na které nejsou kladeny vysoké požadavky rozměrové přesnosti, namáhaných např. opotřebením, únavou materiálu nebo korozí.

Únava materiálu je častou příčinou porušení pružin. Mezi hlavní příčiny poškození pružin patří vady na povrchu, které mohou být způsobeny např. lokální deformací povrchu nebo oduhličněním. U nitridovaných dílů pak může být příčinou iniciace únavového porušení nehomogenita bílé vrstvy a maxima lokálních napětí na přechodu do základního materiálu.

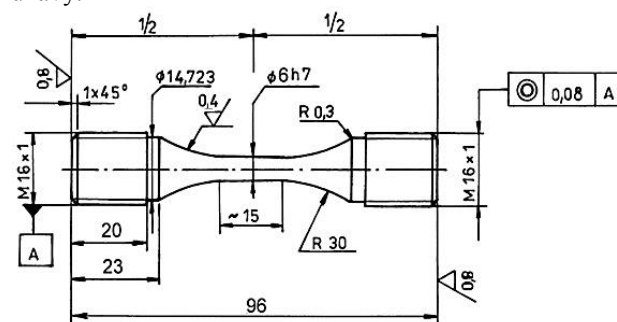
1. Experiment

Pro experimenty byla zvolena ocel ČSN 412061 ve výchozím stavu žíhaném na měkko. V tab. 1 je uvedeno normalizované chemické složení oceli a chemické složení vzorků použitých pro experimenty.

Tab. 1 Chemické složení materiálu 12061(% hm.)
Tab. 1 Chemical composition of the steel grade 12061 (wt. %)

ocel	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu
14 260	0,57 0,65	0,50 0,80	0,17 0,37	0,030	0,030	max. 0,30	max. 0,30	max. 0,30
exp. vzorky	0,62	0,81	0,29	0,01	0,02	0,17	0,03	0,07

Pro experimenty byly zvoleny zkušební tyče kruhového průřezu (obr. 2), navržené pro měření vysokocyklové únavy.



Obr. 2 Zkušební tyč
Fig. 2 Test specimen

Vyhodnocení únavových charakteristik bylo provedeno na elektro-magnetickém rezonančním pulsátoru RUMUL--MICROTRON 20kN. Rozsah zatížení byl limitován maximálním celkovým zatížením snímače síly 20 kN a maximálním povoleným zatížením rezonančního třmene při cyklickém zatěžování ± 10 kN. Vzorky byly zatěžovány při mívivém cyklu v tahu s maximálním povoleným napětím $\sigma_{max} = \sigma_m + \sigma_a = 350 \pm 350$ MPa. S ohledem na uvedené omezení a únavové charakteristiky zušlechtěné oceli 12061 byla navržena výchozí hodnota zatížení v mívivém cyklu $\sigma = \sigma_m \pm \sigma_a = 300 \pm 300$ MPa. Nastavení parametrů zkoušek je určeno

navrženým způsobem řízení stroje, které je podmíněno dosažení pevnostních parametrů a tuhosti systému, které zaručí nastavení a udržení podmínek rezonance v celém průběhu únavového procesu vzorku. Pro řízení procesu je obsluhou nastavována hodnota statického zatížení a amplituda napětí. Ostatní parametry jsou nastaveny automaticky systémem řízení stroje. Hodnocení vlivu navržených způsobů tepelného zpracování na zvýšení únavových charakteristik bylo provedeno na hladinách napětí $\sigma = 600, 650$ a 700 MPa. Nebyla tedy provedena měření pro přesné určení meze únavy pro jednotlivé sady. Při zkouškách byla dodržena metodika základních druhů únavových zkoušek kovů při konstantní amplitudě v zatěžování systémem tah-tlak a při různých parametrech asymetrie dle normy ČSN 420363.

Kontrola chemického složení byla provedena metodou GDOES/QDP na spektrometru LECO SA-2000. Určení koncentračního profilu do hloubky $20 \mu\text{m}$, bylo provedeno na vzorcích o průměru 16 mm a tloušťce 5 mm , které byly odebrány z čela zkušebních tyčí.

Měření mikrotvrdosti, analýza a hodnocení mikrostruktury bylo provedeno na válcových vzorcích o průměru 6 mm a tloušťce 5 mm , které byly odebrány z funkční části zkušebních tyčí.

Analýza mikrostruktury byla provedena na metalografických vzorcích s využitím světelného mikroskopu OLYMPUS GX 51. Vzorky byly odebrány dle zásad pro odběr metalografických vzorků, leptány leptadlem Nital 5% a dokumentovány při zvětšení $500\times$.

Měření mikrotvrdosti a tloušťky vrstev dle Vickerse bylo provedeno na automatizovaném mikrotvrdoměru LECO LM 247 AT s využitím software AMH 43. Zkouška mikrotvrdosti byla provedena dle normy ČSN EN ISO 6705-1

Zkušební tyče byly rozděleny do dvou skupin (sad), které byly zpracovány dle následujících postupů:

První skupina (sada 1)

- kalení:
 - teplota austenitizace: $T_A = 830^\circ\text{C}$,
 - doby austenitizace: 8 min. ,
 - ochlazovací prostředí: olej (20°C),
- popouštění:
 - teplota: $T_A = 600^\circ\text{C}$,
 - doba: 20 min. ,
 - ochlazovací prostředí: vzduch (22°C),
- plazmová nitridace:
 - teplota nitridace: 520°C ,
 - čas nitridace: 12 hod. ,
 - tlak atmosféry: $2,8 \text{ mbar}$
 - s poměrem složek: $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$,
 - délka pulsu: $75 \mu\text{s}$.

Druhá skupina (sada 2)

- plazmová nitridace:
 - teplota nitridace: 520°C ,

- čas nitridace: 12 hod. ,
- tlak atmosféry: $2,8 \text{ mbar}$
- s poměrem složek: $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$,
- délka pulsu: $75 \mu\text{s}$,

- kalení se zaměřením na nitridovanou vrstvu:
 - teplota austenitizace: $T_A = 830^\circ\text{C}$,
 - doby austenitizace: 8 min. ,
 - ochlazovací prostředí: olej (20°C),
- popouštění:
 - teplota: $T_A = 600^\circ\text{C}$,
 - doba: 20 min.
 - ochlazovací prostředí: vzduch (22°C).

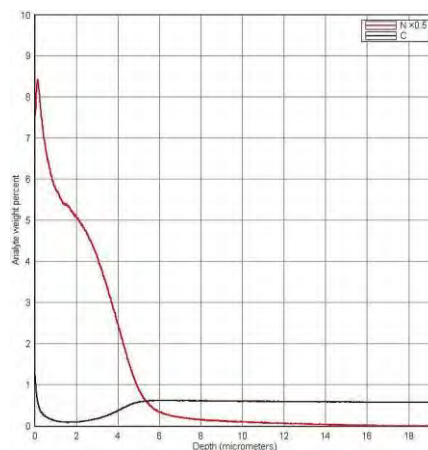
2. Dílčí výsledky

2.1 Vyhodnocení zkušební sady 1

Vzorky srovnávací sady 1, byly ve výchozím strukturním stavu po žíhání na měkko tepelně zpracovány kalením ($830^\circ\text{C}/8 \text{ min.}/\text{olej } 20^\circ\text{C}$), popuštěním ($600^\circ\text{C}/20 \text{ min.}/\text{vzduch}$) a nitridovány technologií plazmové nitridace ($520^\circ\text{C}/12 \text{ hodin}$).

Kontrola chemického složení – sada 1

Z průběhu koncentrací intersticiálních prvků, dusíku a uhlíku, uvedených na obr. 3 je patrné, že použité podmínky plazmové nitridace vedou na povrchu ke zvýšení obsahu dusíku na hodnotu $4,3 \%$ hm. a jeho následnému poklesu na hodnotu přibližně $0,3 \%$ hm. v hloubce $6 \mu\text{m}$. Tato hodnota dobře koresponduje s tloušťkou bílé vrstvy zjištěnou metalografickým rozbořem. Podle maximální hodnoty obsahu uhlíku lze předpokládat, že bílá vrstva je při normální teplotě tvořena nitridem Fe_4N a difuzní vrstva směsí dusíkem syceného feritu, cementitu a nitridu Fe_4N .



Obr. 3 Koncentrační profil vzorku – sada 1

Fig. 3 Concentration profile of the sample – set 1

Obsah uhlíku naměřený v oblasti bílé vrstvy však může vést k úvaze, že určitý obsah uhlíku je přítomen v komplexním karbonitridu $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ a bílá vrstva je tvořena heterogenní strukturou. Strukturní složení vede k možnosti nukleace únavové trhliny v oblasti heterogenit v bílé vrstvě a tím ke snížení únavové pevnosti a životnosti.

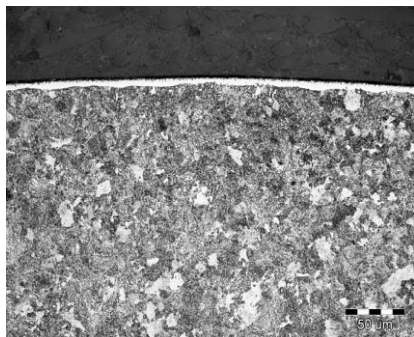
Tab. 2 Měření vysokocyklové únavy – sada 1
Tab. 2 Measurement of high cycle fatigue – set 1

Sada 1 $\sigma = \sigma_m \pm \sigma_a$ [MPa]							
	Číslo měření	300 ± 300	Pozn.	325 ± 325	Pozn.	350 ± 350	Pozn.
N [cyklů]	1	1×10 ⁷	N	172 100	Z	56 000	Z
	2	1×10 ⁷	N	249 500	Z	80 400	Z
	3	1×10 ⁷	N	220 600	Z	62 900	Z
	4	1×10 ⁷	N	189 700	Z	73 500	Z
	5	1×10 ⁷	N	351 100	Z	75 400	Z

Legenda: N – neporušené, Z - zlomené

Analýza mikrostruktury – sada 1

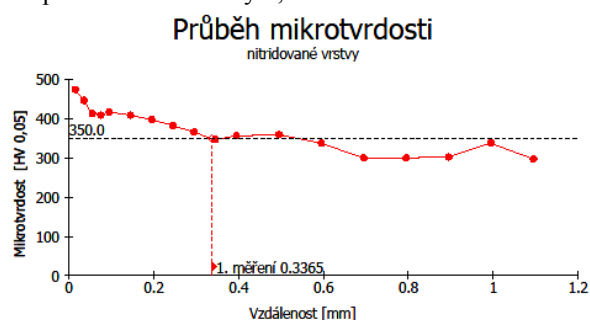
Zpevněná difuzní vrstva určená na základě hodnoty mikrotvrdosti dosahuje tloušťky 0,4 mm. Struktura v difuzní vrstvě je tvořena popuštěným martenzitem, s jemnou disperzí karbidů. V difuzní vrstvě jsou vyloučeny jemné nitrity. Struktura jádra je tvořena popuštěným martenzitem a velmi jemnou disperzí karbidů.



Obr. 4 Nitridovaná oblast vzorku – sada 1
Fig. 4 Nitrided area of the sample – set 1

Kontrola průběhu mikrotvrdosti – sada 1

Na obr. 5 je uveden průběh hodnot mikrotvrdosti HV_{0,05} od povrchu do hloubky 1,1 mm.



Obr. 5 Průběh mikrotvrdosti vzorku – sada 1
Fig. 5 Evolution of micro-hardness of the sample – set 1

Maximální naměřená hodnota dosahuje v hloubce 0,0192 mm 485 HV_{0,05} a odpovídá tvrdosti bílé vrstvy. Hodnota mikrotvrdosti se od hloubky přibližně 0,8 mm pod povrchem významně nemění a dosahuje 300 až 320 HV_{0,05}. V hloubce jednoho milimetru pod povrchem je hodnota 310 HV_{0,05}, tato hodnota odpovídá mikrotvrdosti naměřené v jádře měřeného vzorku.

Ověření únavových vlastností vzorků sady 1

S ohledem na výše uvedená omezení byla navržena výchozí hodnota zatížení v mívivém cyklu $\sigma = \sigma_m \pm \sigma_a = 300 \pm 300$ MPa. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tab. 2. Vzorky zatěžované při mívivém cyklu vyhověly

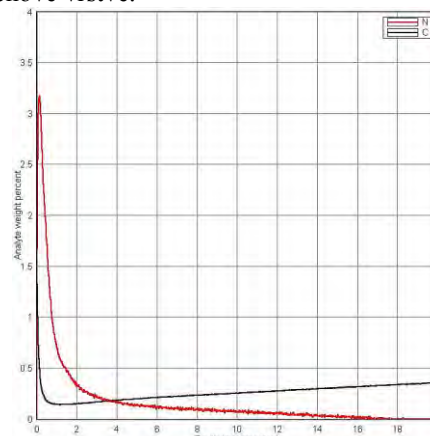
podmínkám stanoveným pro zkoušky materiálu na bázi železa pouze na hladině maximálního napětí 600 MPa, na které nedošlo do dosažení limitního počtu cyklů k jejich porušení.

2.2 Vyhodnocení zkušební sady 2

Vzorky druhé skupiny zpracované podle nově navržené technologie, označené jako sada 2, byly ve výchozím strukturním stavu po žíhání na měkko nitrinovány technologií plazmové nitridace (520 °C/12 hodin), zakaleny (830 °C/8 min./olej 20 °C) a popuštěny (600 °C/20 min./vzduch).

Kontrola chemického složení – sada 2

Z průběhu koncentrací intersticiálních prvků, dusíku a uhlíku na obr. 6 plyne, že při zušlechťení po plazmové nitridaci (PN) proběhlo rozpuštění nitrídů, karbidů a karbonitridů a došlo k redistribuci dusíku a uhlíku v povrchové vrstvě.

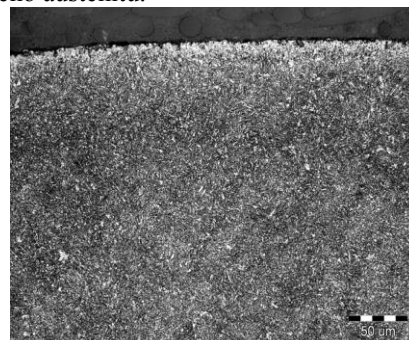


Obr. 6 Koncentrační profil vzorku – sada 2
Fig. 6 Concentration profile of the sample – set 2

Z průběhu koncentrací dusíku a uhlíku je patrné rozložení uvedených intersticiálních prvků v popuštěném dusíko-uhlíkovém martenzitu.

Analýza mikrostruktury – sada 2

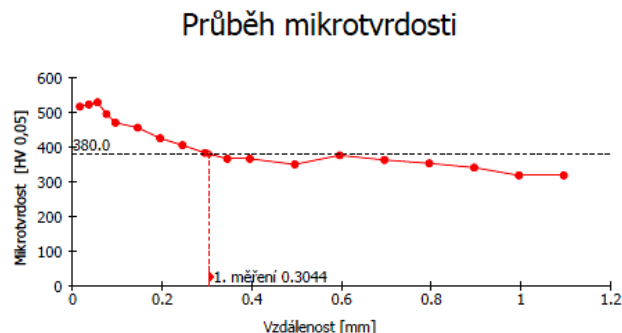
Na obr. 7 je dokumentovaná struktura pod povrchem vzorku zušlechťeného po PN. Struktura bezprostředně pod povrchem je tvořena, na teplotu 600 °C popuštěným dusíko-uhlíkovým martenzitem. Produkt popuštění je tvořen velmi jemnou disperzí nitrídů, karbidů a karbonitridů vyloučených ve struktuře kubického dusíko-uhlíkového martenzitu a produktem rozpadu zbytkového austenitu.



Obr. 7 Nitridovaná oblast vzorku – sada 2
Fig. 7 Nitrided area of the sample – set 2

Kontrola průběhu mikrotvrdosti – sada 2

Na obrázku 8 je uveden průběh hodnot mikrotvrdosti $HV_{0,05}$ od povrchu do hloubky 1,1 mm.



Obr. 8 Průběh mikrotvrdosti vzorku – sada 2

Fig. 8 Evolution of micro-hardness of the sample – set 2

Maximální naměřená hodnota mikrotvrdosti dosahuje v hloubce 0,0166 mm 516 $HV_{0,05}$.

Hodnota mikrotvrdosti se od hloubky pod povrchem přibližně 0,4 mm významně nemění a dosahuje 320 až 360 $HV_{0,05}$. V hloubce jednoho milimetru pod povrchem je hodnota 310 $HV_{0,05}$, která odpovídá mikrotvrdosti naměřené ve středu měřeného vzorku i vzorků po plazmové nitridaci.

Ověření únavových vlastností vzorků sady 2

Únavové zkoušky vzorků sady 2 byly provedeny za shodných podmínek jako zkoušky vzorků sady 1 a jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Měření vysokocyklové únavy – sada 2

Tab. 3 Measurement of high cycle fatigue – set 2

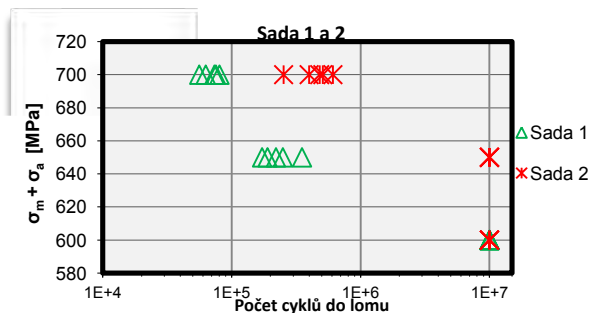
Sada 2							
$\sigma = \sigma_m \pm \sigma_a$ [MPa]							
	Číslo měření	300 ± 300	Pozn.	325 ± 325	Pozn.	350 ± 350	Pozn.
N [cyklů]	1	1×10^7	N	1×10^7	N	252 900	Z
	2	1×10^7	N	1×10^7	N	610 000	Z
	3	1×10^7	N	1×10^7	N	481 800	Z
	4	1×10^7	N	1×10^7	N	398 900	Z
	5	1×10^7	N	1×10^7	N	509 400	Z

Legenda: N – neporušené, Z – zlomené

Vzorky zatěžované při mívivém cyklu na hladinách maximálního napětí 600 a 650 MPa vyhověly podmínkám stanoveným pro zkoušky materiálu na bázi železa a do dosažení limitního počtu cyklů nedošlo k jejich porušení.

3. Závěr

K porovnání získaných výsledků byla použita normalizovaná hodnota meze únavy zušlechtěné oceli 12061 s mezí pevnosti $R_m = 830$ MPa. Mez únavy je při mívivém namáhání v tahu udávána v materiálovém listu oceli na hladině $\sigma_c = 520$ MPa.



Obr. 9 Výsledky měření vysokocyklové únavy sady 1 a 2

Fig. 9 Results of measurements of high cycle fatigue – sets 1 and 2

Z grafického zpracování dosažených výsledků uvedeného na obr. 9 je patrné, že vzorky sady 1 vyhověly požadavku pro definici meze únavy (1×10^7 cyklu) na hladině napětí 600 MPa. Při zvýšení hladiny napětí na 650 MPa žádný z vzorků nevyhověl. Vzorky sady 2 vyhověly požadavku pro definici meze únavy (1×10^7 cyklu) na hladině napětí 650 MPa a při zvýšení hladiny napětí na 700 MPa žádný z vzorků nevyhověl.

Z provedených experimentů plyne, že zařazení plazmové nitridace vede ve srovnání se zušlechtěným stavem ke zvýšení meze únavy při mívivém namáhání v tahu minimálně o 15 % a navržená technologie zušlechtění po plazmové nitridaci vede ke zvýšení meze únavy minimálně o 25 %. Výsledky únavových zkoušek provedených podle uvedených parametrů bylo potvrzeno zvýšení odolnosti oceli 12061 zpracované podle navržené technologie spočívající v zušlechtění po PN.

Práce byla zpracována s podporou „Projektu pro rozvoj pracoviště K216 – Podpora výuky a vědy ve strojírenství“.

Literatura

- [1] HRUBÝ, V.; HOLEMÁŘ, A. *Iontová nitridace v praxi*. Praha: SNTL, 1989. 168 s.
- [2] MATTINSON, EMY-ANNE. *Advanced materials & processes, Combinig nitriding with induction hardening*. Swedish institute for Metals Research, October 2000
- [3] DVOŘÁK, I.; HANÁK J.; ZAHRAVNÍČEK, M. Katedra materiálů a technologie speciální výroby, Úloha vměstků při únavě oceli, *sborník přednášek z VIII. odborný semináře*. Brno: IDET, 2005
- [4] DVOŘÁK, I.; HANÁK, J. Katedra materiálů a technologie speciální výroby, Strukturální a mechanické charakteristiky nitridované vrstvy, *sborník přednášek z III. Odborného semináře*, Brno: IDET, 1995
- [5] DVOŘÁK, I. Oblast studia degračních procesů v kovových materiálech, *Výzkum a vývoj moderních materiálů a technologií pro aplikaci u vojenské techniky*. Brno: UO, FVT, 2005
- [6] DVOŘÁK, I. Materiály a technologie ve výrobě speciální techniky, Únavové porušování nitridovaných dílců, *Sborník z II. odborného semináře*. Brno: IDET, 1994

Vybrané aspekty plazmové nitridace válcových dutin

Selected Aspects of Plasma Nitriding of Cylindrical Cavities

Ing. Tereza Mrázková¹, prof. Ing. Vladimír Horák, CSc.¹, prof. Ing. Vojtěch Hrubý, CSc.¹

¹ Univerzita obrany v Brně, Fakulta vojenských technologií, Katedra strojírenství, Kounicova 65, 662 10 Brno, Česká republika

Plazmová nitridace patří k procesům chemicko-tepelného zpracování, prostřednictvím kterého je možné měnit vlastnosti povrchových vrstev materiálu. Příspěvek je zaměřen na studium procesu plazmové nitridace uvnitř válcové dutiny. Pro účely tohoto experimentálního výzkumu zvolena ocel 42CrMo4 (ocel 15 142). Vzorky pro měření mikrotvrdosti byly připraveny z kruhových tyčí o průměru 30 mm a délce 540 mm, do kterých byly vyvrtány otvory o průměrech 6, 8 a 10,5 mm, a které byly použity pro nitridaci při tlacích 4, 5 a 6 hPa. Měření mikrotvrdosti bylo provedeno Vickersovou metodou podle normy DIN 50190.

Vlastní experimentální část je zaměřena na posouzení vlivu tlaku při nitridaci na tvrdost vnitřního povrchu a na hloubku nitridované vrstvy po délce válcové dutiny. Obecně můžeme konstatovat, že tvrdost vnitřního povrchu klesá s velikostí tlaku při nitridaci. Vliv průměru dutiny na tvrdost vnitřního povrchu je malý s tendencí k vyšší hodnotě tvrdosti s velikostí průměru dutiny. Tloušťka nitridované vrstvy je maximální u ústí dutiny a postupně se zmenšuje po délce dutiny až na nulovou hodnotu a s velikostí průměru dutiny se tloušťka nitridované vrstvy zvětšuje. U dutin menších průměrů dochází v určité vzdálenosti od ústí k náhlému poklesu tvrdosti vnitřního povrchu a tloušťky nitridované vrstvy. U největšího průměru dutiny 10,5 mm k tomuto jevu nedochází, protože materiál dutiny je pronitridován v celé vzdálenosti od ústí.

Pozornost je dále věnována aproximaci průběhu tvrdosti povrchové vrstvy a tloušťky nitridované vrstvy v závislosti na délce válcové dutiny a jejím vnitřním průměru. Aproximační rovnice obsahují pouze dva empirické parametry, které jsou pro obě tyto rovnice stejné. Aproximace vykazují velmi dobrou shodu s měřenými průběhy.

Klíčová slova: Nitridace, mikrotvrdost, nitridace dutin, logistická funkce

Plasma nitriding, known as a chemical heat treatment process, by which it is possible to change properties of material's surface layers. The article is focused on the study of plasma nitriding process inside the cylindrical cavity. For the sake of the experimental study we used 42CrMo4 steel. Samples for the micro-hardness measurement were prepared from cylindrical bars of the length of 540 mm and the outer diameter of 30 mm, into which the holes of diameters 6, 8 and 10.5 mm were drilled, which were used for nitridation at the pressures of 4, 5 and 6 hPa. The micro-hardness measurements were performed by the Vickers's method according to the standard DIN 50190.

The experimental study is focused on the assessment of the influence of nitridation pressure on the inner surface hardness and the thickness of nitrided layer along the cylindrical cavity length. Generally, we can say that the hardness of the inner surface decreases with the nitriding pressure. The effect of cavity diameter on the inner surface hardness is small, with a tendency to higher hardness value with the increasing cavity diameter. The thickness of nitrided layer is the maximum near the cavity mouth and it gradually decreases along the cylindrical cavity length until it is zero, and the depth of nitriding is increased with the size of the cavity diameter. Cavities of smaller diameter have a sudden drop in the internal surface hardness and the nitrided layer thickness at a certain distance from the mouth. This phenomenon does not occur in the case of the largest cavity diameter of 10.5 mm, because the material of cavity is fully nitrided at all distances from the mouth.

Furthermore, the attention is given to the development of approximations describing the surface hardness of material and the thickness of the nitrided layer in dependence on the cylindrical cavity depth and diameter. Approximation equations contain only two empirical parameters, which are the same for both these equations. Approximations correspond very well with experimental data.

Key words: Nitriding, microhardness, nitriding of cavities, logistic function

Plazmová nitridace patří k procesům chemicko-tepelného zpracování, prostřednictvím kterého je možné měnit vlastnosti povrchových vrstev materiálu. Tento proces je založen na difúzi plynného dusíku do oceli,

kde vytváří nitridy železa a legujících prvků (jako Cr, V, Mo, Ti, Al, W, apod.). Plazmová nitridace se nejčastěji aplikuje za účelem zvýšení povrchové tvrdosti. Zvýšením tvrdosti na povrchu dochází ke

zvýšení odolnosti proti otěru a tím prodloužení životnosti strojních součástí. Dalším přínosem plazmové nitridace je zvýšení únavových vlastností a zlepšení korozní odolnosti. Vlastnosti plazmově nitridovaného povrchu jsou závislé na několika parametrech jako je druh oceli (obsah legur, způsob tepelného zpracování, apod.) a na volbě podmínek při plazmové nitridaci (napětí, doba nitridace, tlak, teplota a složení nitridační atmosféry, atd.) [1, 2]. Plazmová nitridace nachází uplatnění pro zvýšení oteruvzdornosti, zlepšené únavových vlastností ocelí, strojních součástí, speciální techniky, včetně hlavní střelných zbraní. Článek je zaměřen na studium procesu plazmové nitridace uvnitř válcové dutiny, kde je vyšetřován vliv tlaku při nitridaci na povrchovou tvrdost materiálu a na hloubku

nitridované vrstvy. Dále je zvláštní pozornost věnována sestavení matematické aproximace průběhu tvrdosti povrchové vrstvy a tloušťky nitridované vrstvy v závislosti na délce válcové dutiny a jejím vnitřním průměru.

1. Experiment

Pro účely tohoto experimentálního výzkumu zvolena ocel 42CrMo4 (ocel 15 142) jejíž chemické složení je uvedeno v tab. 1. Zvolená ocel je vhodná pro povrchové kalení. Užívá se na velmi namáhané strojní součásti a na součásti silničních motorových vozidel, kde se požaduje při vysoké pevnosti i vyšší houževnatost, zejména hřídele a spojovací součásti.

Tab. 1 Chemické složení dané oceli dle normy ČSN 415142 Cr-Mo, ocel k zušlechťování a povrchovému kalení

Tab. 1 Chemical composition of steel according to the standard CSN 415142, Cr-Mo steel for quenching, tempering, and surface hardening

	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
Hmotnostní obsah [%]	0,38 až 0,45	0,5 až 0,80	0,17 až 0,37	0,9 až 1,2	max. 0,5	0,15 až 0,3	max. 0,035	max. 0,035

Vzorky pro měření mikrotvrdosti byly připraveny z devíti kruhových tyčí o průměru 30 mm a délce 540 mm, do kterých byly vyvrtány otvory o průměrech 6 mm, 8 mm a 10,5 mm. Tak vznikly tři sady válcových dutin o daných vnitřních průměrech, které byly použity pro nitridaci při třech různých tlacích: 4, 5 a 6 hPa.

Před nitridací byly tyto polotovary kaleny z teploty 870°C do termální solné lázně AS 140 o teplotě 190 °C

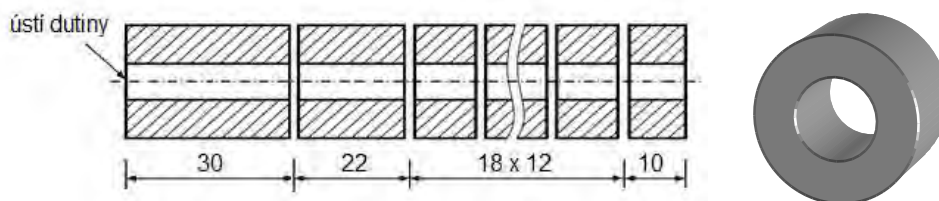
a popuštěny ve vzdušné peci na cca 200 °C. Polotovary byly dále očištěny, odmaštěny a připraveny k nitridaci. Plazmová nitridace byla provedena v nitridačním zařízení RÜBIG PN 60/60 a parametry nitridačního procesu jsou zevrubně uvedeny v tab. 2.

Po nitridaci byly všechny polotovary nařezány na prstencové vzorky ve vzdálenostech 30-278 mm od ústí podle schématu uvedeném na obr. 1. Celkový počet vzorků z jednoho polotovaru tedy byl 22.

Tab. 2 Vstupní parametry nitridačního procesu

Tab. 2 Nitriding process input parameters

Proces	Teplota	Čas	Tlak	Délka pulsu	Teplota stěn	Napětí	Objemový podíl plynů [%]	
	[°C]	[hod]	[hPa]	[μs]	[°C]	[V]	H ₂	N ₂
Čištění	490	0,5	0,8	100	380	800	91	9
Nitridace	500	6	4, 5 a 6	100	380	530	75	25

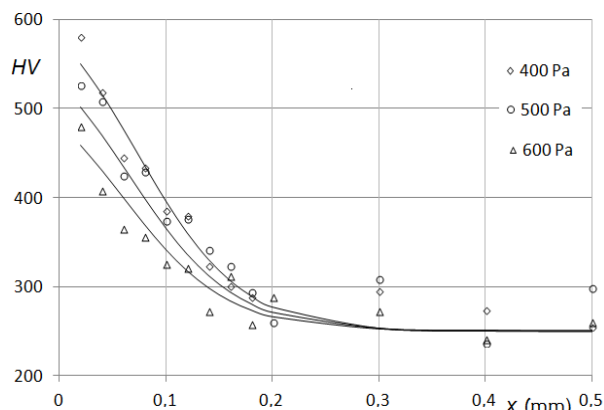


Obr. 1 Systém přípravy vzorků a jejich rozměry

Fig. 1 System of samples cutting and their dimensions

2. Výsledky měření a jejich diskuse

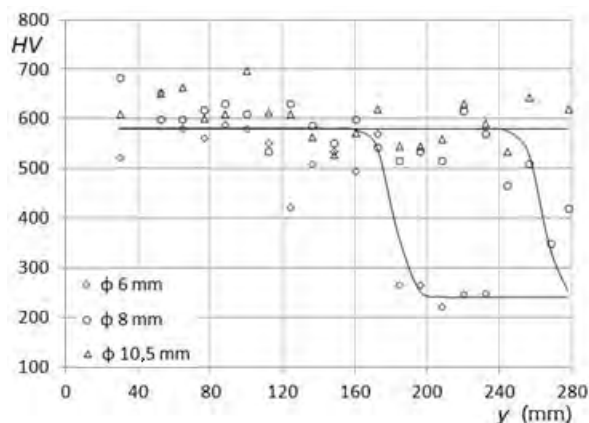
Měření mikrotvrdomosti bylo provedeno Vickersovou metodou podle normy DIN 50190 [3] pomocí automatického tvrdoměru LECO M-400-H se zatěžovací silou $0,05 \text{ kp} = 0,5 \text{ N}$. Tato norma také určuje postup zjišťování hloubky nitridované vrstvy na základě měření tvrdosti a stanovuje potřebné hranice tvrdosti pro zjištění hloubky nitridované vrstvy.



Obr. 2 Průběh mikrotvrdomosti vzorku v ústí dutiny při různých tlacích nitridační atmosféry

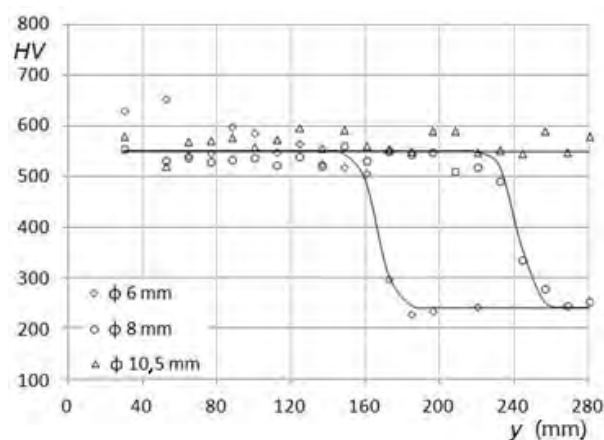
Fig. 2 Micro-hardness profiles at the cavity mouth for various nitriding gas pressures

Vliv tlaku při nitridaci na průběh mikrotvrdomosti nitridovaného materiálu u prvního vzorku v místě ústí dutiny je graficky znázorněn na obr. 2. Z uvedeného průběhu vyplývá, že vliv tlaku nitridační atmosféry není nijak výrazný a hodnoty měřené mikrotvrdomosti jsou nepřímo úměrné velikosti tlaku.



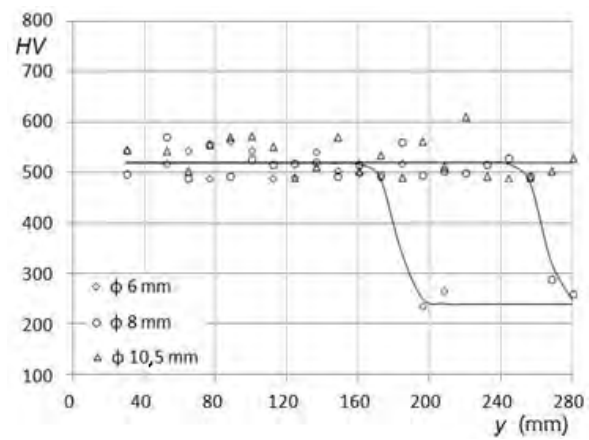
Obr. 3 Tvrdost vnitřního povrchu HV dutin různého průměru v závislosti na vzdálenosti y od ústí, tlak při nitridaci 4 hPa

Fig. 3 Inner surface hardness HV for cavities of different diameters versus distance y from the mouth, nitriding pressure of 4 hPa



Obr. 4 Tvrdost vnitřního povrchu HV dutin různého průměru v závislosti na vzdálenosti y od ústí, tlak při nitridaci 5 hPa

Fig. 4 Inner surface hardness HV for cavities of different diameters versus distance y from the mouth, nitriding pressure of 5 hPa



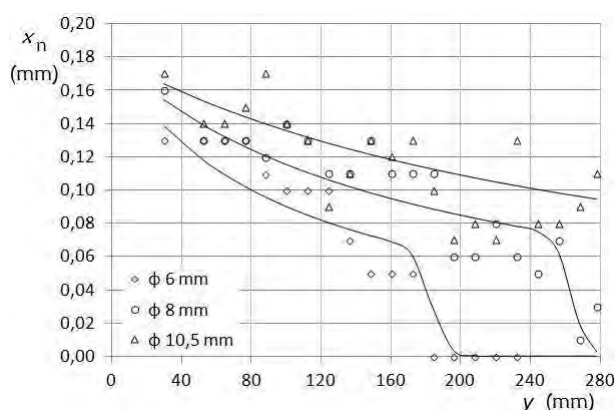
Obr. 5 Tvrdost vnitřního povrchu HV dutin různého průměru v závislosti na vzdálenosti y od ústí, tlak při nitridaci 6 hPa

Fig. 5 Inner surface hardness HV for cavities of different diameters versus distance y from the mouth, nitriding pressure of 6 hPa

Z průběhů tvrdosti vnitřního povrchu u dutin různého průměru v závislosti na vzdálenosti y od ústí, nitridovaných při třech tlacích, které jsou znázorněny graficky na obr. 3, 4 a 5 můžeme obecně konstatovat, že střední hodnota tvrdosti vnitřního povrchu klesá s velikostí tlaku při nitridaci, konkrétně $580 \text{ HV}_{0,05}$ při tlaku 4 hPa, $550 \text{ HV}_{0,05}$ při 5 hPa a $520 \text{ HV}_{0,05}$ při 6 hPa. Vliv průměru dutiny na tvrdost vnitřního povrchu je malý s pozorovanou tendencí k vyšší hodnotě tvrdosti s velikostí průměru dutiny.

U dutin menších průměrů dochází v určité vzdálenosti od ústí k náhlému poklesu tvrdosti až na hodnotu tvrdosti jádra, která je asi $250 \text{ HV}_{0,05}$ (viz obr. 3, 4 a 5). Tento jev nastává u dutiny o průměru 6 mm ve vzdálenosti od ústí asi 170 mm a u průměru 8 mm ve vzdálenosti asi 240 mm. U největšího zkoumaného průměru dutiny 10,5 mm k tomuto jevu nedochází, což znamená, že je materiál dutiny pronitridován v celé měřené vzdálenosti od ústí. Vliv tlaku nitridační atmosféry na pronitridování materiálu po délce dutiny je malý a není ani jednoznačný.

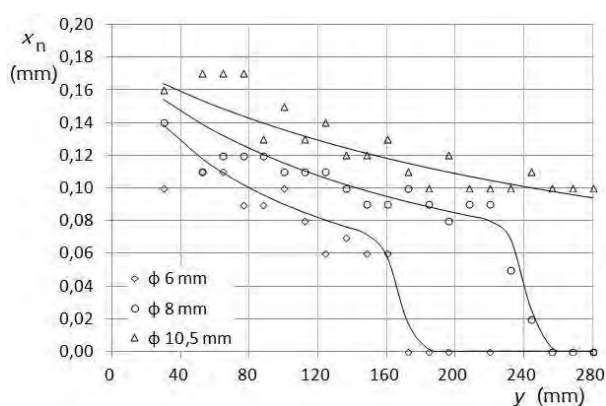
Průběhy měřených hodnot tloušťky nitridované vrstvy x_n u dutin různého průměru v závislosti na vzdálenosti y od ústí jsou uvedeny graficky na obr. 6 a 7 při tlacích 4 a 5 hPa. Tloušťka nitridované vrstvy na vnitřním povrchu dutiny postupně klesá od ústí po délce y dutiny, dokud není nulová. Na základě uvedených průběhů můžeme konstatovat, že tloušťka nitridované vrstvy se zmenšuje s poklesem průměru dutiny a také se vzrůstem vzdáleností od ústí.



Obr. 6 Tloušťka nitridované vrstvy x_n u dutin různého průměru v závislosti na vzdálenosti y od ústí, tlak při nitridaci 4 hPa

Fig. 6 Nitridated layer thickness x_n for cavities of different diameters versus distance y from the mouth, nitridation pressure of 4 hPa

Podobně jako u povrchové tvrdosti dochází u dutin menších průměrů v určité vzdálenosti od ústí k náhlému poklesu tloušťky nitridované vrstvy až na nulovou hodnotu (viz obr. 6 a 7). K tomuto jevu samozřejmě dochází ve stejných vzdálenostech od ústí jako u povrchové tvrdosti. U největšího průměru dutiny 10,5 mm k tomuto jevu nedochází, protože je materiál dutiny pronitridován v celé vzdálenosti od ústí.



Obr. 7 Tloušťka nitridované vrstvy x_n u dutin různého průměru v závislosti na vzdálenosti y od ústí, tlak při nitridaci 5 hPa

Fig. 7 Nitridated layer thickness x_n for cavities of different diameters versus distance y from the mouth, nitridation pressure of 5 hPa

3. Aproximace průběhu tvrdosti a tloušťky nitridované vrstvy

Nejlepší aproximaci průběhu mikrotvrdosti do hloubky x materiálu poskytuje logistická funkce [4,5] ve tvaru

$$\frac{HV - HV_0}{HV_s - HV_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{4}{\sqrt{\pi D_x}}(x - k_x \tau)\right]} \quad (1)$$

Kde τ je doba nitridace, HV_s je tvrdost určená na povrchu a HV_0 je tvrdost jádra. Výsledky této aproximace jsou uvedeny společně s naměřenými hodnotami na obr. 2 pro konstantu nitridovaného materiálu $D_x = 0,0012 \text{ mm}^2$ a pro rychlost šíření nitridační fronty v materiálu [6]:

k (4 hPa) = 0,01225 mm/h,
 k (5 hPa) = 0,01095 mm/h,
 k (6 hPa) = 0,01 mm/h.

Při aproximaci průběhu tvrdosti vnitřní povrchové vrstvy je významným parametrem průměr dutiny d . Modifikovaná logistická funkce (1) pro průběh tvrdosti vnitřního povrchu dutiny v závislosti na vzdálenosti y od ústí je ve tvaru

$$\frac{HV - HV_0}{HV_s - HV_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{4}{\sqrt{\pi D_y}}(y - k_y d^{1,3} \tau)\right]} \quad (2)$$

Výsledky aproximace u dutin různého průměru d , nitridovaných při třech tlacích, jsou znázorněny graficky na obr. 3, 4 a 5. Uvedená aproximace je pro danou tepelnou úpravu determinována konstantou materiálu $D_y = 100 \text{ mm}^2$ a parametry šíření nitridační fronty podél válcové dutiny: k_y (4 hPa) = 2,9 $\text{mm}^{-0,3}/\text{h}$, k_y (5 hPa) = 2,7 $\text{mm}^{-0,3}/\text{h}$ a k_y (6 hPa) = 2,9 $\text{mm}^{-0,3}/\text{h}$.

Aproximační rovnice pro průběh tloušťky nitridované vrstvy x_n po délce y dutiny vychází z aproximační rovnice (2) pro průběh povrchové tvrdosti a je ve tvaru

$$x_n = \left(x_{ns} - x_n \frac{2y}{d^2}\right) \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{4}{\sqrt{\pi D_y}}(y - k_y d^{1,3} \tau)\right]} \quad (3)$$

Výsledky aproximace jsou uvedeny na obr. 6 a 7 pro tlaky 4 a 5 hPa. Tloušťka nitridované vrstvy postupně klesá z hodnoty u ústí dutiny x_{ns} až po hodnotu nulovou. Hodnoty konstanty materiálu D_y a parametru šíření nitridační fronty podél válcové dutiny k_y jsou stejné jako v případě aproximace povrchové tvrdosti v dutině (2).

Závěr

Na základě experimentálního výzkumu vlivu tlaku nitridační atmosféry na plazmovou nitridaci uvnitř válcových dutin je možné konstatovat, že:

- vliv tlaku při nitridaci není příliš výrazný a hodnoty průběhů měřené mikrotvrdosti materiálu jsou nepřímo úměrné velikosti tlaku (viz obr. 2);
- střední hodnota tvrdosti vnitřního povrchu dutin klesá s velikostí tlaku při nitridaci a vliv průměru dutiny na tvrdost vnitřního povrchu je malý s pozorovanou tendencí k vyšší hodnotě tvrdosti s velikostí průměru dutiny (viz obr. 3, 4 a 5);
- tloušťka nitridované vrstvy se zmenšuje s poklesem průměru dutiny a také se vzrůstem vzdálenosti od ústí (viz obr. 6 a 7);
- u dutin menších průměrů dochází v určité vzdálenosti od ústí k náhlému poklesu tvrdosti vnitřního povrchu a tloušťky nitridované vrstvy (viz obr. 3, 4, 5, 6 a 7);
- u největšího zkoumaného průměru dutiny 10,5 mm k tomuto jevu nedochází, což znamená, že je materiál dutiny pronitridován v celé měřené vzdálenosti od ústí;
- vliv tlaku nitridační atmosféry na pronitridování materiálu po délce dutiny je malý a není ani jednoznačný.

Sestavené aproximační rovnice pro průběh tvrdosti vnitřního povrchu dutiny (2) a pro průběh tloušťky nitridované vrstvy (3) v závislosti na vzdálenosti od ústí dutiny vykazují velmi dobrou shodu s naměřenými průběhy (viz obr. 3, 4, 5, 6 a 7). Tyto aproximační rovnice obsahují pouze dva empirické parametry: konstantu nitridovaného materiálu D_y a parametr šíření nitridační fronty podél válcové dutiny k_r . Uvedené parametry jsou stejné pro obě aproximační rovnice.

Tuto aproximace lze použít pro predikci vlivů a podmínek procesu nitridace. Taková predikce by ovšem vyžadovala rozsáhlý experimentální výzkum měření tvrdosti při různých podmínkách nitridace (doba

nitridace, teplota, tlak a složení nitridační atmosféry atd.). Cílem takového experimentálního výzkumu by pak bylo vytvoření databáze pro různé druhy nitridovaných materiálů, což by umožnilo zkrácení a zlevnění inovací technologických procesů při vývoji hlavních zbraní.

Poděkování

Příspěvek byl podpořen záměrem pro rozvoj organizace „Podpora výzkumu, experimentálního vývoje a inovací v oblasti strojírenství“ a projektem specifického výzkumu Katedry strojírenství Fakulty vojenských technologií Univerzity obrany 2013.

Literatura

- [1] HRUBÝ, V., KADLEC, J. *Povrchové technologie*. Brno: V. A. v Brně, 1997.
- [2] CALLISTER, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. John Wiley, 2007.
- [3] DIN 50190-4: 1999. *Hardness depth of heat-treated parts - Part 4: Determination of the diffusion hardening depth and the diffusion depth*.
- [4] ABRAMOWITZ, M. and STEGUN, I. A., *Handbook of Mathematical Functions*. Washington, D.C.: National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series – 55, 1972.
- [5] HORÁK, V., KULISH, V., HRUBÝ, V., MRÁZKOVÁ, T. Model of the Hardness Prediction for the Diffusion. In. *9th International Conference on Mathematical Problems in Engineering, Aerospace and Sciences "ICNPAA 2012"*. New York: American Institute of Physics, Conf. Proc. 1493, 2012, pp. 486-491, ISSN 0094-243X.
- [6] HORÁK, V., HRUBÝ, V., MRÁZKOVÁ, T. Model for Predicting Microhardness Profiles of Steel after Nitriding. *Advances in Military Technology*, 2013, Vol. 8, No. 2, v tisku.

Vertikální plynulé odlévání velkých průřezů v Číně

<http://www.steel-grips.com/index.php/en/articles/46-pr/112-new-vertical-caster-from-siemens-expands-range-of-products-in-chinese-steelworks.html>

Čínská společnost Zhongyuan Special Steel Co. Ltd. objednala u firmy Siemens Metals Technologies dodávku zařízení pro plynulé odlévání kruhových polotovarů (ZPO) velkých průřezů. Zařízení bude pracovat v ocelárně v Jiyuan v provincii Henan a budou se na něm odlévat vysoce jakostní oceli. Ocelárna Zhongyuan vyrábí ocel pro kovárnu a dosud se veškerá ocel odlévala do ingotů. Na novém ZPO se budou odlévat sochory o průměru 400, 600 a 800 mm v délkách 2,5 až 6 m. Největší plynule odlitý polotovar bude mít tedy hmotnost 23 t. Velké kontislitky budou z jakostního i z ekonomického hlediska výhodnější než srovnatelné ingoty.

Je to prvé zařízení tohoto typu dodané do Číny. Jeho roční výroba bude 370 000 t a mělo by být uvedeno do provozu koncem roku 2014.

L J

zkušebnictví, měřictví, laboratorní metody

Zařízení a cíle vysokoteplotního testování hutnických surovin v prostředí technologických plynů

Apparatus and Objectives of High-temperature Testing of Metallurgical Raw Materials in Environment of Technological Gases

prof. Ing. Jiří Bilík, CSc.¹, Ing. Simona Jursová, Ph.D.¹, Ing. Pavlína Pustějovská, Ph.D.², Ing. Jaroslav Frantík¹

¹Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Centrum ENET, 17.listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

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

Dosavadní metodiky hodnocení vycházejí ze zkušebních testů, určených ke stanovení vybraného ukazatele metalurgické kvality. Současně jsou však dále rozvíjeny i metodiky, které se snaží fyzikálně i matematicky simulovat podmínky, kterým je ruda při poklesu vysokou pecí vystavena. Oba přístupy umožňují získat řadu relevantních informací o kvalitě (vhodnosti) rudných surovin i o průběhu vysokopečního, resp. aglomeračního pochodu.

Instalace nové laboratoře pro vysokoteplotní výzkum vysokopečních surovin v rámci Centra ENET na VŠB-TUO má napomoci uplatnění nové metodiky komplexního hodnocení a porovnávání vysokopečních surovin. Komplexní informace, umožňující jednoznačné srovnání surovin, je nezbytná nejen pro operativní řízení procesu, ale i pro dlouhodobá strategická rozhodnutí v oblasti řízení nákupů vstupních surovin v jednotlivých metalurgických podnicích.

Klíčová slova: železorudná surovina, testy redukovatelnosti, reaktivita koksu

Quality of raw materials significantly affects the blast furnace technology. The most significant are technological properties, such as solidity, reducibility and thermoplasticity of iron ore feedstock. It is possible to use a wide range of parameters for assessment of iron ore feedstock. On the other hand, it makes the comparison more difficult. The current methods of assessment are based on experiments determining the chosen indicator of metallurgical quality. At the same time, physical and mathematical methods were developed for simulation of conditions affecting the feedstock during the blast furnace operation. Both attitudes make it possible to acquire various information about quality, applicability of iron ore and blast furnace operation, or of sintering process at sinter plant.

The Laboratory for Testing of High-Temperature Properties of Raw Materials in the Centre ENET at the VŠB-Technical University of Ostrava develops a new method for complex assessment and comparison of blast furnace materials. The comprehensive information enabling clear comparison of materials is necessary both for the control of blast furnace operation and for the long-term strategies in the field control of purchase of input materials in metallurgical companies.

The article deals with testing of reducibility carried out in the mentioned Laboratory for High-Temperature Testing of Raw Materials. It describes possibilities of experiments, input materials properties and testing methods. It is possible to carry out tests of iron ore, pellets and sinter. The testing device is also prepared for testing of reducibility according to ISO standards, such as ISO 4695:2007 and low temperature reducibility (ISO 4696-1:2007), determination of desintegration parameters by statistic methods (ISO 4696-2:2007) and testing of relative reducibility according to ISO 7215:2007.

Key words: iron ore material, testing of reducibility, coke reactivity

První moderní laboratoř pro měření vlastností vysokopevnostních surovin byla zřízena ve VÚHŽ po roce 1970. Nyní již zanikla. Náhradu za aparaturu pro měření a hodnocení redukovatelnosti na nové a modernější úrovni představuje testovací a výzkumné zařízení Centra ENET na VŠB-TUO, které navazuje v teoretické i praktické oblasti na dřívější výzkum ve VÚHŽ a dále jej rozvíjí [1, 2].

Zařízení k hodnocení redukovatelnosti měří úbytek hmotnosti vzorku železoružné suroviny ve vysoké peci vyhřáté v úseku šachty na teplotu izotermického pásma. Úbytek v podstatě vzniká odbouráváním kyslíku z oxidů železa redukčním plynem. Zařízení tedy simuluje nepřímou redukci ve vysoké peci.

Naměřené hodnoty úbytku kyslíku z rudy v průběhu redukce nejsou zdaleka jediným výsledkem testování, protože experimentálně zjištěné hodnoty jsou poté dále zpracovány v rozsáhlém systému matematických modelů, který naměřené výsledky interpretuje do podmínek konkrétní vysoké pece a umožňuje predikovat měrnou spotřebu koksu (prakticky dosažitelnou minimální spotřebu) a další důležité parametry pochodu.

Postupně byl vyvíjen model redukce ve třech stupních: redukce z Fe_2O_3 na Fe_3O_4 , pak na FeO a konečně na Fe [2]. V rovnicích modelu bylo třeba užít kinetické konstanty jednotlivých chemických reakcí. Okrajové a počáteční podmínky parciálních diferenciálních rovnic určovaly dvě varianty aplikace:

První úlohou je redukce v pevném lůžku velkým přebytkem redukčního plynu, což zajišťovala experimentální aparatura v laboratoři VÚHŽ a nyní v Centru ENET na VŠB-TUO. Řešení rovnic je analytické ve formě vzorce, kde na levé straně je velikost úbytku hmoty vzorku a na pravé straně složitý výraz, který závisí na počátečním složení vzorku a kinetických konstantách. Použitím experimentálních dat (časového průběhu úbytku hmoty vzorku) lze v teoretické funkci nalézt takové hodnoty kinetických konstant, že časový průběh teoretického a změřeného časového průběhu úbytku hmoty vzorků se téměř shoduje. Tyto (quasi)kinetické konstanty redukce rudy plynem jsou zásadně novým výsledkem získaným z experimentálních dat.

Druhou úlohou je modelování redukce v protiproudu v šachtě vysoké pece. Vstupem pro výpočet je složení vsázky a hlavně kinetické konstanty chemických reakcí zjištěné z první úlohy. Výsledkem výpočtu je reálná spotřeba koksu ve vysoké peci. Tepelná bilance prof. Brože z VŠB potřebovala k výpočtu spotřeby koksu ve vysoké peci složení redukčního plynu na sazebně. Pro dodnes aktuální výpočet teoretické minimální spotřeby koksu [3] je zase nutný předpoklad dosažení chemické rovnováhy mezi plynem a vsázkou, která může

vzniknout až po nekonečné době zdržení vsázky v reakčním prostoru pece. Prezentované použití kinetických konstant umožňuje výpočet (predikci) spotřeby koksu pro reálnou vsázku. [3]

Popis zařízení včetně metodiky testů a jejich vyhodnocení

Nová laboratoř pro výzkum vysokoteplotních vlastností hutnických surovin je vybavena zařízením RF-33/TV/RDI, dodaným firmou DASFOS v.o.s., Ostrava [4]. Zařízení je určeno ke stanovení základních technologických charakteristik kusové železné rudy, pelet a aglomerátu, které se používají jako vysokopevnostní vsázka. Jedná se zejména o určování redukovatelnosti a rozpadavosti (změny pevnostních vlastností) těchto materiálů za podmínek simulujících poměry v šachtě vysoké pece.

Postup při stanovení redukovatelnosti je předepsán normami ISO 4695:2007 a ISO 7215:2007, zatímco postup při stanovení rozpadavosti v důsledku redukce je předepsán normami ISO 4696-1:2007 a 4696-2:2007. Zařízení firmy DASFOS je univerzální v tom smyslu, že umožňuje testování kusové rudy, pelet a aglomerátu postupem podle kterékoliv z uvedených norem. Vlastní průběh testu je podle požadavků příslušné normy kontrolován a řízen počítačem, což v maximální možné míře standardizuje podmínky testování, zajišťuje bezpečnost a usnadňuje práci obsluhy zařízení. Aparatura umožňuje v případě potřeby naprogramovat a realizovat i nestandardní podmínky průběhu testů. Celkový pohled na instalované zařízení přináší obr. 1.



Obr. 1 Nově instalované zařízení pro měření redukovatelnosti (ISO 4695:2007), relativní redukovatelnosti (ISO 7215:2007) a pevnosti po redukci za nízkých teplot (ISO 4696 - 1:2007 a ISO 4696 - 2:2007)

Fig. 1 Newly installed apparatus for testing of reducibility (ISO 4695:2007), testing of relative reducibility (ISO 7215:2007) and testing of strength after low temperature reduction (ISO 4696 -1:2007 and ISO 4696 -2:2007)

Originální matematické modely, vyvinuté na Katedře metalurgie VŠB-TUO [5] a později i v Centru ENET [6] umožňují hlubší a provozně využitelnější interpretaci získaných experimentálních dat v konkrétních podmínkách příslušného vysokopecního agregátu.

Podmínky zkoušky ISO 4695 a stanovení redukovatelnosti prostřednictvím indexu redukovatelnosti

Metoda byla vyvinuta pro zavedení jednotného postupu ověřeného společným testováním k usnadnění porovnávání zkoušek provedených v různých laboratořích. Výsledky této zkoušky by měly být posuzovány společně s dalšími testy používanými k hodnocení kvality železných rud jakožto suroviny pro procesy vysokých pecí. Norma tedy může být použita pro získání výsledků zkoušek jako součásti řízení jakosti výroby, jako základ smlouvy, nebo jako součást výzkumného projektu. Norma v podstatě specifikuje metodu pro hodnocení, do jaké míry a jak snadno je možno odstranit kyslík ze železných rud, když je redukován za podmínek podobných těm, které jsou v redukční zóně vysoké pece. Je použitelná pro kusové rudy, aglomerát a pro pelety zkusověné za tepla.

Dávka zkušební vzorku se izotermicky redukuje v pevném loži, při 950 °C, za použití redukčního plynu tvořeného CO a N₂ a úbytek kyslíku je průběžně registrován termováhovou, dokud stupeň redukce nedosáhne 65 %. Rychlost redukce je vypočítána podle poměru kyslík/železo = 0,9. Odběr a příprava zkušební vzorku musí být v souladu s normou ISO 3082. Velikost pelet, aglomerátu a kusových rud je v rozmezí 10 – 12,5 mm. Před přípravou dávky zkušebních vzorků nutno zkušební vzorek vysušit na konstantní hmotnost při 105 °C.

Výpočet stupně redukce R_t odpovídající stavu železa III (trojmocné) po t minutách vychází z rovnice:

$$R_t = \left(\frac{0,111w_1}{0,430w_2} + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \cdot 0,430w_2} \cdot 100 \right) \cdot 100 \quad (1)$$

kde je

- m_0 hmotnost dávky zkušební vzorku v gramech;
- m_1 hmotnost dávky zkušební vzorku v gramech těsně před zahájením redukce;
- m_t hmotnost dávky zkušební vzorku po redukcii provedené po dobu t ;
- w_1 obsah oxidu železnatého, odpovídající stavu železa II (dvojmocné), vyjádřený hmotnostním procentem v dávce zkušební vzorku;
- w_2 celkový obsah železa vyjádřený hmotnostním procentem v dávce zkušební vzorku.

Jakmile stupeň redukce dosáhne 65 %, je test ukončen. Jestliže 65 % úbytku kyslíku nebylo možno dosáhnout ani po 4 hodinách, test je rovněž ukončen.

Výpočet indexu redukovatelnosti: Hlavním přímým výstupem z testu je křivka míry redukce (stupně redukce) R_t vůči času t . Za významné charakteristiky průběhu redukce byly normou stanoveny doby redukce v minutách, potřebné k dosažení stupně redukce 30 % a 60 %.

Hlavním výsledkem testu je index redukovatelnosti, vyjádřený rychlostí redukce v %/min při dosažení hmotnostního poměru O/Fe = 0,9. Index redukovatelnosti se vypočte podle následující rovnice:

$$\frac{dR}{dt} \left(\frac{O}{Fe} = 0,9 \right) = \frac{33,6}{t_{60} - t_{30}} \quad (2)$$

kde je

- t_{30} čas v minutách potřebný k dosažení stupně redukce 30 %;
- t_{60} čas v minutách potřebný k dosažení stupně redukce 60 %;
- 33,6 konstanta.

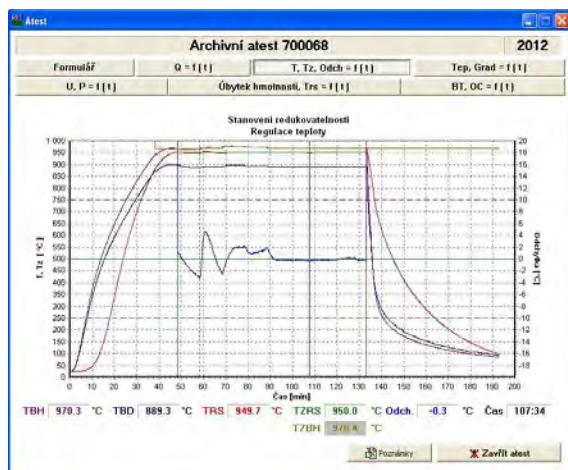
Dosažení poměru O/Fe = 0,9 znamená redukci vstupního oxidu Fe₂O₃ (poměr O/Fe = 1,5) o 40 % hmoty (1,5 – 0,9 = 0,6 a po jednoduchém přepočtu 0,6/1,5 · 100 = 40 %).

Ilustrativní záznam protokolů testu

Formulář		Q = f(t)	T, Tz, Odch = f(t)	Tep. Grad = f(t)	
U, P = f(t)		Úbytek hmotnosti, Trs = f(t)		DT, OC = f(t)	
Norma: ISO 4695 Kód vzorku: PLS Popis: pelety lebedvinské Žadatel: Zadáteř: 1					
Zadané hodnoty redukce					
Datum, čas měření	05.09.12 08:13				
Operator	Laborat 1				
Typ vzorku	Pelety				
Změna váhy (mg)	10.0125				
Kód retorty	Retorta 1				
Poznámka					
Doba vysušení (hod)	2,0				
Teplota vysušení (°C)	150				
Doba testu (min)	131,2				
Úbytek H ₂ (g)	4,185				
Úbytek CO (g)	1580,2				
Výsledky 4695					
w1 [%]	0,6	t30 [min]	75,5	q1 [-]	31,53
w2 [%]	60,0	t60 [min]	722,1	k1 [-]	34,702
m0 [g]	500,0	dR/dt [%/min]	0,74	p [mm]	15
m1 [g]	500,3				

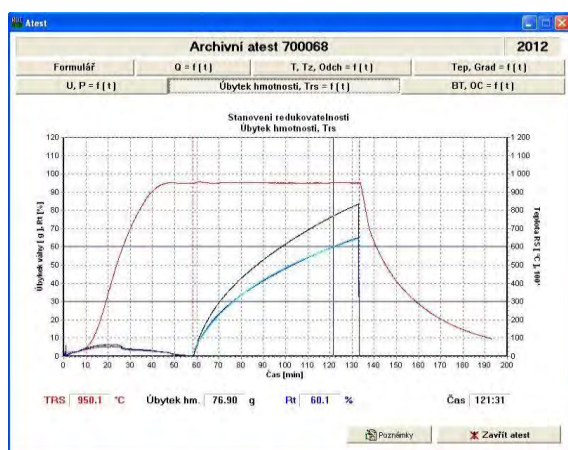
Obr. 2 Protokolární údaje, vstupní data celkové výsledky testu
Fig. 2 Measurement data, including test input and output data

Průběh regulace teploty v retortě uvedený na obr. 3 dokumentuje vysokou přesnost zařízení. V záznamu uvedený údaj *TRS* (teplota retorty střed) reprezentuje teplotu redukčního plynu proudícího středem retorty. Parametr *Odch* (odchylka) pak ukazuje na nepatrnou odchylku skutečné teploty od normou předepsané teploty (0,3 °C).



Obr. 3 Regulace teploty redukce
Fig. 3 Regulation of reduction temperature

Grafický záznam kinetických křivek, představující komplexní informaci o průběhu redukce přináší obr. 4. Černá křivka úbytku hmotnosti vzorku v gramech (v době od 60. minuty testu představuje odbouraný kyslík oxidů) je prvotní naměřenou informací. Modrozelená křivka R_t představuje z ní vypočtený stupeň redukce vzorku, definovaný jako procenta odbouraného kyslíku z celkového množství kyslíku ve vzorku před redukci.



Obr.4 Záznam průběhu křivek redukovatelnosti
Fig. 4 Record of evolution of reducibility curves

Zde je nutno upozornit, že při případném srovnávání úbytku hmotnosti vzorku a stupně redukce s hodnotami naměřenými v minulosti u obdobných surovin ve VÚHŽ Dobruška, pracovalo VÚHŽ obvykle dle vlastní modifikované normy (vyšší teplota redukce).

Výsledky u opakovaného testu s kontrolním vzorkem lebedinských pelet ukazují na minimální rozdíly a dokumentují vysokou reprodukovatelnost měření.

Možnosti provádění dalších testů (CSR/CRI, koksovatelnosti uhelných směsí, termoplastických vlastností železorudných surovin).

K okamžitému využití je v Laboratoru pro testování vysokoteplotních vlastností surovin k dispozici test redukovatelnosti dle ISO 4695:2007, test nízkoteplotní redukce a stanovení ukazatelů rozpadavosti statickými metodami (ISO 4696–1:2007 a 4696–2:2007) a také test relativní redukovatelnosti dle ISO 7215:2007.

Provedení nestandardních testů redukovatelnosti, mimo podmínky norem ISO, vyžaduje vždy určitou úpravu zařízení a je realizovatelné v delším časovém horizontu. V dalších letech je plánovaná i realizace jiných testů hutnických materiálů a paliv, především fyzikálních a metalurgických vlastností metalurgických koksů, testu koksovatelnosti uhelných směsí, či testu termoplastických vlastností železorudných surovin (ISO 7992).



Obr. 5 Zařízení pro fyzikální a metalurgické testování koku metodou Nippon Steel Corporation

Fig. 5 Apparatus for physical and metallurgical testing of coke by Nippon Steel Corporation method

Zařízení pro fyzikální a metalurgické testování koku umožňuje stanovit kritéria charakterizující reaktivitu koku (CRI) při teplotě 1100 °C v atmosféře CO_2 a současně i pevnosti koku (CSR) po reakci: $\text{C}_{\text{koku}} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$. Reaktivita koku charakterizuje rychlost vzniku redukčního plynu při reakci uhlíku koku s oxidem uhličitým. Test CSR/CRI firmy Nippon Steel Corporation je obecně rozšířená metoda měření této reaktivity, jejíž podstatou je zplyňování vzorku koku velikosti zrn 20 mm v proudu CO_2 . Ilustrativní fotografii testovacího zařízení, vyrobeného rovněž firmou DASFOS pro zahraničního zákazníka, přináší obr. 5.

Úbytek hmotnosti koku během testu CSR/CRI je základem pro výpočet Indexu reaktivity koku. Jeho hodnota by podle v současnosti převažujícího názoru, měla být při vysokopecní výrobě nízká. Obzvláště při vysokém podílu injektovaného prachového uhlí nebo aplikaci jiných náhradních paliv. Reaktivita koku je obecně ovlivněna kvalitou uhlí použitého pro výrobu koku, dobou koksování a zařízením koksárenské

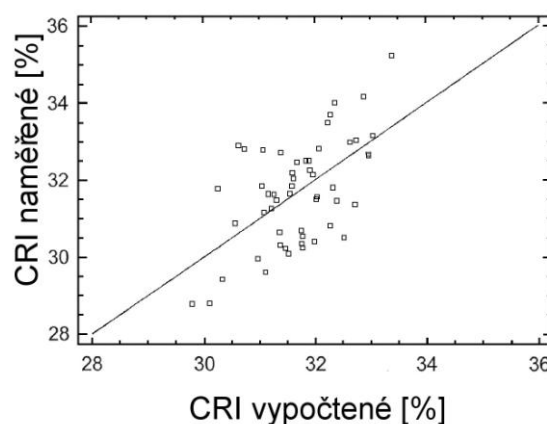


Obr. 6 Laboratoř koksovy v Polsku, kterou firma DASFOS vybavila jak zařízením pro testování koksovateľnosti (v pravé polovině snímku), tak testovacím zařízením CSR/CRI (vlevo)
Fig. 6 Laboratory of Polish coke plant equipped with apparatus for coke testing (on the right) and CSR/CRI testing (on the left) by DASFOS company

technologie. [7] Studie provedené spolu s Centrem ENET na kooperujícím institutu železářství RWTH Aachen ukázaly, že vysoký CRI všeobecně jde ruku v ruce s větší odolností vůči degradaci koksu ve spodní části vysoké pece, i když ne každý koks tento trend prokazuje [3, 8]. V poslední době je užití vysoce reaktivního koksu (výroba koksu s vysokou hodnotou CRI opačná ke konvenčnímu vyzkoušenému postupu) navrhováno jako jedna z dalších specifických cest ke snížení spotřeby uhlíku ve vysoké peci. Geneze myšlenky byla odvozena z Ristova diagramu [9] a pro praktické uplatnění je dlouhodobě rozpracovávána na Katedře metalurgie a později i Centru ENET ve spolupráci s EIHK RWTH Aachen [8] i s VDEH-Betriebsforschungsinstitut Düsseldorf [10].

Pro další rozvoj laboratoře Centra ENET výhledově zvažované testování koksovateľnosti uhelných směsí umožňuje na laboratorní úrovni simulovat koksovarný proces s užitím libovolné kombinace disponibilních druhů uhlí, tedy i uhelných směsí o velmi rozdílných vlastnostech a při vyhodnocování sledovat statistické korelace mezi složením (kvalitou) uhelné směsi a vyrobeným koksem. Bývalý Ústav železářství a koksářství VŠB-TUO řadu let rozvíjel v tomto směru spolupráci s Katedrou metalurgie a zlievarenství TU Košice [11, 12]. Také při spolupráci s pokusnou koksovarnou tehdejší Nové huti se ověřovaly s využitím programového produktu Statgraphic a později i neuronových sítí možné korelace, které se však většinou pohybovaly jen těsně nad hranicí statistické významnosti a vzhledem k nestabilitě dodávaného uhlí se v čase postupně měnily. Pro ilustraci problematiky lze uvést jeden z výsledků současných prací, které zkoumají, jak výsledný parametr CSR ovlivňují důležité parametry vstupního uhlí. V rámci diplomové práce na Katedře metalurgie a slévarenství [13] byly jako ovlivňující parametry kvality koksu použity parametry kvality uhlí představované obsahem popela (A^d),

podílem prchavé hořlaviny (V^{daf}) a macerálovým složením, charakterizovaným podílem inertinitu v uhelné hmotě.



Obr. 7 Grafická ilustrace výpovědní schopnosti modelu predikce CRI
Fig. 7 Graphic illustration of model for CRI prediction

Metoda vícenásobné lineární regrese mezi CRI a kvalitativními parametry uhelné směsi přinesla (obdobně jako řada předchozích prací provedených v minulosti na Ústavu železářství a koksářství VŠB-TU) statistický model, kde úroveň determinace stále ještě není zcela uspokojivá (obr. 7).

Rovnice modelu:

$$CRI = 25,5634 - 1,11408 \times \text{popel} + 0,391266 \times \text{prchavá hořlavina} + 0,153949 \times \text{inertinit}$$

$$CRI = 25,5634 - 1,11408 \cdot A + 0,391266 \cdot V + 0,153949 \cdot \text{inertinit}$$

Koeficient determinace = 34,0691 %

Z regresní rovnice vyplývá, že vyšší obsah popela v uhlí snižuje výslednou reaktivitu koksu, zatímco vyšší obsah prchavé hořlaviny a vyšší podíl inertinitu v uhlí výslednou reaktivitu zvyšují. V obecnějším pojetí tedy kvalitu koksu významně ovlivňují stupeň úpravy uhlí i stupeň prouhelnění a macerálové složení uhelné směsi. [14].

Závěr

Zařízení pro testování redukovatelnosti železorudných surovin Centra ENET na VŠB-TUO představuje v současnosti jediné svého druhu v České republice. Zařízení je koncipováno rovněž jako zařízení výzkumné a dle individuálních požadavků zájemců je schopno rychlé a nenáročné adaptace také pro nestandartní i experimentální podmínky (redukce pod zatížením, redukce za spoluúčasti vodíku, redukce za nestandartních či proměnlivých teplot). Instalované zařízení umožňuje také rychlé doplnění i pro testování kvality koksu zkouškou CRI/CSR, či pro koksování experimentálních uhelných směsí z důvodu hodnocení vhodnosti jednotlivých uhelných směsí nebo druhů uhlí ke koksování.

Hlavní a v současnosti perspektivní směr představuje nejen dobře propracované a ověřené testování redukovatelnosti, ale i navazující metalurgickou a provozní interpretaci výsledků měření. Tato interpretace je založena na modelové simulaci redukčních pochodů ve vysoké peci a umožňuje předvídat nejen rychlost a účinnost redukce, ale i očekávanou spotřebu uhlíku (koksu) při zpracování testované vsázky v konkrétní vysoké peci. O mimořádně významném vlivu takovéto informace pro řízení technologie ve vysoké peci, zejména pro správnou volbu množství a kvality vsázkových komponent, nemůže být nejmenšího sporu.

Poděkování

Článek byl vypracován v rámci projektu ENET – energetické jednotky pro využití netradičních zdrojů energie, reg. č. CZ 1.05/2.1.00/03.0069 podporovaného Operačním programem Výzkum a vývoj pro Inovace, financovaného ze strukturálních fondů EU a ze státního rozpočtu ČR.

Literatura

- [1] TŮMA, J., PROUZA, M., POKORNÝ, M. Control of blast furnace operation. *Hutnické aktuality*, 1986, č. 27, s. 50 - 57.
- [2] TŮMA, J., DRABINA, J., HONZA, O., STANĚK, V., MORAVEC, P. Using a Mathematical Model for Evaluating the Reducibility of Iron Bearing Raw Materials. *Hutnické listy*, 1988, č.43, s. 228-233.
- [3] BILÍK, J. Aktuální problémy užití uhlí v metalurgii železa. *Monografie*. VŠB – TU Ostrava, 2002, 120 s. ISBN 80–248–0179–5.
- [4] Firemní materiály DASFOS s.r.o.
- [5] BILÍK, J. Analytical models of blast furnace operation in current metallurgical industry, *Hutnické listy*, 1999, roč. 54, č. 13-16.
- [6] PUSTĚJOVSKÁ, P., JURSOVÁ, S. Process Engineering in Iron Production, Chemical and Process Engineering, 2013, roč. 34, č. 1 (v tisku).
- [7] KRET, J., HONZA, O. hodnocení jakostních parametrů vysokopecní vsázky. *Hutnické listy*, 1995, č.7-8, s. 18-23. ISSN 0018-8069.
- [8] BABICH, A., SENK, D. GUDENAU, H. W., MAVROMMATIS, K. TH. *Ironmaking*, 2008, 1st edition, Wissenschaftsverlag Mainz, Aachen, s. 181 - 200.
- [9] SCHMÖLE, P., LÜNGEN, H. B. *La Revue de Metallurgie-CIT*, (2005), Mars, pp. 171-182.
- [10] HAUCK, T. at al. Neue Wege für die verbesserte Prozessanführung am Hochofen. *BFI Kolloquium*, 2008, Düsseldorf.
- [11] MIHOK, L., BARICOVÁ, D. *Modern operating and verification methods in ironmaking and steelmaking metallurgy*. Elfa, Košice, 2008, 137 p. ISBN 978–80–8086–085–1.
- [12] FINDORÁK, R., FRÖHLICHOVÁ, M., LEGEMZA, J. Increase of iron content in current sinter. 10th International. *In Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2010*. JUN 20-26, 2010, Albena, BULGARIA, pp. 625-628.
- [13] RADOŠOVSKÁ, M. Vliv skladby uhelné vsázky na kvalitu vysokopecního koksu. *Diplomová práce*, 2012, VŠB – Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství. Katedra metalurgie a slévárenství, 95 s.
- [14] PUSTĚJOVSKÁ, P., BROŽOVÁ, S., JURSOVÁ, S. Environmental benefits of coke consumption decrease. In *METAL 2010*, 18.-20.5.2010 Rožnov pod Radhoštěm.

Investice firmy Timken v americkém státě Ohio

Timken brings on line investments at its Ohio steel production sites. Metallurgical Plant and Technology 2013, č. 3, s. 38
Steelmaker gets in line, and becomes a forger. Forging, May, June 2013, s. 16-17

Firma Timken instalovala několik nových zařízení ve svých závodech v Ohiu. Prvou investicí byla instalace lisu 30 MN pro volné kování v huti Faircrest v Cantonu. Tento lis má však méně běžné poslání. Je instalován na válcovně tyčí a slouží k předkování výchozích polotovarů, kterými jsou ingoty o průměru 710 mm a délce 2130 mm. Překovávají se na průměr 560 mm a následně se válcují obvyklým způsobem. Díky procesu kování-válcování mají vyrobené tyče lépe protvářený střed než tyče vyráběné pouhým válcováním a dosahují se příznivější výsledky při ultrazvukové kontrole hlavně u tyčí velkých průměrů. Největší tyče vyráběné tímto postupem mají průměr 406 mm. Proces umožňuje rozšířit sortiment zpracovávaných materiálů o další jakosti. Jakmile bude dokončeno plynulé odlévání velkých průřezů, budou se překovávat i velké kontislitky.

Lis dodala firma Mitssubishi Nagasaki Machinery Mfg. Co. Ltd. Investiční náklady na tento lis činily 35 mil. USD. Očekává se, že se investice splatí za dva roky.

V této huti se také dokončuje druhá pánvová pec, která bude uvedena do provozu v létě 2013. Dále se zde staví vertikální zařízení pro odlévání tyčí velkého průměru, které má označení „Jumbo“. Mělo by začít pracovat v druhé polovině roku 2014.

Method for Measurement of Chemical Micro-Heterogeneity of Carbon in Continuously Cast Blocks

Metoda měření chemické mikroheterogenity uhlíku v plynule litéch ocelových blocích

prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.¹, doc. Ing. Antonín Rek, CSc.², prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.³, prof. Ing. Věra Dobrovská, CSc.³, prof. Ing. František Kavička, CSc.¹, Ing. Bohumil Sekanina, CSc.¹

¹ VUT Brno, FSI, ÚMVI, Technická 2, CZ 616 16 Brno, Czech Republic

² Ústav přístrojové techniky AV ČR, v.v.i., Královopolská 147, 612 64 Brno, Czech Republic

³ VŠB–TU Ostrava, FMFI, Tř. 17. listopadu, CZ 700 32 Ostrava–Poruba, Czech Republic

The paper deals with the method of quantitative wave dispersive X-ray spectral micro-analysis used for measurement of the mass concentration of carbon in the continuously cast steel block. The main conditions for preparation of metallographic sections from the samples taken from continuously cast blocks are described, if the samples are designated for determination of the carbon concentration by the above mentioned method. These conditions must be unconditionally adhered to in order to ensure a reproducibility of the measurements of the mass concentrations of carbon. A limit of detectability of carbon and of errors of the measurement of carbon at the measurement on the limit of detectability at the measurement of its mass concentration on the spectral line C K α with use of the standard Fe₃C is given. The proposed method of measurement of the carbon concentration was applied for simultaneous determination of the distribution of mass concentration of carbon, manganese, silicon and phosphorus in nine samples taken from the continuously cast blocks made of unalloyed steel. Concentrations of these four elements were in individual samples measured in the segment with the length of approx. 1 mm at 100 points with the use of an analytical complex JEOL JXA-8600/KEVEX DELTA V-Sesame and wave dispersion analysis (VDA). Mathematical-statistical processing of the results of measurement showed that the carbon concentration can be determined in a reproducible manner and that it is possible at the same time to explain its relationship with the distribution of simultaneously analysed elements - manganese, silicon and phosphorus in the structure of the continuously cast steel block.

Key words: steel block, wave dispersive X-ray, spectral micro-analysis, effective partition coefficients, heterogeneity index, mass concentration C, Mn, Si a P

Príspevok pojednáva o metodě kvantitativní vlnově disperzní rentgenové spektrální mikroanalýzy použité k měření hmotnostní koncentrace uhlíku v plynule odlitém ocelovém bloku. Jsou uvedeny hlavní podmínky přípravy metalografických výbrusů ze vzorků odebraných z plynule odlitých bloků, jsou-li vzorky určeny ke stanovení koncentrace uhlíku uvedenou metodou. Tyto podmínky je nutno bezpodmínečně dodržet, má-li být zajištěna reprodukovatelnost měření hmotnostní koncentrace uhlíku. Je uvedena mez detekovatelnosti uhlíku a chyb měření na mezi detekovatelnosti při měření jeho hmotnostní koncentrace na spektrální čáře C K α s použitím standardu Fe₃C. Navržená metoda byla aplikována k současnému stanovení rozložení hmotnostní koncentrace uhlíku, manganu, křemíku a fosforu v devíti vzorcích odebraných z plynule odlitého bloku z nelegované oceli. Koncentrace uvedených čtyř prvků byla na jednotlivých vzorcích změřena v úseku o délce cca 1 mm ve 100 bodech s použitím analytického komplexu JEOL JXA-8600/KEVEX DELTA V–Sesame a vlnově disperzní analýzy (VDA). Matematicko-statistické zpracování výsledků měření prokázalo, že koncentraci uhlíku je možno stanovit reprodukovatelným způsobem a zároveň objasnit jeho vztah k rozložení současně analyzovaných prvků (manganu, křemíku a fosforu) ve struktuře plynule odlitého ocelového bloku.

Klíčová slova: ocelový blok, vlnově disperzní rtg, spektrální mikroanalýza, efektivní rozdělovací koeficient, index heterogenity, hmotnostní koncentrace C, Mn, Si a P

The quantitative point X-ray spectral analysis of elements belonging into the second period of the Mendeleyev periodical system and denoted as *light elements*, is still very difficult. The *light elements* comprise the elements from the atomic number 4 (beryllium) to the atomic number 9 (fluorine). The difficulty of analysis is caused by the fact that their

X-ray radiation has a wide wavelength, low energy and the X-ray intensity excited by an impact of the electron beam on the analysed surface of the sample is also low, which requires longer exposure times. It is also necessary to use for the wavelength dispersive X-ray analysis of *light elements* special organic crystals with sufficiently wide distance between the planes. Carbon

with atomic number 6 is located approximately in the middle of the said *light elements* and contamination of the surface areas of the places of the electron beam incident onto the surface of the analysed sample contributes to considerable disadvantage of the micro-analysis, since fumes containing carbon are formed as a result of interaction of the beam with the residual vacuum. These contaminating fumes increase the measured intensity of carbon, which means duration of measurement of carbon, i.e. dwell of the electron beam at the same spot of the sample surface is time limited. The quantitative X-ray micro-analysis of carbon requires also the use of suitable standard or standards. The standard of the cementite Fe_3C , or samples of steels with graded carbon contents proved successful at determination of the calibration curve of carbon in steels.

The actual measurement of the carbon content in the samples of steel requires extremely careful preparation of metallographic specimens, preferably finish polished with use of diamond pastes. At the X-ray analysis it is necessary to observe strictly the orientation of the analysed surface in the direction perpendicular to the incident electron beam. Detailed information is contained for example in the works [1, 2 and 3].

1. Conditions of Samples Preparation and Procedure of Measurement

The samples were taken from continuously cast block (with dimensions 300x350 mm) marked as A with the following chemical composition in wt. %: 0.806 C, 0.64 Mn, 0.20 Si, 0.011 P, 0.009 S, 0.06 Cu, 0.05 Cr and 0.04 Ni. The samples with basic dimensions of approx. 17x17x22 mm were taken from the cross-section of the block and individual samples were marked according to the diagram in Figure 1. The samples marked as 11, 13, 31 and 33 were located in the corners of the block, the samples marked 12, 21, 32 and 23 were taken from the surface of the block in the middle of the relevant length, and the sample marked as 22 was taken directly from the central area of the block cross-section. Metallographic polished sections were prepared on the surfaces perpendicular to the direction of the block movement. Metallographic sections were prepared by wet grinding with use of metallographic papers and by finish polishing with use of the diamond paste with grain size $\leq 1 \mu\text{m}$. Thus prepared metallographic section was finely etched with use of a 2% nital in order to make visible the microstructure, and approximately in the centre of the sample an area suitable for analysis was selected and marked with a circle. Then the direction of micro-analysis was in this area marked on the light microscope NEOPHOT II by micro-indents made with use of the micro-hardometer. The samples were then re-polished again by a diamond paste in order to remove the layers etched by nital and they were immediately inserted into the chamber of the micro-analyser.

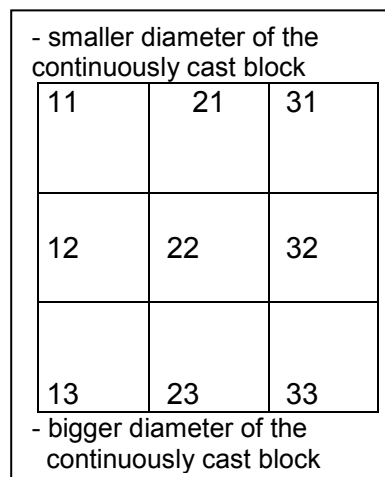


Fig. 1 Diagram of taking of the samples from the block
Obr. 1 Schéma odebrání vzorků z bloku

1.1 Measurement of concentration of elements

The actual measurement used the micro-analytical complex JEOL JXA-8600/KEVEX/Delta V-Sesame, which had four wavelength spectrometers, the analytical crystals of which were used for the measurement of carbon (crystal of *lead stearate*), manganese (crystal of *LiF*), silicon and phosphorus (crystals of *PET*). The working conditions at the wave dispersive X-ray analyses were identical for all the samples and they were as follows: accelerating voltage of the primary electron beam $U = 15 \text{ kV}$, current of the primary electron beam $i = 10 \text{ nA}$, duration of one measurement (exposure) $t = 50 \text{ s}$. Special user program was applied for a segmental micro-analyser *Brno Linescan* made by the company *SAM_X*, developed some time ago for the VTÚO Brno as customised device according to the defined specification.

The concentration measurement was performed on each of the set of nine samples always on 100 points lying on the line segment with a length of $990 \mu\text{m}$ with the gradation of the measured points after $10 \mu\text{m}$. Each measured data set thus contains one hundred of the measured point concentrations of carbon, manganese, silicon and phosphorus. The first measured point of the concentration set was always oriented towards the side adjacent to the central axis of the block, and the last hundredth point of the concentration set point was on the side distant from the centre-line of the block.

The manner of evaluation of concentrations of manganese, silicon and phosphorus was quantitative with use of the standards of pure elements for manganese and silicon, and with application of the standard Cu_3P for phosphorus. The background (i.e. the intensity of spectral line of pure element) was measured for Mn, Si and P on the standard of spectrally pure iron. For correction of the measured intensities of these three elements the ZAF correction factors were applied, which were calculated with use of the program *Magic* of the company *Kevex* for determination of chemical

composition of the block. The quantitative evaluation of micro-analysis of carbon was carried out with use of two methods. At use of the first method (1), the carbon content was calculated by method of differential (suspended) concentration developed at the VTÚO in Brno, it means with use of the *standard of graphite*, correction coefficient $k = 2.4963$ obtained from the measurements on the *standard Fe_3C* and from the combined measurements of *carbon graphite/standard Fe_3C* followed by a suspension to the value measured on the standard of the ÚFM AV Brno containing 0.88 wt.% C. At use of the second method (2), the carbon content was calculated with use of the calibration curve obtained from the measurements on the standards of ÚFM AV Brno containing 0.06 and 0.88 wt.% C. Evaluation of the measured X-ray radiation intensities $K\alpha$ of carbon by the first (1) and the second (2) method corresponded with the average deviation of 0.064 wt.% C.

1.2 Detectability limit and measurement errors

Limit of detectability of an element is usually defined as element concentration, which is measured with the relative standard error of approx. 50 % [1-3]. The limit of detectability of carbon in pure iron is calculated from the measured intensities of X-ray radiation using the following relation

$$C_{Fe(min)}^C = \frac{2\sqrt{I_{BC}}}{(I_{P-ST} - I_{B-ST})\sqrt{t}} C_C \quad (1)$$

where $C_{Fe(min)}^C$ is the smallest detectable concentration of carbon determined with a relative standard error of approx. 50%, I_{BC} is intensity of noise of the spectral line of carbon measured on pure iron at the time t , $(I_{P-ST} - I_{B-ST})$ is pure intensity of spectral line of carbon measured on the standard used for carbon at the time t , and C_C is concentration of carbon on the standard. With use of control determination of the limit of detectability of carbon the value $C_{Fe(min)}^C = 0.0581$ wt.% C [2] was measured for pure iron under the given conditions of micro-analysis for the exposure of 50 s. This minimal value of carbon concentration

(*detectability limit*) is in the envisaged point measured with the relative standard error of approx. 50% of the determined concentration, which corresponds in the absolute value to the content of 0.0291 wt.% C [2]. With the increasing concentration of carbon in steel the relative standard error decreases approximately according to a hyperbole and it approaches the relative standard error of measurement of carbon concentration on the standard Fe_3C , which is for normal measurements approx. ≈ 7.6 %.

It is possible to estimate in a qualified manner the relative standard error of the measured carbon concentration C_{meas} in wt.% using the relation

$$\delta_{rel} \approx \sqrt{\left(\frac{C_{Fe(min)}^C}{2C_{meas}}\right)^2 + \delta_{rel}^{Fe_3C}} \quad (2)$$

It follows from this equation that measurement of the average concentration of carbon in the block containing 0.806 wt.% C is accompanied by a relative standard error of $\approx 0.084\%$, i.e. by the absolute error of 0.068 wt.% C. Assuming variations in the content of carbon in the measured continuously cast block in the range of approx. 0.5 to 1.5 wt.% (see for example Figure 2), the relative standard error of measurement δ_{rel} is in the interval of approximately 0.096 to 0.078%. The relevant mean absolute errors of measurement are then approximately 0.048 wt.% C to 0.118 wt.% C for the measured contents of 0.5 and 1.5 wt.% C.

2. Results of Measurements

Detailed measurements of chemical micro-heterogeneity of carbon, manganese, silicon and phosphorus are presented in the research reports [4] and [5]. In this work we give only a brief summary related to the block with the chemical composition determined by melt analysis in wt.% of the measured elements 0.806 C, 0.64 Mn, 0.20 Si and 0.011 P. Example of basic measurement of concentration distribution of the four elements C, Mn, Si and P in the sample marked as 12 in the continuously cast block A is shown in Figure 2.

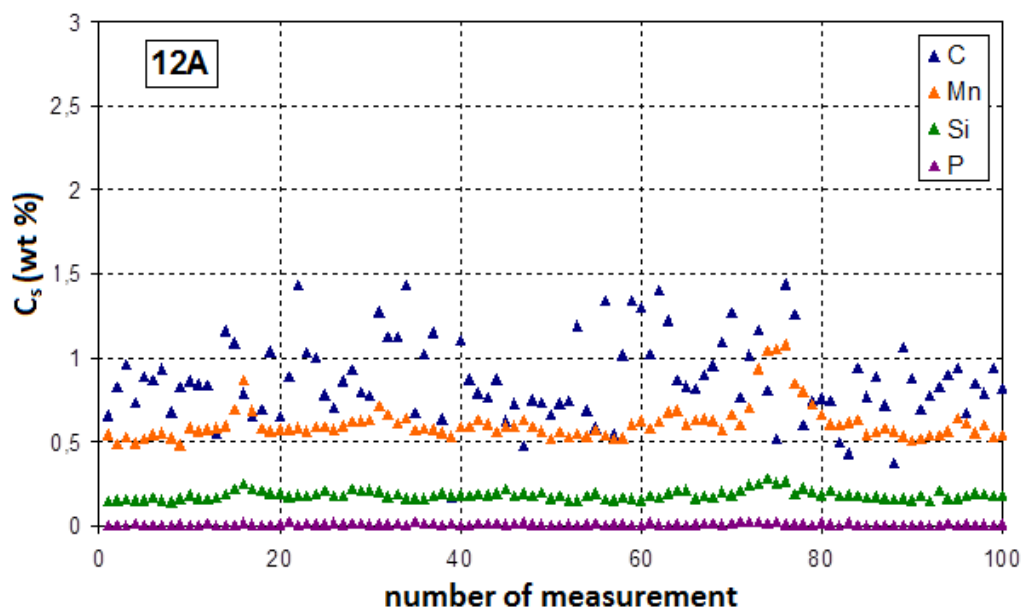


Fig. 2 Measured values of concentrations of selected elements in the sample 12 taken from the block A. Length of the measured section - 990 μm , distance between the points - 10 μm . Concentration of elements increases in the order P, Si, Mn and C.

Obr. 2 Změřené hodnoty koncentrací vybraných prvků na vzorku 12 bloku A. Délka měřeného úseku 990 μm , vzdálenost mezi body 10 μm . Koncentrace prvků roste v pořadí P, Si, Mn a C.

It follows from the results of measurements shown in Fig. 2 that the distribution of carbon in the continuously cast block has comparatively high micro-heterogeneity what concerns the distribution of Mn, Si and P. Similar distribution of elements was measured also in the remaining eight samples distributed over the cross-section of the block according to the diagram on Fig. 1. The basic measured distribution of the concentrations of elements in a set of nine samples was further processed according to the original model [6] in such a manner, that the measured concentrations were first subjected to a mathematical-statistical processing to characterise the arithmetic means of the measured concentrations of elements in the selected section C_{av} , their standard deviation σ_C , and also the minimum and maximum concentrations of the measured elements - C_{min} and C_{max} , heterogeneity indexes defined by the relationship $I_H = \sigma_C/C_{av}$ and segregation indexes defined by the $I_S = C_{max}/C_{av}$. After that the measured concentrations of elements were sorted in an ascending order according to the Gungor's method [7] and they were used for determination of the effective partition coefficients k_{ef} of all four measured elements. The used model together

with its application for the determination of partition coefficients is described in detail in the work [6].

Example of distribution curves of the measured concentrations of carbon, manganese, silicon and phosphorus in the block A in the samples 12 and 13 ordered by the Gungor's method is shown in Fig. 3. It follows from the graphic representation that the distribution of element concentrations in dependence on the solid fraction g_s (each value of which corresponds to one measured point in the structure) shows the distribution of the relevant measured element in the *dendrite*. Positions of concentrations of the measured elements for $g_s \rightarrow 0$ correspond to the *axes of dendrites*, while positions for $g_s \rightarrow 1$ correspond to concentrations between *dendrites* during the last stage of solidification.

Example of evolution of the calculated effective partition coefficients of carbon, manganese, silicon and phosphorus from the distribution curves in Fig. 3 from the work [6] is shown in Fig 4.

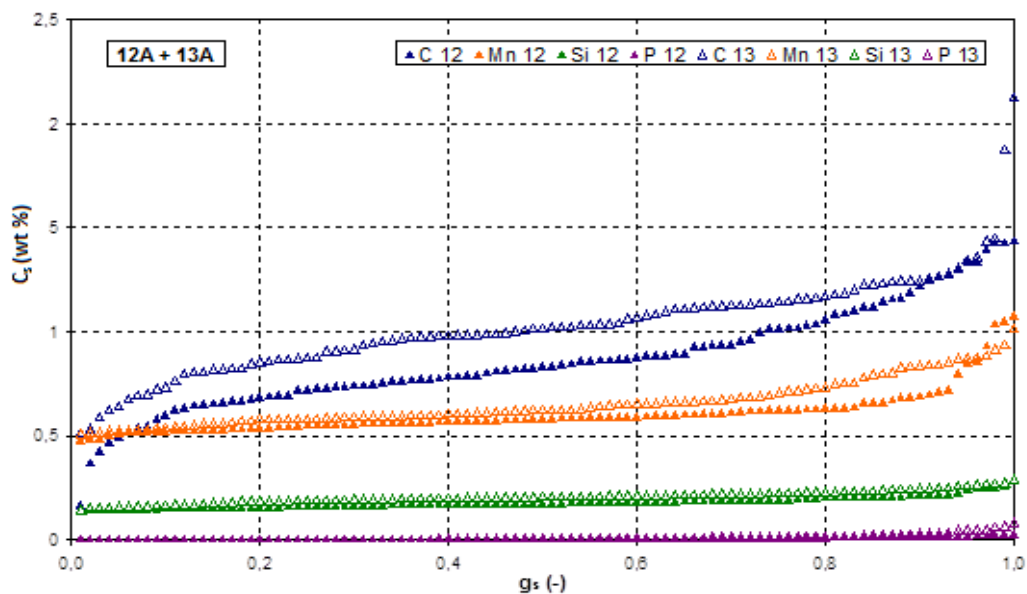


Fig. 3 Distribution curves of dendritic segregation for the samples 12A and 13A plotted from the experimentally measured concentration sets of the relevant samples. Mean values of the ordered concentration of elements increase (for $g_s \approx 0.5$) in the order P, Si, Mn and C

Obr. 3 Distribuční křivky dendritické segregace (odmíšení) pro vzorky 12A a 13A sestavené z experimentálně změřených koncentračních souborů příslušných vzorků. Střední hodnoty seřazených koncentrací prvků rostou (pro $g_s \approx 0,5$) v pořadí P, Si, Mn a C

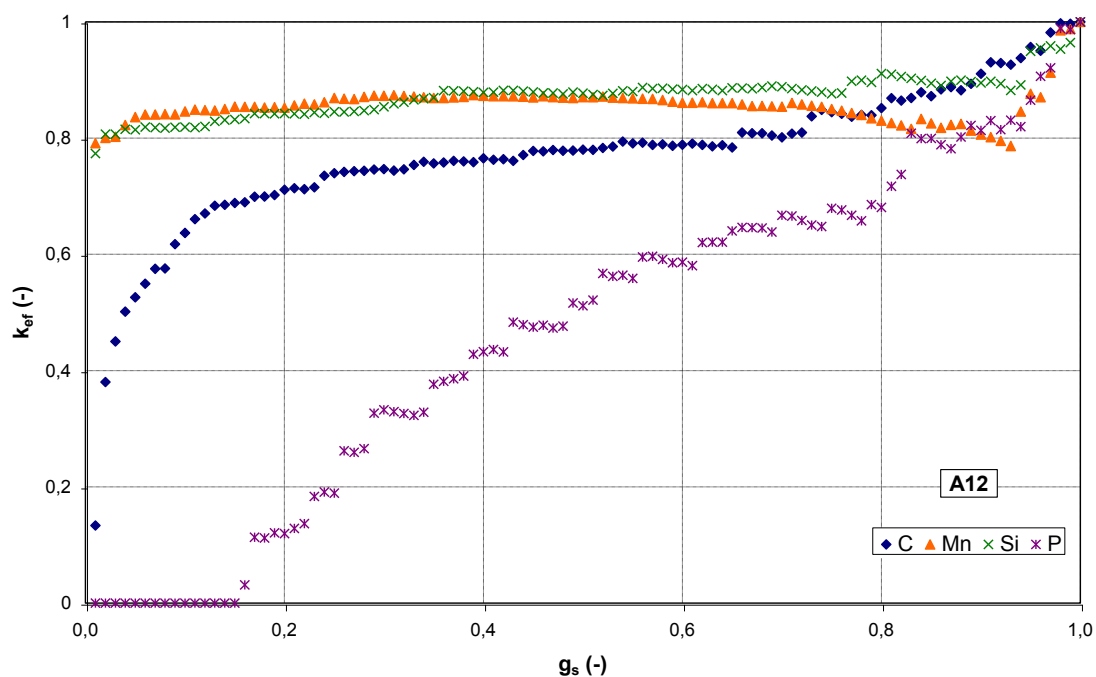


Fig. 4 Evolution of effective partition coefficients of phosphorus, carbon, manganese and silicon in the sample 12 in the block A calculated from the measured concentration sets

Obr. 4 Průběh efektivních rozdělovacích koeficientů fosforu, uhlíku, manganu a křemíku ve vzorku 12 v bloku A vypočtených ze změřených koncentračních souborů

Tab. 1 Basic statistical parameters of the measured concentrations of elements in the samples taken from the block A for n = 100 measured points

Tab. 1 Základní statistické parametry změřených koncentrací prvků ve vzorcích bloku A pro n = 100 měřených bodů

Sample	Parameter	Element [wt.%]				
		<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>
11	C_{av}	0.9508	0.6122	0.1887	0.0101	98.2382
	σ_C	0.3091	0.0625	0.0208	0.0071	0.3203
	C_{min}	0.2847	0.4926	0.1397	0.0000	97.1792
	C_{max}	2.0543	0.7688	0.2521	0.0289	98.9657
12	C_{av}	0.8704	0.6098	0.1839	0.0082	98.3278
	σ_C	0.2610	0.1084	0.0271	0.0069	0.3100
	C_{min}	0.1162	0.4824	0.1423	0.0000	97.1733
	C_{max}	1.4800	1.0764	0.2836	0.0268	99.1551
13	C_{av}	1.0370	0.6603	0.2103	0.0126	98.0798
	σ_C	0.2453	0.1089	0.0293	0.0159	0.2929
	C_{min}	0.5042	0.5113	0.1432	0.0000	97.0210
	C_{max}	2.1704	1.0169	0.2944	0.0853	98.7417
21	C_{av}	0.8944	0.6514	0.2020	0.0133	98.2389
	σ_C	0.2378	0.0801	0.0269	0.0087	0.2798
	C_{min}	0.0544	0.5161	0.1390	0.0000	97.5568
	C_{max}	1.3782	0.8891	0.3021	0.0425	99.1923
22	C_{av}	0.9228	0.6635	0.2236	0.0080	98.1821
	σ_C	0.2351	0.1079	0.0298	0.0078	0.2948
	C_{min}	0.3888	0.5084	0.1673	0.0000	97.3527
	C_{max}	1.5869	1.0138	0.2936	0.0347	98.8959
23	C_{av}	0.9339	0.6526	0.2027	0.0148	98.1960
	σ_C	0.2024	0.0949	0.0263	0.0086	0.2619
	C_{min}	0.1633	0.4791	0.1543	0.0000	97.2631
	C_{max}	1.4471	1.0169	0.2575	0.0380	99.1296
31	C_{av}	0.9014	0.6280	0.2248	0.0121	98.2336
	σ_C	0.2310	0.0884	0.0322	0.0109	0.2803
	C_{min}	0.1003	0.4985	0.1473	0.0000	97.5061
	C_{max}	1.4787	0.9231	0.3022	0.0643	99.0411
32	C_{av}	0.8085	0.6293	0.1992	0.0083	98.3547
	σ_C	0.2501	0.0685	0.0226	0.0069	0.2859
	C_{min}	0.1322	0.4365	0.1534	0.0000	97.2602
	C_{max}	1.8110	0.8239	0.2592	0.0296	99.1574
33	C_{av}	0.8587	0.6518	0.2133	0.0125	98.2638
	σ_C	0.2334	0.1012	0.0302	0.0128	0.2692
	C_{min}	0.2321	0.4802	0.1463	0.0000	97.6122
	C_{max}	1.3893	0.9532	0.2911	0.0861	99.0166
$x_{\Sigma} = \sum_{i=1}^{i=33} \frac{x_i}{9}$	$C_{av\Sigma}$	0.909	0.640	0.205	0.0111	—
	σ_C	±0.064	±0.020	±0.014	±0.0025	—
Melt analysis		0.806	0.64	0.20	0.011	—

Note: The mean values of *Fe* concentrations given in the last column were obtained by completing the sum to 100% (the value comprises also admixtures); carbon content is an average of $C = (C_{(1)} + C_{(2)})/2$ – see section 2.1

It is evident from the graphic representation of effective partition coefficients in Fig. 4, that for carbon and particularly for phosphorus it is possible to expect substantial differences in determination of the values k_{ef}^C and k_{ef}^P . It may be expected that the axes of dendrites, solidifying as the first ones, will have a very low concentration of carbon and practically zero concentration of phosphorus. What concerns manganese and silicon, the differences in the determined values of

the partition coefficients k_{ef}^{Mn} and k_{ef}^{Si} are small. It can be, however, expected that the highest concentrations of all elements will be located between dendrites during the final stage of solidification of an inter-dendritic melt.

Table 1 presents an example of basic statistical evaluation of the set of all nine samples taken from the block A. It is evident from the results in the table that the average carbon content determined in the set of nine

samples by wavelength dispersive X-ray spectral micro-analysis corresponds very well (satisfactorily) with the value of its content determined by the melt analysis of the block A. The difference makes 0.909 to $0.806 = 0.103$ wt.% C. The standard deviation of the average values from the nine samples with the value of $\sigma_C = \pm 0.064$ wt.% C (Table 1) also agrees satisfactorily with the mean absolute error of the measured concentrations of carbon - 0.068 wt.% C. This was determined from a qualified estimate of the relative

mean error, which corresponds to the concentration of 0.806 wt.% C according to the sample of the melt (see section 2.2). Analogous conclusion can be made also for the measured results of the analysis of the remaining elements - Mn, Si and P, for which the results determined by an micro-analysis on the set of nine samples is also consistent with the results of the melt analysis (Table 1).

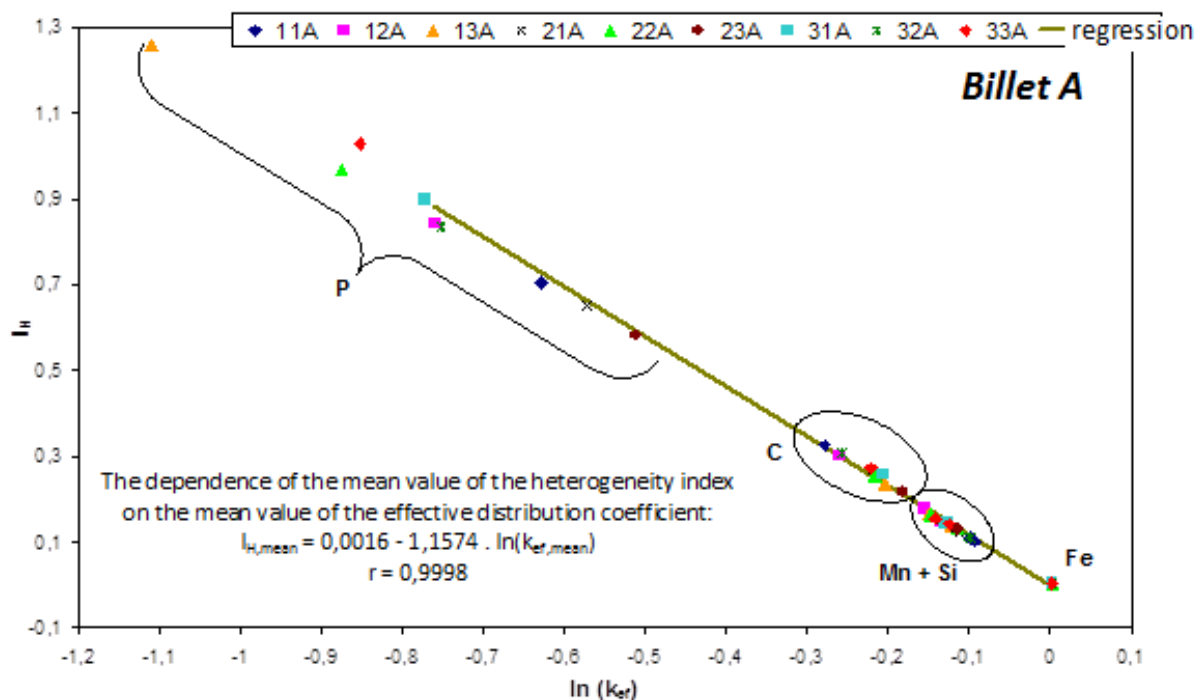


Fig. 5 Dependence of the heterogeneity index on the effective partition coefficient in the samples taken from the block A
Obr. 5 Závislost indexu heterogenity na efektivním rozdělovacím koeficientu u vzorků bloku A

The basic mathematical-statistical evaluation of the measured concentration data, which indicate the concentration of all four measured elements and iron at each measured point, can be also examined by pair correlations of relations between these elements. It was found by data processing [5] that in respect to iron the correlation coefficient of the elements C, Mn, Si and P is negative, which suggests that these elements segregate to the melt. The coefficient of correlation between the carbon and iron $k_{(Fe-C)} = -(0.916 \pm 0.033)$, as well as that between the silicon and manganese $k_{(Mn-Si)} = (0.650 \pm 0.092)$ and between the phosphorus and manganese $k_{(Mn-P)} = (0.303 \pm 0.144)$, and between the silicon and phosphorus $k_{(Si-P)} = (0.218 \pm 0.139)$ is strongly statistically significant, and the positive correlation between the manganese and carbon is also important.

The relationship between the effective partition coefficient of the measured elements and their chemical micro-heterogeneity index is shown in the graphical representation in Fig. 5. We can see that in the semi-

logarithmic representation the measured points lie on a straight line $I_H = 0.0016 + 1.1574 \cdot \ln(k_{ef,mean})$, which corresponds with the high value of the correlation coefficient $r = 0.9998$. It follows from the relation that the chemical micro-heterogeneity of elements increases in the order of the elements Si, Mn, C, and P. Phosphorus has in the block A the highest chemical micro-heterogeneity. Closer analysis revealed that the highest heterogeneity of phosphorus is in the central part, i.e. in the axis of the continuously cast block.

Conclusions

The previous text demonstrates the conditions and possibilities of use of method of wave dispersive X-ray micro-analysis of carbon in continuously cast block with dimensions 300×350 mm. It is shown that this method of analysis, which is experimentally comparatively highly demanding, makes it possible to obtain very valuable comprehensive information on the distribution of carbon and other elements, in this case of

manganese, silicon and phosphorus in the structure of continuously cast steel.

The average and maximal values of all four measured elements - carbon, manganese, silicon and phosphorus are arranged in Table 1. It follows from Table 1, that for example the content of carbon on the larger radius of the block reaches even 2.17 wt.% (sample A13) and on the smaller radius of the continuously cast block the highest measured carbon content was 1.48 wt.% (sample A12).

The contents of manganese and silicon are in the blocks distributed more evenly. The average chemical heterogeneity of manganese is in wt.% 0.4530 with the standard deviation of 0.0917. The average silicon heterogeneity in wt.% is 0.1346 with the standard deviation of 0.0221. Phosphorus is distributed in the blocks very unevenly, its average concentration in nine samples is in wt.% 0.0485 with the standard deviation of 0.0225.

Acknowledgments

This work was prepared thanks to the support of the Grant agency of Czech Republic, reg. No. GAP 107/11/1566

Literature

[1] REK, A. *Rentgenová spektrální mikroanalýza a možnosti její aplikace v mezích oblastech fyzikální metalurgie*. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechnická, [X-ray spectral micro-analysis and possibilities of its application in marginal areas of physical metallurgy, Dissertation thesis, Technical University in Brno] Brno 1980.

[2] STRÁNSKÝ, K., REK, A. *Detekovatelnost metody prvkové RTG. spektrální mikroanalýzy u slitin na bázi křemíku, železa, stříbra a zlata* [Detectability of the method of elemental X-ray spectral analysis in alloys based on silicon, iron, silver and gold]. *Jemná mechanika a optika* 1994, Nos. 3-4, p. 92-96.

[3] REK, A., STRÁNSKÝ, K. *The Contribution to the Analysis Carbon and Nitrogen in Steel Joint Weldments by Means of WD X-Ray Microanalysis. Invited Lecture*. In Proceedings EMAS 2000, 4th EMAS Regional Workshop on Electron Probe Microanalysis Today, Practical Aspects, 17-20 May. Zámecký hotel Třešť, CZ, Czech Technical University in Prague, Faculty of Mechanical Engineering, May 2000, p. 157-163 (ISBN 80-01-02176-9).

[4] REK, A., STRÁNSKÝ, K. *Mikroanalýza uhlíku, manganu, křemíku a fosforu za účelem stanovení jejich heterogenity v kontinuálně litém ocelovém bloku*. Výzkumná zpráva č. 78/1-1162/2002-6619 (611-04-02). Vojenský technický ústav ochrany, [Micro-analysis of carbon, manganese, silicon and phosphorus for determination of their heterogeneity in a steel block, Military Technical Institute of Protection] Brno 2002, 40 pp.

[5] DOBROVSKÁ, J., DOBROVSKÁ, V., REK, A., STRÁNSKÝ, K. *Chemická heterogenita uhlíku, manganu, křemíku a fosforu v plynule litých blocích*. Výzkumná zpráva [Chemical heterogeneity of carbon, manganese, silicon and phosphorus in continuously cast blocks, Research Report]. VŠB-TU, FMFI, Ostrava 2003.

[6] DOBROVSKÁ, J. *Chemická heterogenita kovových slitin* [Chemical heterogeneity of metallic alloys]. MONTANEX a. s., Ostrava 2005, 124 pp. ISBN 80-7225-182-1.

[7] GUNGOR, M.N. A Statistically Significant Experimental Technique for Investigating Microsegregation in Cast Alloys. *Metalurgical Transactions A*, Vol. 20A, 1989, pp. 2529-2533.

Výrobu polotovarů na míru přebírá Čína

<http://www.steel-grips.com/index.php/en/articles/46-pr/123-sale-of-thyssenkrupp-tailored-blanks-to-wuhan-iron-and-steel-corporation-wisco-completed.html>

Polotovary na míru (tailored blanks) se vyrábějí z plechů válcovaných za studena tak, že se k sobě laserem svaří dva nebo více plechů různé tloušťky z různých značek oceli. Například je běžné lisovat podlahu automobilu z polotovaru svařeného ze čtyř plechů, přičemž část odpovídající předku automobilu je nejtlustší a opačná část je nejtenčí. Laserový svar se používá proto, že při něm dochází k natavení oceli jen v minimální oblasti a nevzniká tepelně ovlivněná zóna, která by při následném lisování praskala. Hlavním světovým výrobcem polotovarů na míru je firma ThyssenKrupp Tailored Blanks, jejíž vedení sídlí v Duisburgu. Výroba těchto polotovarů u této firmy začala v r. 1985 a dnes pokračuje celkem v 16 závodech v Německu, Itálii, Švédsku, Turecku, Mexiku a Číně. Firma má roční obrát 740 mil. € a pokrývá 40 % světového trhu. Firmu ThyssenKrupp Tailored Blanks zakoupila čínská společnost Wuhan Iron and Steel Corporation (WISCO). Výroba a pracovní místa nejsou prodejem ohrožena.

L J

strojírenské dohotovení hutních výrobků

Temporary Repairs of Combat Vehicle Armours

Dočasné opravy pancířů bojových vozidel

prof. Ing. Vojtěch Hrubý, CSc.¹, Ing. Tomáš Binar, Ph.D.², Ing. Oldřich Těšík, CSc.³, Ing. Milan Lauber²

¹ University of Defence, Department of Mechanical Engineering, Kounicova 65, 662 10 Brno, Czech republic

² University of Defence, Department of Logistics, Kounicova 65, 662 10 Brno, Czech republic

³ SVOS spol. s r. o., Choceňská 877, 535 01 Přelouč, Czech Republic

The paper is concerned with temporary repairs of combat vehicles. Repairs of armour combat damages rank among serious problems. The main goal of temporary repairs of armour is to restore water-, dust- and gas-tightness and, as a rule, to partly restore ballistic resistance of the armour. The restoration time should be as short as possible, and the treatment applied should not hinder significantly subsequent full restoration of the properties of armour protection according to technical specifications. The use of a diamond wheel for material cutting and THERMANIT XW coated electrode for welding is a possible solution, which should quicken the preparation of material and ensure meeting the requirement for weld quality.

Keywords: temporary repairs, armour cutting, armour repairs by welding

Článek se zabývá dočasnými opravami bojových vozidel. K závažným problémům patří opravy bojových poškození pancířů. Při dočasných opravách pancířů je hlavní úsilí zaměřeno na obnovu těsnosti proti vodě, prachu a plynům a zpravidla částečnou obnovu balistické odolnosti. Doba obnovy by měla být co nejkratší a přitom by provedený zásah neměl výrazněji zhoršit pozdější úplnou obnovu vlastností pancéřové ochrany podle technických podmínek. Možností řešení je použití diamantového kotouče k dělení materiálu a svařování obalenou elektrodou THERMANIT XW, které urychlují přípravu materiálu a zajišťují splnění požadavku na kvalitu svaru.

Klíčová slova: dočasné opravy, dělení pancířů, opravy pancířů svařováním

Temporary repairs prevent, in case of vehicle failure or damage, occurring of greater losses, or allow to carry out a required task for some (limited) time. In these terms, the repair mentioned need not always result in full restoration of the vehicle properties according to technical specifications. As per ČSN EN 13306, temporary repairs constitute an integral part of a maintenance system [1, 2, 9]. They play important part in the restoration of combat properties of military vehicles. In spite of that, they are often, for many reasons, on the periphery of concern of users and personnel providing the maintenance. The primary reason is that the sphere is not developed on systematic basis. Instead, the experience and creativity of the operators and other personnel is usually relied on. The text specifies technical and technological restrictions (required tools and devices) and other circumstances having influence on the proper performance of temporary repair (climatic conditions, enemy's actions, etc.).

Contrary to basic functions of combat vehicles, i.e. to shoot, move and communicate, which can also be subject to operating failures during combat operations, the armour protection of vehicles is always affected by combat damages, with certain exceptions (striking of bogie parts). Due to particular importance of armourprotection for the protection of the crew and sensitive parts of vehicle individual systems, especially against the effect of bullets, shrapnel and mines, the armour repairs deserve great attention.

The repairs of body armours primarily aim to restore metallurgical bonding of damaged metal material, although this may not apply to ceramic or composite materials in heterogeneous armour protection.

Even though a temporary repair of T-55 turret was carried out successfully in the past using repair material on the basis of high-strength gypsum-free cement, it is an exception.

The goal of a temporary repair is to ensure tightness (against dust, water, gases) and to restore partially ballistic resistance against shrapnel and selected weapons by possible application of a procedure other than prescribed.

The time of repair, which should not exceed 2 hours, when carried out at the breakdown site, and 4-6 hours, when carried at the organizational maintenance point, is crucial. The time limitation is one of the main factors playing a part in the selection of the technology, method and place of repair. That is why the breakdown site is the place to carry out a temporary repair.

1. Materials and methods

1.1 Temporary repairs of armours by welding

As a rule, temporary repairs should be carried out in case of minor damages to armour, e.g. scratches made by bullets or shrapnel, local deformations, perforations at places where sensitive parts behind the armour were not damaged significantly, etc. The temporary repair then comprises the removal of protruded material or part of the material that would obstruct the movement of drawbars, or welding of a repair patch or a plug in case of penetration by calibres up to 14.5 mm.

1.2 Preparation of armour for welding

Various methods of material cutting can be applied to prepare the armour by removing excessive material, cutting out patches, etc. Thermal cutting ranks among standard, and thus recommended, methods. With regard to the availability of workshop devices for the repairs of vehicles under field conditions, burning by a carbon electrode and burning by an oxygen-acetylene kit was selected, and the results were compared with mechanical cutting by a diamond wheel. With regard to possible progress, burning by plasma was also included in the experiment. The experiment was carried out on armour 3PA (VZ BH 500) 6 mm thick.

Individual methods of cutting have been evaluated based on:

- how the respective technology influences the basic material;
- what is the quality of separated (cutting) surface after cutting;
- whether the specimen must be treated after cutting;
- the requirements of the respective technology to the workers' qualification;
- applicability to field repairs;
- time consumption.

Devices utilised:

A) BURNING BY A CARBON ELECTRODE

Burning by a carbon electrode was carried out using device ESAB LHF 630 in the length of 160 mm for 35 seconds.

Test conditions:

Current	520 A
Connection	to (+) pole
Air pressure	5 atmospheres
Carbon electrode designation	Ø6 ESM 257
Air temperature	+25 °C

B) BURNING BY AN OXYGEN-ACETYLENE KIT

Test conditions:

Oxygen operating pressure	0.5 MPa
Acetylene operating pressure	100 kPa
Burner type	R 6
Air temperature	+25 °C
The burning was carried out in the length of 160 mm for 40 seconds.	

C) BURNING BY PLASMA

The cutting was carried out using a machine of PA-S 20 W-K JELLBERG type. The burning was carried out in the length of 160 mm for 30 seconds.

Test conditions:

Current	40 A
Burner diameter	1.3 mm (up to 60 A)
Air temperature	+25 °C

D) CUTTING BY A DIAMOND WHEEL

The armour material was cut using angle grinder EBU-18-B-A with a diamond wheel in the length of 160 mm for 110 second.

Test conditions:

Grinder technical specification:	
Grinder input power	2100W
Grinder output	8500 rev./min.
Grinding wheel technical specification:	
Type	system Gemas
Maximum revolutions	8600 rev./min.
Grinding	without cooling
Air temperature	+25 °C

1.3 Welding of armours

With regard to the content of alloying elements and subsequent thermal or thermal-mechanical processing, armours rank among hard-to-weld steels [3-6]. For that reason, austenitic electrodes are utilised for armour welding under controlled heat mode [2, 3, 4]. That is why the features characteristic for the temporary repair technologies can only be applied in minimum extent. In literature dealing with welding of chrome steels and regulations or handbooks for the repairs of combat vehicle armours, austenitic basic electrodes and indirect connection of the electrode (+) that are also suitable for operative welding, are prescribed for manual arc welding. Due to recent development, welding by wire in a protective atmosphere can also be carried out on certain levels of repair. As an alternative to the above-mentioned filler materials, austenitic rutile electrode and

indirect connection that also allows the connection to alternating current was utilised [7,8].

When selecting the filler material, a comparative analysis of the chemical composition and properties of armour 3PA and the proposed material was carried out. As a result, electrodes OK 67.45 (basic covered) and Thermanit XW (rutile covered) were selected for the expected manual arc welding, and wire OK Autrod 13.09 was selected for MAG welding.

Covered electrode THERMANIT XW is austenitic, fire resistant up to 850 °C. At temperatures exceeding 500 °C, it is insufficiently resistant to combustion gases; the electrode contains sulphurous compounds, or sulphur. Covered electrode OK 67.45 is an austenitic electrode with typical chemical composition of weld metal. Wire OK Autrod 13.09 is utilised for welding of steels of higher strength and heat-resistant steels up to 220 °C with maximum working temperature up to 500 °C.

The welding was carried out on armour 3PA 6 mm thick by means of covered electrodes 3.2 mm in diameter and wire 1.2 mm in diameter. Silicon welding rectifier of KS 350-01 type was utilised for welding by a manually covered electrode. Technical data: voltage $U = 24$ V; current $I = 95$ A (electrode OK 67.45); voltage $U = 22$ V; current $I = 100$ A (electrode THERMANIT XW).

Comparative MAG welding was carried out by an ESAB company kit. Technical data: voltage $U = 16.6$ V; current $I = 70$ -130 A; wire travel speed 13.4 m/min.

The experiment proved expected unsuitability of OK 67.45 electrode for welding of the armour 3PA. The electric arc only burnt between the electrode and basic material over at very short distance, and it often went out causing subsequent so-called catching of the electrode. The increase in the current values did not help either due to armour material burning through. When using electrode THERMANIT XW, wire OK Autrod 13.09 in a protective atmosphere, even the visual inspection of the weld confirmed better quality than in the previous case.

The hardness was measured by durometer ZWICK 3202 with the load $F = 5$ kp (= 49.1 N) and time of load $\tau = 10 - 15$ s. The goal of the measurement was to identify and to express graphically the course of hardness in relation to the distance from the centre of the weld. The experimental data obtained by measuring hardness HV 5 was statistically processed by STATGRAPHICS 7.0 programme. In terms of statistics, the following data was primarily monitored for the purpose of evaluation of the course of hardness at use of selected filler material variants: the range of hardness values of a weld metal; the range of hardness values in the heat-affected zone (hereinafter HAZ); the course of hardness in the transition area HAZ – basic material.

2. Results and discussion

For the purpose of comparison of the methods selected, 26 measurements of hardness HV5 within the distance of 25 mm from the cutting surface were carried out. Their results and statistic processing by STATGRAPHICS 7.0 programme are provided in the following table 1 and diagram 1.

Tab. 1 Evaluation of results of measuring of hardness HV5 following armour cutting

Tab. 1 Vyhodnocení výsledků měření tvrdosti HV5 po dělení pancíře

Quantity	Specimen 13	Specimen 14	Specimen 15	Specimen 16
n	26	26	26	26
x	382.53	364.179	491.753	510.44
s ²	2184.73	1018.86	407.434	38.8972
s	46.7411	31.9196	20.185	6.22313
s _x	9.16669	6.25995	3.95861	1.22313
R	219.569	120.858	85.2518	26.8276

Legend: n number of measurements
s sample standard deviation
x mean value of hardness
s_x sample standard error
s² sample variance
R range of variation

Where the cutting is carried out by: a carbon electrode specimen No. 13; oxygen-acetylene flame specimen No. 14; plasma specimen No. 15; diamond wheel specimen No. 16.

It follows from the hardness measurement results that cutting by a diamond wheel maintains basic mechanical properties of the armour as they had been before the cutting (the variance is comparable to the variance of the original armour). Cutting by plasma shows similar results with partially decreased average value of hardness and increased scatter of values. As far as the other methods are concerned, the armour hardness decreases considerably within a great distance from the point of cutting, and there is a large scatter of experimental data. From this point of view, cutting armour by a diamond wheel has proved to be the most appropriate method for operative repairs. Moreover, the method does not require further treatment, e.g. grinding off parts of the cutting surface, and although it is slower, leaving out this operation makes the method less time-consuming, and no complex equipment and qualified operators are required. It can also be applied in the cases, where thermal cutting would cause the degradation of the next, e.g. composite, layer, or damage to the parts behind the armour, which would have to be dismantled. However, there are some restrictions due to the effective thickness of cut approx. up to 15mm and difficulties with cutting of the shaped areas.

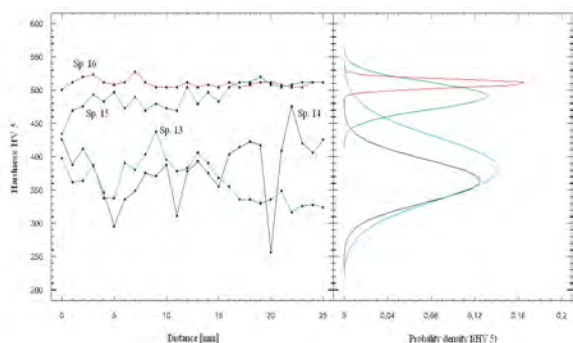


Fig. 1 Diagram of the course of hardness HV 5 and the probability density

Obr. 1 Graf průběhu tvrdosti HV 5 a hustoty pravděpodobnosti výskytu u jednotlivých vzorků

Based on the evaluation of results, optimum conditions and parameters of welding are as follows:

2.1 Welding by filler material THERMANIT XW

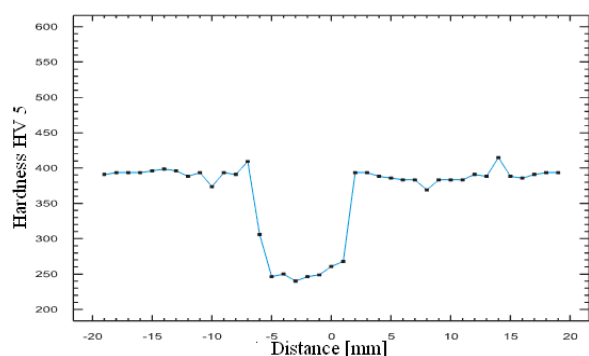


Fig. 2 Course of hardness HV5; electrode THERMANIT XW
Obr. 2 Průběh tvrdosti HV5, elektroda THERMANIT XW

The course of hardness shown in Fig. 2 was evaluated as the best for the respective specimen. Based on the course of hardness, the transition from HAZ to basic material can be exactly determined, and the course of hardness reached in the basic material is stable. The pre-heating temperature was set to 67 °C; the after-heating temperature was set to 130 °C for the period of one hour; the air temperature was 25 °C.

2.2 Welding by filler material OK 67.45

When evaluating the course of hardness in individual areas of a welded joint for filler metal OK 67.45 presented in Fig. 3, there are significant differences in hardness values in heat-affected zone, which could lead to the occurrence of tension or degradation of the material. The transition of the course of hardness from HAZ to basic material is not clearly limited; thus, it was impossible to evaluate, how the HAZ influenced the basic material. The pre-heating temperature was set to 78 °C; the after-heating temperature was set to 130 °C for the period of one hour; the air temperature was 25 °C.

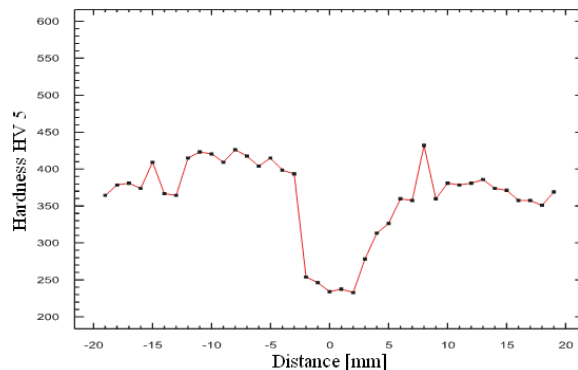


Fig. 3 Course of hardness HV5; electrode OK 67.45
Obr. 3 Průběh tvrdosti HV5, elektroda OK 67.45

2.3 Welding by filler material OK Autrod 13.09

The course of hardness for the respective specimen is shown in Fig. 4; the transition of hardness from weld metal to HAZ and basic material cannot be defined, and that is why there is high probability of the evolution of degradation processes that can lead to the occurrence of a limit state in the material. The preheating temperature was set to 77 °C; the after-heating temperature was set to 130 °C for the period of one hour; the air temperature was 25 °C.

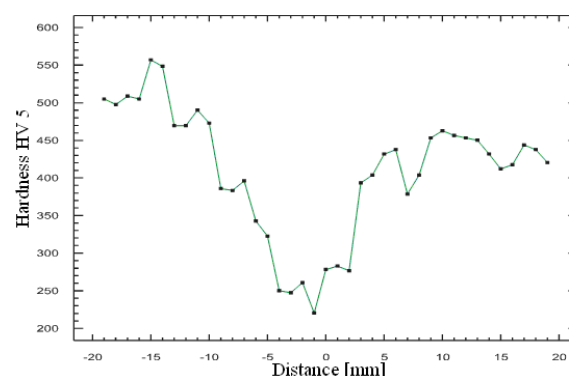


Fig. 4 Course of hardness HV5; filler material OK Autrod 13.09
Obr. 4 Průběh tvrdosti HV5, přídavný materiál OK Autrod 13.09

Conclusions

The experiments carried out have proved that temporary repairs of combat vehicle armours can be, with certain limitations, executed using a diamond wheel for cutting material and an austenitic rutile electrode for welding. Simultaneously, they pointed out that the development of temporary repairs could not be based merely on the operators' experience, but it should be incorporated in a wider framework of research and development of military technology.

Acknowledgment

The work was developed with the support of the "Project for the Development department K216 - promoting teaching in science in mechanical engineering."

Literature

- [1] LI, Chaosen, WANG, Yong, HAN, Tao, HAN, Bin, LI, Liying. Microstructure and Toughness of Coarse Grain Heat-Affected Zone of Domestic X70 Pipeline Steel During in-Service Welding. *Journal of Materials Science*, Vol. 46, Feb. 2011, pp. 727-733. ISSN 0022-2461
- [2] CAO, R, FENG, W, PENG, Y, DU, W. S, TIAN Z. L, CHEN, J. H. Investigation of Abnormal High Impact Toughness in Simulated Welding CGHAZ of a 8%Ni 980 MPa High Strength Steel. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, Vol. 528, Dec. 2010, pp. 631-642. ISSN 0921-5093
- [3] HOU, Juan, PENG Qunjia, SHOJI Testuo, WANG Jianqiu, KE, Wei, HAN, Enhou. Study of Microstructure and Stress Corrosion Cracking Behavior in Welding transition Zone of Ni-Based Alloys. *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 46, Oct. 2010, pp. 1258-1266. ISSN 0412-1961
- [4] FICQUET, Xavier, CHIDWICK, Laurie, GILLES, Philippe, JOLY, Pierre. Residual Stress Measurement on a Narrow Gap Dissimilar Metal Weld Pipe. In *28th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering 2009*. Honolulu, 2009, Vol. 6, pp. 193-207. ISBN 978-0-7918-4346-8
- [5] NESVADBA, P, ROLC, S. Utilization of Technology of Explosive Welding at Development of Multilayer Ballistic Resistant Materials. In *2nd International Symposium on Explosion, Shock Wave and Hypervelocity Phenomena 2007*. Kumamoto, 2008, Vol. 566, pp. 297-302. ISSN 0255-5476
- [6] PAL, B, CHATTOPADHYAY, A. K, CHATTOPADHYAY, A. B. Development and Performance Evaluation of Monolayer Brazed cBN Grinding Wheel on Bearing Steel. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 48, Jun. 2010, pp. 935-944. ISSN 0268-3768
- [7] WU, ZB, XU, HJ, XIAO, B. Microanalysis of Interface Between Ni-Cr Alloy and Diamond (or steel). In *11th Grinding and Machining Conference 2001*. Quanzhou, 2001, Vol. 202-2, pp. 143-146. ISSN 1013-9826, ISBN 0-87 849-878-8
- [8] JIN, T, STEPHENSON, D. Optimising the Process Conditions in Ultra-Precision Grinding to Achieve Surface Finish of Optical Quality. In *13th Conference on Abrasive Technology in China 2005*. Shenyang 2006, Vol. 304-305, pp. 8-13. ISSN 1013-9826
- [9] ČSN EN 13306. Maintenance – Maintenance terminology. Czech Office for Standards, Metrology and Testing. Prague 2011

Dominantní postavení Číny ve výrobě hořčíku

<http://www.steel-grips.com/index.php/en/articles/46-pr/120-china-dominates-global-supply-but-internal-competition-is-often-overlooked.html>

<http://www.steel-grips.com/index.php/en/articles/46-pr/119-automotive-lightweighting-and-china-growth-driving-demand-for-magnesium.html>

Čína vyrábí 75 % světové produkce hořčíku. Hlavním výrobcem je firma Roskill. Rusko a USA dohromady pokrývají 16 % světové výroby. Na dalších místech v posloupnosti výrobců je Izrael, Kazachstán, Brazílie, Srbsko a Ukrajina. V nedávné době vstoupila na trh Malajsie a Jižní Korea, ovšem zatím jen s malým množstvím. Dále se obchoduje se sekundárním hořčíkem, což je převážně odpad vznikající ve slévárnách hořčíku.

Čína má levnou energii ve formě uhlí, koksu i elektrické energie, které jsou hojně zapotřebí při výrobě hořčíku. Nicméně i zde cena energie roste a navíc vláda vyžaduje omezení množství unikajících emisí. Výrobní společnosti proto investují do optimalizace procesu a snižují náklady.

Odhaduje se, že výrobní závody mají kapacitu na výrobu 1,3 mil. t hořčíku za rok, ročně se však vyrábí pouze 0,8 až 0,9 mil. t. Přesto by se ještě v roce 2013 měl v městě Qinghai spustit nový výrobní závod s roční výrobou 100 kt, v němž se bude hořčík vyrábět elektrolyticky. Následkem růstu cen energie se však očekává, že cena hořčíku se bude pohybovat v rozmezí 2500 až 3000 USD/t.

V uplynulých deseti letech se spotřeba hořčíku každoročně zvyšovala o 5,5 %. Hlavní použití je na výrobu odlitků pro dopravní stroje a jako legující přísada do hliníkových slitin. Očekává se, že spotřeba hořčíku dále poroste rychleji a to o 6,5 %, poněvadž se budou z něho vyrábět součásti pro automobily a poroste i jeho spotřeba při odsiřování a při výrobě tvárné litiny. V Asii se spotřebuje 43 % vyrobeného hořčíku, v severní Americe 20 % a v Evropě 15 %.

LJ

hutní výroba v ČR a SR

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2012 a 2013

	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	červen	červenec	leden-červene	červen		červenec		leden-červenec	
	2013	2013	2013	2012	2013/12	2012	2013/12	2012	2013/12
	tis.t			tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%
KOKS									
CELKEM	276,32	283,31	1 950,98	284,41	97,16	286,09	99,03	1 994,37	97,82
z toho (HŽ) ČR	147,28	152,02	1 051,69	153,39	96,02	150,70	100,88	1 067,68	98,50
(HŽ) SR	129,04	131,30	899,30	131,02	98,49	135,40	96,97	926,69	97,04
AGLOMERÁT									
CELKEM	723,00	744,57	4 976,77	666,49	108,48	711,87	104,59	4 755,57	104,65
z toho ČR	483,00	507,97	3 235,77	434,59	111,14	431,07	117,84	3 001,67	107,80
SR	240,00	236,60	1 741,00	231,90	103,49	280,80	84,26	1 753,90	99,26
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	600,80	596,99	4 482,01	651,02	92,29	658,98	90,59	4 583,62	97,78
z toho ČR	336,31	346,36	2 379,59	348,06	96,63	334,40	103,58	2 398,17	99,23
SR	264,49	250,64	2 102,42	302,97	87,30	324,58	77,22	2 185,45	96,20
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	774,24	747,15	5 700,13	800,84	96,68	821,00	91,00	5 871,87	97,08
z toho ČR	432,58	427,72	3 043,28	430,18	100,56	415,44	102,96	3 158,56	96,35
SR	341,66	319,42	2 656,85	370,66	92,18	405,57	78,76	2 713,31	97,92
KONTISLITKY									
CELKEM	743,04	703,06	5 437,80	763,54	97,32	786,10	89,44	5 581,96	97,42
z toho ČR	402,36	384,61	2 787,74	393,88	102,15	381,54	100,80	2 875,65	96,94
SR	340,69	318,45	2 650,06	369,66	92,16	404,57	78,71	2 706,31	97,92
BLOKOVNY									
CELKEM	48,29	49,49	335,76	49,73	97,11	51,95	95,26	332,61	100,95
z toho ČR	48,29	49,49	335,76	49,73	97,11	51,95	95,26	332,61	100,95
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	728,63	605,77	5 126,07	752,86	96,78	731,54	82,81	5 252,57	97,59
z toho ČR	408,54	397,14	2 872,81	398,41	102,54	388,73	102,16	2 883,99	99,61
SR	320,09	208,63	2 253,26	354,46	90,30	342,82	60,86	2 368,58	95,13
TRUBKY									
CELKEM	62,78	62,22	445,05	66,26	94,74	68,08	91,39	472,95	94,10
z toho ČR	42,63	41,55	300,96	45,54	93,61	45,49	91,33	320,27	93,97
SR	20,15	20,67	144,09	20,72	97,23	22,60	91,49	152,68	94,37
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM= (HŽ)Č	14,97	18,32	113,05	14,55	102,85	12,79	143,23	102,89	109,87
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM= (HŽ)Č	2,58	2,41	17,45	2,49	103,90	2,34	102,86	18,23	95,71

POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné

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

Meziroční porovnání měsíčních a postupných hutních výrob roku 2012 a 2013									
	Výroba *)			Výroba	Index	Výroba	Index	Výroba	Index
	červenec	srpen	leden-srpen	červenec		srpen		leden-srpen	
	2013	2013	2013	2012	2013/12	2012	2013/12	2012	2013/12
	tis.t	tis.t	tis.t	tis.t	%	tis.t	%	tis.t	%
KOKS									
CELKEM	283,31	283,03	2 234,02	286,09	99,03	280,45	100,92	2 274,82	98,21
z toho (HŽ) ČR	152,02	154,02	1 205,71	150,70	100,88	145,61	105,77	1 213,29	99,38
(HŽ) SR	131,30	129,02	1 028,31	135,40	96,97	134,84	95,68	1 061,53	96,87
AGLOMERÁT									
CELKEM	744,57	709,54	5 686,31	711,87	104,59	681,94	104,05	5 437,51	104,58
z toho ČR	507,97	495,94	3 731,71	431,07	117,84	401,79	123,43	3 403,46	109,64
SR	236,60	213,60	1 954,60	280,80	84,26	280,15	76,24	2 034,05	96,09
SUROVÉ ŽELEZO									
CELKEM	596,99	593,62	5 075,63	658,98	90,59	580,85	102,20	5 164,47	98,28
z toho ČR	346,36	356,09	2 735,69	334,40	103,58	286,57	124,26	2 684,74	101,90
SR	250,64	237,53	2 339,95	324,58	77,22	294,28	80,71	2 479,73	94,36
SUROVÁ OCEL									
CELKEM	749,85	762,19	6 481,22	823,33	91,07	720,43	105,80	6 596,63	98,25
z toho ČR	430,42	450,50	3 512,68	417,77	103,03	355,83	126,61	3 518,72	99,83
SR	319,42	311,69	2 968,54	405,57	78,76	364,61	85,49	3 077,92	96,45
KONTISLITKY									
CELKEM	703,06	722,89	6 160,69	786,10	89,44	683,95	105,69	6 265,91	98,32
z toho ČR	384,61	412,17	3 199,91	381,54	100,80	320,35	128,66	3 195,99	100,12
SR	318,45	310,72	2 960,78	404,57	78,71	363,61	85,46	3 069,92	96,45
BLOKOVNÝ									
CELKEM	49,49	49,98	385,75	51,95	95,26	49,92	100,12	382,53	100,84
z toho ČR	49,49	49,98	385,75	51,95	95,26	49,92	100,12	382,53	100,84
SR	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VÁLCOVANÝ MATERIÁL									
CELKEM	605,77	685,19	5 811,26	731,54	82,81	660,91	103,67	5 913,48	98,27
z toho ČR	397,14	357,80	3 230,61	388,73	102,16	315,48	113,42	3 199,47	100,97
SR	208,63	327,39	2 580,65	342,82	60,86	345,43	94,78	2 714,01	95,09
TRUBKY									
CELKEM	62,22	57,29	502,34	68,08	91,39	64,82	88,38	537,77	93,41
z toho ČR	41,55	36,94	337,90	45,49	91,33	42,25	87,44	362,52	93,21
SR	20,67	20,35	164,43	22,60	91,49	22,58	90,13	175,26	93,83
TAŽENÁ, LOUPANÁ, BROUŠENÁ OCEL									
CELKEM= (HŽ)Č	18,32	13,60	126,66	12,79	143,23	11,56	117,70	114,45	110,66
STUDENÁ PÁSKA KLASICKÁ									
CELKEM= (HŽ)Č	2,41	2,07	19,52	2,34	102,86	1,69	122,74	19,92	98,00
POZNÁMKA: *) Za poslední měsíc jsou údaje předběžné									
Zpracoval: Hutnictví železa, a.s. - ing. Vala									

z hospodářské činnosti podniků



Řízení výroby v Linde Gas

Linde Gas, a.s. řídí z Třince na dálku výrobu v externích závodech skupiny Linde v Evropě i Asii vzdálených tisíce kilometrů. Je k tomu určeno Remote Operation Centre (ROC), technologické centrum, které na dálku kompletně řídí on-line výrobu ve 21 závodech firmy. V České republice se jedná o unikátní technologii používanou společností Linde Group v jiných částech světa. K řízení vzdálených závodů se používají moderní komunikační technologie. Prostřednictvím internetu se z různých snímačů do řídicího centra přenášejí všechna potřebná data (tlaky, průtoky, teploty, ale i informace o počasí), v případě potřeby se využívá i vizualizace aktuální situace. Nejvzdálenější lokalitou řízenou z ROC v Třinci je Temirtau v Kazachstánu (cca 4000 km).

Každý výrobní závod má svůj velín, v němž operátoři sledují proces výroby a mají k dispozici potřebná data. Tento velín bývá situován buď přímo u výrobních hal nebo pár set metrů od nich. Linde Gas jej díky novým technologiím posunulo i o tisíce kilometrů a řídí výrobní závody v regionu Východní Evropy a Středního východu z Třince.

Společnost Linde Group má s dálkovým řízením svých provozů bohaté zkušenosti z nejrůznějších částí světa. Už od 80. let minulého století ve svých výrobních zařízeních využívá nejmodernější technologie automatizovaného řízení. V roce 2008 byl v rámci koncernu Linde schválen pětiletý globální projekt řízení a inženýringu technologických procesů výroby technických plynů v jednotlivých lokalitách, které je založeno na koncepci jednoho centrálního dálkového řídicího střediska napojeného na všechna externí zařízení a pracoviště.

Středisko ROC dálkově sleduje a řídí činnost několika výrobních závodů v rámci jedné země nebo celého regionu. Veškerá potřebná data o výrobním procesu se přenášejí na dálku na terminály střediska, odkud se produkce kontroluje a řídí. Tým specialistů se do jednotlivých výrobních zařízení vysílá jen ve výjimečných případech, když nastane situace, kterou nelze řešit na dálku.

Centrum dálkového řízení sestává z řídicího sálu, odkud vysoce kvalifikovaní operátoři nepřetržitě řídí činnost výrobních závodů regionu a zajišťují technologickou podporu a kontinuální technický rozvoj zařízení a výrobních procesů.

Použití střediska ROC umožňuje zvýšení efektivity provozu výrobních zařízení a snížení nákladů na elektrickou energii u všech zařízení v regionu. Řízení procesu nepřetržité výroby technických plynů zkušenými operátory a inženýry na dálku umožňuje mít u jednotlivých výrobních zařízení jen nezbytnou obsluhu, která má na starosti především nutný servis. Zaměstnanci, kteří ve výrobních závodech zůstávají, se díky tomu mohou zaměřit především na dosažení vysoké spolehlivosti výrobního zařízení zlepšením procesu údržby. Přesunem řízení do jediného centrálního pracoviště se rovněž zvyšuje kompetentnost a odborné znalosti zaměstnanců pracujících ve středisku. Operátoři jsou zkušenější, protože řídí více jednotek, lépe plánují a jsou snadněji zastupitelní. Vytvářejí se tak podmínky pro profesní růst talentovaných pracovníků z celého regionu. Významným přínosem rovněž je zjednodušení uvádění nových výrobních zařízení do provozu.

Střediska ROC Linde Group už pracují v Německu, Velké Británii, Švédsku, Spojených státech, Číně, Singapuru, Jižní Americe i Austrálii. Při hledání vhodného sídla Centra dálkového řízení pro region Východní Evropa a Střední východ padla volba na Českou republiku. Vedení Linde Group k tomu vedly především dva důvody. Společnost Linde Gas zde využívá vysoce kvalifikované a iniciativní pracovníky a má zde předpoklady k dlouhodobému dosahování vysokých výkonů.

V první fázi našlo středisko ROC pro region Východní Evropa a Blízký východ přechodně azyl v prostorách třinecké kyslíkárny, kde byl k dispozici i tým špičkových inženýrů. Bylo ale zřejmé, že s ohledem na předpokládaný rozvoj jak v počtu řízených lokalit, tak v oblasti inženýrské podpory navazujících procesů budou tyto prostory nedostatečné. Padlo tedy rozhodnutí

o koupi vlastního pozemku v sousední obci Ropice v blízkosti Třince. V roce 2009 zde začala výstavba zcela nové moderní budovy, aby byly vytvořeny ideální podmínky pro činnost střediska a umožnilo se postupné rozšiřování jeho činnosti.

Provizorní centrum dálkového řízení bylo v Třinci uvedeno do provozu v prvním pololetí roku 2009 ve stávajícím areálu Linde Gas. V době zahájení činnosti bylo napojeno prvních osm výrobních zařízení Linde ve Východní Evropě a na Středním východě. V České republice byla připojena zařízení k výrobě zkapalněných plynů v Brně, Třinci a Kralupech. V průběhu roku 2010 přibýlo dalších pět provozů a postupně byly připojovány další závody, takže v roce 2011 už bylo z třineckého centra řízeno 20 výrobních závodů v České republice, Polsku, Maďarsku, Rusku, Rumunsku, Ukrajině, Řecku, Bulharsku, Turecku a dokonce ve Spojených arabských emirátech.

Nově vybudované středisko ROC Linde Gas v Ropici zahájilo provoz v květnu 2012. Prozatím se z Třince řídí výroba zařízení na dělení vzduchu, ale od podzimu 2013 se zavádí i výroba CO₂. Má už za sebou i audit, který dopadl s vynikajícím výsledkem srovnatelným s nejlepšími světovými zařízeními s mnohaletými zkušenostmi. V nové budově jsou k dispozici rozsáhlejší kancelářské prostory pro vytvoření potřebné větší inženýrské základny, takže kromě vlastního procesu řízení se středisko ROC zaměřuje také na podporu v oblasti IS a řídicích systémů, koordinaci mezi výrobou a distribucí kapalin a plánování odběru elektrické energie. Předpokládá se zde také vybudování centrálního regionálního týmu pro podporu údržby a zajištění spolehlivosti výrobních zařízení.

Nové středisko ROC rovněž prohlubuje mezinárodní spolupráci v rámci skupiny Linde. Usnadňuje se tak přenos zkušeností mezi jednotlivými pracovišti, protože se využívá vedení virtuálních jednání a diskusí v rámci regionu.

red.

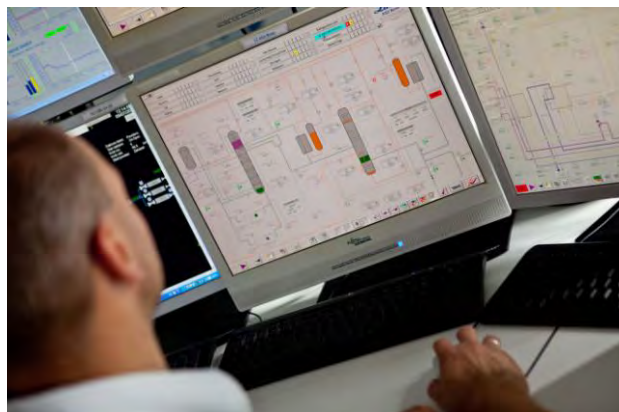
(podle zdroje Brada, Z.: tisková zpráva, 9.7.2013)



Obr. 1 Nová budova střediska ROC Linde



Obr. 2 Řídicí sál ve středisku ROC



Obr. 3 Vizualizace provozních stavů

ze života škol



Technologická agentura
České republiky

Centrum vývoje moderních kovových biomateriálů pro lékařské implantáty na VŠCHT Praha

Centre for the Development of Advanced Metallic Biomaterials for Medical Applications at ICT Prague

prof. Dr. Ing. Dalibor Vojtěch¹, doc. Ing. Pavel Novák, Ph.D.¹, doc. Ing. Luděk Joska, CSc.¹, prof. Ing. Aleš Helebrant, CSc.², prof. Ing. Tomáš Ruml, CSc.³,

¹Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

²Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

³Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Ústav biochemie a mikrobiologie, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství je od roku 2012 koordinátorem výzkumně-vývojového centra zaměřeného na vývoj moderních kovových biomateriálů pro lékařské implantáty. Centrum je financováno Technologickou agenturou České republiky v rámci programu Centra kompetence.

Partnery v Centru kompetence jsou jedna univerzita (VŠCHT Praha), jedna výzkumně vývojová organizace (UJP Praha) a pět významných průmyslových firem zabývajících se výrobou implantátů nebo jejich komponent (BEZNOSKA, ProSpon, LASAK, První brněnská strojírna Velká Bíteš, S.A.M. Holding).

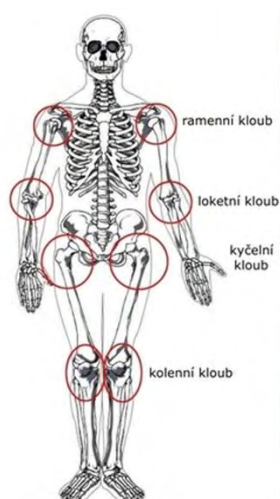
Kovové biomateriály, které se vyznačují dobrou pevností, houževnatostí a biokompatibilitou, se pro výrobu lékařských implantátů používají poměrně

dlouhou dobu. Hlavní využití je soustředěno do čtyř oblastí:

1. náhrady velkých kloubů a kostí (obr. 1),
2. fixace zlomených kostí (obr. 2),
3. stenty (obr. 3),
4. dentální aplikace (zubní náhrady, výplně atd.).

Z kovových biomateriálů používaných v lékařství jsou nejvýznamnější:

- korozivzdorné oceli (Fe-Cr-Ni-Mo),
- titan a titanové slitiny (Ti-Al-V(Nb), Ti-Ni),
- kobaltové slitiny (Co-Cr-Mo),
- slitiny ušlechtilých kovů (Au, Pt, Pd),
- amalgámy (Hg-Ag-Cu-Sn).



Obr. 1 Kovové náhrady kloubů

Fig. 1 Metallic joint replacements



Obr. 2 Kovové fixace zlomených kostí

Fig. 2 Metallic fixation devices of fractured bones



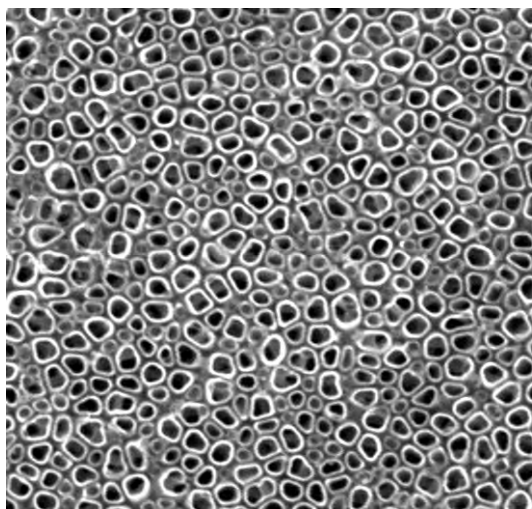
Obr. 3 Kovové stenty

Fig. 3 Metallic stents

Hlavním důvodem vzniku Centra kompetence je neustále rostoucí poptávka po nových lékařských implantátech s výrazně vyšší korozní a mechanickou odolností, s delší životností a s lepší biokompatibilitou s lidským organismem. Díky delší životnosti a lepší biokompatibilitě nově vyvinutých implantátů se výrazně zlepšila kvalita života pacientů a kvalita zdravotní péče. Sníží se počet nutných opravných reoperačních zákroků, čímž také dojde k významné redukci nákladů na zdravotní péči.

Výzkumná a vývojová činnost v Centru kompetence se soustřeďuje na pět hlavních oblastí:

1. Biodegradovatelné (odbouratelné) implantáty vyrobené z nových lehkých slitin sloužící k přechodné fixaci a spojování kostí.
2. Nové titanové slitiny s prodlouženou životností a se zlepšenou biokompatibilitou pro kloubní náhrady a dentální implantáty.
3. Nové kobaltové slitiny s prodlouženou životností a se zlepšenou biokompatibilitou pro kloubní a kostní náhrady.
4. Pórovité implantáty z lehkých slitin pro ortopedické a dentální aplikace vyznačující se výrazně zlepšenou biointegrací buněk nové tkáně.
5. Nové povrchové vrstvy na lékařských implantátech zajišťující lepší adhezi a biointegraci buněk nové tkáně a antibakteriální účinky (obr. 4).



Obr. 4 Nanostrukturovaný povrch implantátu (průměr nanotrubeček je cca 100 nm)

Fig. 4 Nanostructured surface of an implant (the diameter of nanotubes is approx. 100 nm)

Při výrobě nových implantátů jsou využívány nejmodernější metody a postupy:

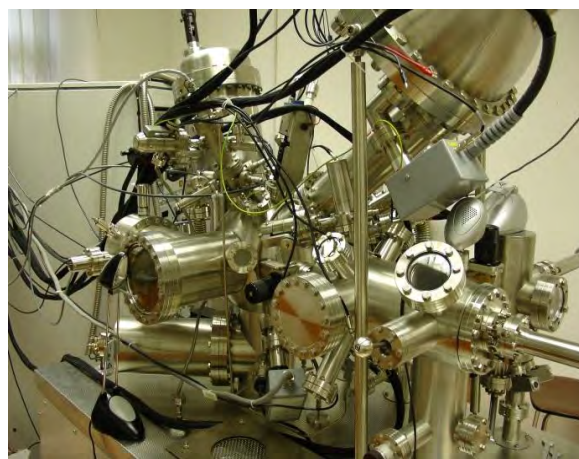
- indukční a obloukové tavení nových slitin v superčistých podmínkách,
- přesné lití a počítačem řízené automatické obrábění slitin,
- elektrochemické a plazmové postupy přípravy povrchových vrstev,
- moderní postupy práškové metalurgie.

Před zavedením do lékařské praxe musejí implantáty splňovat řadu požadavků týkajících se mechanických, chemických a biologických vlastností:

1. Vysoká mechanická pevnost, lomová houževnatost, tvrdost, otěruvzdornost a únavová životnost.
2. Vysoká korozní odolnost v lidském organismu (v případě odbouratelných implantátů definovaná korozní rychlost).
3. Biokompatibilita s lidským organismem.

Pro výzkum mechanických, chemických i biologických vlastností nových implantátů jsou v rámci Centra kompetence využívány zavedené i pokročilé analytické metody (obr. 5), a to zejména:

- mechanické, únavové a tribologické testy,
- elektronová mikroskopie a chemická mikroanalýza,
- energiově disperzní spektrometrie, optická emisní spektrometrie, rtg. fluorescenční spektrometrie, rtg. difrakční analýza, infračervená a Ramanova spektroskopie, rtg. fotoelektronová spektroskopie,
- expoziční a elektrochemické korozní testy v simulovaných tělních podmínkách,
- testy biokompatibility in vitro založené na kultivaci buněk,
- testy biokompatibility in vivo,
- počítačové modelování implantátů a další.



Obr. 5 Zařízení určené pro analýzy povrchu implantátů metodou rtg. fotoelektronové spektroskopie na VŠCHT Praha. Metoda umožňuje analyzovat povrchové vrstvy o tloušťkách v řádu nanometrů.

Fig. 5 Apparatus for the surface analyses of implants by the X-ray photoelectron spectroscopy at ICT Prague. The method analyzes surface layers of only a few nanometers in thickness.

Poděkování

Prezentovaná práce vznikla s finanční podporou Technologické agentury České republiky v rámci programu Centra kompetence (projekt TE01020390: Centrum vývoje moderních kovových biomateriálů pro lékařské implantáty).

historie hutnictví

Stříbrné Hory na Havlíčkovobrodsku, okolí kostela sv. Kateřiny

Stříbrné Hory near Havlíčkův Brod, Surroundings of the St. Catherine Church

prof. Ing. Karel Stránský, DrSc.¹, Jaroslav Havlíček², Ing. Drahomíra Janová³, doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.³, Ing. Zdeněk Spotz, Ph.D.⁴, prof. Ing. František Kavička, CSc.³, Ing. Bohuslav Sekanina, CSc.³, Ing. Lubomír Stránský, CSc.³

¹ ÚFM v.v.i. Akademie věd České republiky, Žitkova 22, 616 62 Brno, Česká republika

² Stříbrné Hory 39, Příbyslav 582 22, Česká republika

³ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Technická 2, 616 64 Brno, Česká republika

⁴ Vysoké učení technické v Brně, Středoevropský technologický institut, Technická 3058/10, 616 00 Brno, Česká republika

Původní hornická a hutnická osada je zde spojována s nejstarším místním osídlením německými osadníky pod jménem Herliwinberg. K tomuto dnes již zaniklému sídlišti se dochovaly jen nepřímé pramenné informace z let 1265 a 1327, a to ve vztahu ke kostelu sv. Kateřiny. Souběžně se struskou zde nalezená keramika je převážně zařaditelná do druhé poloviny 13. století. Stříbrné Hory se původně staly místní částí osady Schützendorf s první písemnou zmínkou z roku 1265. Tento hornický a hutnický revír byl původně v majetku šlechtického rodu pánů z Lichtenburka. Cílem tohoto příspěvku je prezentace chemického a fázového složení čtyř vzorků z jedné z nejstarších zdejších hornických a hutních osad. . Analyzovány jsou vzorky z těchto nálezů: surové olovo z prostoru zaniklého sídliště Herliwinberg, rudnina z odvalu šachtice poblíž Pekelné štol, rudnina z odvalu šachtice Královské a rudnina z odpadu pod prostorem zaniklého sídliště Herliwinberg.

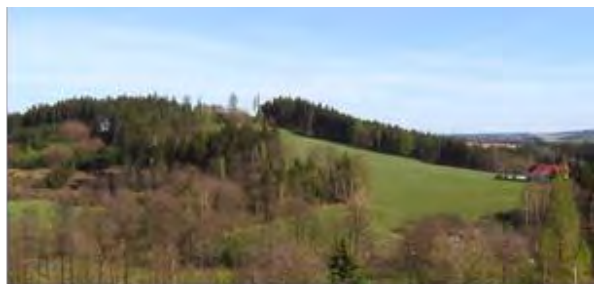
Historical mining and metallurgical settlement is dated here back to the era of the oldest German colonists. This locality was named Herliwinberg. Indirect information sources come from the years 1265 and 1327 with relations to St. Catherine church. Village Stříbrné Hory (Silver Mountains) was at first just the local part of the settlement Schützendorf. The ceramic, which was found here together with metallurgical slags from could be dated to the second half of the 13th century. This mining and metallurgical district belonged originally to the lords of Lichtenburg at that time. The aim of this article is a presentation of chemical and phase composition of four samples from this oldest mining and metallurgical settlement Herliwinberg. This the characteristic of those samples: – crude lead from the area of the extinct settlement Herliwinberg, – ore from the waste bank near the gallery Pekelná – ore from the waste bank near the shaft Královská and – ore from the waste bank under the area of the extinct settlement Herliwinberg.

Původní hornická a hutnická osada v lokalitě Stříbrné Hory na havlíčkovobrodsku je spojována s nejstarším místním osídlením německými osadníky pod jménem Herliwinberg, k němuž se dochovaly jen nepřímé pramenné informace z let 1265 a 1327 se vztahem ke kostelu sv. Kateřiny. Souběžně se struskou zde nalezená keramika je převážně zařaditelná do druhé poloviny 13. století. Stříbrné Hory se původně staly místní částí osady Schützendorf s první písemnou zmínkou z roku 1265 [1,2], přičemž vůbec první známá zmínka o dolování u kostela sv. Kateřiny pochází z roku 1535 a uvádí ji v Kronice Příbyslavské v roce 1914 její autor F. Půža [3]. Písemné pojednání o těžbě a hutnickém zpracování polymetalických rud v blízkém okolí Stříbrných Hor, jmenovitě Růženiny a Pekelné štol

bylo před časem zveřejněno v kolektivně pojaté práci v Hutnických listech [4]. Bývalý rudní revír v dávné minulosti jmenovaný jako stříbrnohorský, jemuž vévodí na kopci původní hornický kostel, náleží k velmi starému hornickému a hutnickému sídlišti, kdy tento rudní revír náležel šlechtickému rodu pánů z Lichtenburka. Je pozoruhodné, že v tomto revíru pracovala až do novověku *Tavírna*, která zanikla během třicetileté války. Citovaná práce [4] přináší pohled na historii těžby v Růženině štole opřený o analýzu souboru devíti hutních strusek od této štol v porovnání se způsobem redukčního tavení souboru 41 olovářských strusek ze čtyř hornických a hutních lokalit z nejbližšího okolí Havlíčkova Brodu. K těmto lokalitám patřily: Simtany, Grodlův mlýn, Bartoušov – Hrubů

lesík a také Stříbrné Hory – Dolní Dvůr, kde pracovala již zmíněná Tavrna. V závěru práce [4] proběhlo porovnání režimu tavení charakterizované chemickým složením rozsáhlého souboru uvedených 41 olovářských strusek s technologií redukčního tavení olovářských strusek v šachtové peci z druhé poloviny 20. století. Porovnání taveb bylo opřeno o chemické složení a technologii pěti hutních strusek podle literatury [5]. Předmětem této studie bylo kromě jiného porovnání chemického a fázového složení čtyř vzorků rudnin odebraných z lokalit v nejbližším okolí Stříbrných Hor: 1) z odpadní haldy v prostoru zaniklého hornického sídliště z 13. století jmenovaného jako *Herliwinberg* (vzorky olova – dva vzorky, nález z louky obr. 1), 2) vzorek z haldy u šachty Pekelné štoly z roku 2003, halda zde vznikala v letech 1951 – 53 (obr. 2); 3) vzorek rudniny z nálezů roku 2012 na haldě u šachty Královské ze 16. století (obr. 3); 4) vzorek rudniny z nálezů v roce 2012 v odpadní vrstvě u hutniště pod Herliwinbergem z 15. století (obr. 4).

Vizuální identifikace vzorků *olova* 1 (dva vzorky) byla nepochybná. Vzorek rudniny 2 až 4 byl zprvu vizuálně hodnocen jako převládající *galenit*. Pracovní označení rudnin bylo tudíž zkráceně označeno jako *galen* 2, 3 a 4.



Obr. 1 Zaniklé hornické sídliště Herliwinberg (nález olova), foto J. Havlíček.

Fig. 1 The extinct mining settlement Herliwinberg (discovery of raw lead), photo J. Havlíček.



Obr. 2 Halda u šachty Pekelné štoly z roku 2003, halda zde vznikla v letech 1951 – 53, foto J. Havlíček.

Fig. 2 Waste bank near the shaft Pekelná (Infernal) drift, year 2003, waste bank was created here during the years 1951 – 53, photo J. Havlíček.



Obr. 3 Halda v roce 2012 u šachty Královské ze 16. století, foto J. Havlíček.

Fig. 3 Waste bank in the year 2012 near the shaft Královská (King's) from the 16th century, photo J. Havlíček.



Obr. 4 Místo nálezů rudniny v roce 2012 v odpadní vrstvě u hutniště pod Herliwinbergem z 15. století. (vzorky vyzvedl a dodal včetně foto J. Havlíček 2012).

Fig. 4 Find-place of the ore in the year 2012, waste bank under the extinct settlement Herliwinberg from approx. 15th century (specimens and photo from J. Havlíček).

Použité metody analýz

Ke stanovení chemického složení hutního olova a tří vzorků rudniny, pracovně označených *galen* 2 až 4, byla aplikována metoda energiově disperzní mikroanalýzy s využitím elektronového rastrovacího mikroskopu PHILIPS XL 30, který pracoval ve spojení s mikroanalýzátozem EDAX. Ke stanovení fázového a mineralogického složení tří vzorků práškové rudniny byl použit rentgenový difraktometr PHILIPS – X'Pert. Vzorky hutního olova byly před měřením seříznuty do roviny skalpelem. Bezprostředně před měřením jejich chemického složení byly jejich řezy umístěny do vodorovné polohy a měření proběhlo přímo na řezech. K porovnání hutního olova z lokality *Herliwinberg* ve Stříbrných Horách bylo využito hutního olova z kotvení železných táhel v původních pilířích Karlova mostu v Praze, zalitých do nich ještě v době základní původní stavby v polovině 14. století (~1357). Vzorky rudniny *galen* 2 až 4 byly k chemické analýze připraveny jako práškové. Nejprve rozdrčením na zrna o velikosti cca 5 mm a poté rozemletím ve vibračním achátovém

kolovém mlýnku na prášek o velikosti zrn cca 1 až 50 μm . Kromě zmíněných metod byla k analýze práškových částic navíc použita původní metodika semikvantitativní poměrné mikroanalýzy (SPA), navržená a vypracovaná autory [7, 8].

Analýza olova

Výsledky analýzy olova z odpadní haldy zaniklého hornického sídliště Herliwinberg uvedené v tab. 1 dávají součet prvků olova, stříbra a hliníku 99,94 hm.%. Ukazuje to tedy na poměrně čisté olovo s obsahem 0,95 hm.% stříbra. V roce 2005 proběhla analýza zalévací olověné hmoty železných táhel, které spojovaly otesky mlýnských kamenů zajišťujících stabilitu mostních pilířů Karlova mostu v Praze od jeho zprovoznění ve 14. století. Při opravě Karlova mostu, v rámci zajištění mostních pilířů po povodni, byl z paty pilíře číslo 9 vyzdvižen dne 7.1.2005 otesek mlýnského kamene. Kámen identifikovala a z řeky Vltavy vydvihla skupina potápěčů, která pro zhotovitele opravy mostu konala podvodní průzkum a některé další práce. Provedení citované analýzy [6] si vyžádal Ing. arch. Ondřej Ševců z Národního památkového ústavu v Praze. Součástí

expertízy bylo též stanovení chemického složení zalévací olověné hmoty ocelových táhel, jež spojovaly otesky mlýnských kamenů zajišťujících pevnost základů mostních pilířů Karlova mostu. Zalévací olověná hmota železných táhel byla tehdy v rámci komplexní expertízy analyzována v pěti místech a měla podle měření v práci [6] základní složení olova, stříbra, síry, křemíku a hliníku v hm. %: 94,82 Pb, 0,85 Ag, 1,97 S, 1,26 Si a 0,09 Al. Kromě těchto prvků obsahovala ztuhlá zalévací olověná tavenina ještě další heterogenně rozložené příměsové prvky. Olovo použité ke kotvení táhel v otescích mlýnských kamenů má téměř shodný obsah stříbra (0,85 hm.%) s obsahem, který je v olovu vzorků odebraných od zaniklého hornického sídliště, tj. 0,95 hm.% Ag (tab. 1). Složení zalévací hmoty železných táhel představovalo při stavbě tehdejšího Karlova mostu jakostní nízkotavitelnou pájku. Lze tedy zároveň s jistotou pravděpodobností soudit, že k zalévání železných táhel kotvicích mostní pilíře Karlova mostu bylo použito podobných taveb surového olova, které v polovině 14. století produkovaly havlíčkobrodské hutě. To znamená taveb surového olova obsahujících až kolem jednoho hmotnostního procenta stříbra.

Tab. 1 Chemické složení hutního olova [hm.%]

Tab. 1 Chemical composition of the crude lead [wt. %]

Lokalita	Prvek	Pb	Al	Ag	vzorek	Hmotnost
Herliwinberg (metoda RTG spektrální mikroanalýzy)	x	98,292	0,696	1,010	1	12,62 [g]
	s _x	0,221	0,271	0,210		
	x	98,504	0,590	0,888	2	9,96 [g]
	s _x	0,437	0,491	0,230		
Karlův most ^{*)} [6] (metoda RTG spektrální mikroanalýzy)	Prvek	Pb	Ag	S	Si	Al
	x	91,48	0,83	2,67	2,95	0,17
	x	93,38	0,82	2,66	0,77	0,16
	x	96,17	0,99	1,50	0,63	0,00
	x	96,32	0,99	1,50	0,45	0,00
	x	96,75	0,60	1,51	1,51	0,12
	průměr	94,82	0,85	1,97	1,26	0,09

Analýzy rudnin

Průměrné složení: Analýzy průměrného chemického složení rudnin (galen 2 až 4) jsou uspořádány v tabulce 3 a jejich fázové tj. mineralogická složení je uvedeno v tab. 2. *galen 2* dle tab. 3 obsahuje v hm.%: 25,24 Pb, 20,06 O; 13,50 S; 11,44 Si; 10,57 Zn; 9,79 Fe; 4,35 As; 1,91 Al (celkem 96,86 hm. %) včetně dalších

příměsí prvků s obsahem pod 1 hm.% a též 0,71 Cu a 0,30 Ag, takže se chemickým složení nejvíce blíží ke *galenitu*. Rudnina *galen 2* představuje typickou sulfidickou rudu tvořenou směsí minerálů *sfaleritu* s *příměsí železa*, *pyritu*, *galenitu*, *arzenopyritu* a také *SiO₂ – křemene*. Podíl minerálu *křemene* je v rudnině *galen 2* dosti vysoký (tab. 2), avšak nedosahuje 50 %.

Tab. 2 Rentgenová difrakční fázová analýza práškových vzorků rudnin: galen 2, 3 a 4

Tab. 2 X-ray diffraction analysis of the powder samples of ores: galen 2, 3 and 4

Vzorek	Minerál	Název	Podíl %	Grupa**)
galen 2	SiO ₂	křemen	46	P3121
	Zn _{0,8} Fe _{1,7} S (stanoveno dle chem.složení)	sfalerit*)	24	F-43m
	FeS ₂	pyrit	8	PA3
	AsFeS	arzenopyrit	11	P-1
	PbS	galenit	11	Fm3m
galen 3	SiO ₂	křemen	72	P3121
	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	muskovit	13	C2/c
	(Mg,Fe) ₆ (SiAl) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	klinochlor	12	C2/m
	PbS	galenit	1	Fm3m
	PbO	lithargit	1	Cmma
	Fe ₃ O ₄	magnetit	1	Pmca
galen 4	SiO ₂	křemen	93	P3121
	Zn ₂ TiO ₄	spinel	3	Fd-3m
	PbO	lithargit	2	P4/nmm
	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	muskovit	1	P3121
	MnCO ₃	rhodochrozit	1	R-3c

Poznámka: – RTG spektrum bylo měřeno na difraktometru PHILIPS – X'Pert v Bragg-Brentanově geometrii s využitím CoKa záření; analýza proběhla s využitím databáze PDF-2; kvantitativní analýza byla provedena pomocí Rietveldovy metody; – *) sfalerit s příměsí železa; – **) prostorová grupa velikost vzorků - cca 30 mm

Tab. 3 Průměrné složení vzorků rudnin galen 2 až 4 [hm. %]

Tab. 3 Average chemical composition of samples of the ores marked as galen 2, 3 and 4 [wt. %]

Rudnina	galen 2		galen 3		galen 4	
Prvek	x	s _x	x	s _x	x	s _x
O	20,06	0,12	44,71	0,10	36,45	1,67
Na	0,00	0,00	0,46	0,06	0,00	0,00
Mg	0,62	0,33	2,53	0,14	0,76	0,04
As	4,35	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	1,91	0,12	7,03	0,06	7,00	0,10
Si	11,44	0,16	29,41	0,21	25,89	0,72
P	0,20	0,11	0,25	0,03	0,23	0,03
S	13,50	0,76	1,42	0,15	4,51	0,29
Pb	25,24	1,74	3,42	0,15	1,39	0,41
Ag	0,30	0,14	0,17	0,08	0,22	0,06
K	0,69	0,09	2,24	0,03	2,48	0,09
Ca	0,18	0,10	0,25	0,04	0,31	0,10
Ti	0,12	0,10	0,41	0,02	0,27	0,05
Cr	0,13	0,16	0,10	0,08	0,13	0,04
Mn	0,19	0,08	0,50	0,04	2,71	0,46
Fe	9,79	0,18	5,67	0,28	6,09	0,53
Cu	0,71	0,06	0,71	0,06	0,56	0,14
Zn	10,57	0,65	0,74	0,16	11,00	1,13
suma	100,00	0,00	100,01	0,01	100,00	0,01
proton. čís.	34,187		14,727		15,885	

Rudnina *galen 3* má průměrné chemické složení v hm. %: 44,71 O; 29,41 Si; 7,03 Al; 5,67 Fe; 2,53 Mg, 2,24 K; 1,42 S (celkem 96,43 hm. %) včetně dalších

příměsí pod 1 hm. % a také 0,71 Cu, 0,74 Zn, avšak neměla sulfidickou, nýbrž křemičitou bázi. Tento minerál, tj. křemen rovněž tvoří téměř ze tří čtvrtin

základní mineralogickou, křemičitou bází rudniny. Z dalších minerálů byl nalezen muskovit a klinochlor a pouze v limitních podílech galenit, lithargit a magnetit.

Podobně rudnina *galen 4* o průměrném chemickém složení v hm.%: 36,45 O; 25,89 Si; 11,00 Zn; 7,00 Al; 6,09 Fe; 4,51 S; 2,71 Mn; 2,48 K; 1,39 Pb (celkem 97,69 hm.%), včetně dalších příměsí pod 1 hm.% a 0,56

Cu s nevelkým podílem sulfidů měla též velký podíl křemičitanů. Rudnina *galen 4* je tvořena převážně minerálem křemenem s podílem větším než devět desetin základního obsahu. Ze zbývajících minerálů byl

zjištěn oxid spinel, dále lithargit a v limitních podílech též muskovit a rhodochrozit.

Semikvantitativní poměrná analýza: Zajímavé výsledky přinesla semikvantitativní poměrná mikroanalýza SPA práškových částic rudnin *galen 2* až *4*, jejíž výsledky jsou uspořádány v tabulce 4. Mikroanalýza spočívá ve výběru částic v zobrazení zpětně odražených, tj. rozptýlených elektronů – BSE (back scattered electrons), v němž se částice s vyššími atomovými čísly jeví vůči převládající křemičité hmotě rudniny jako výrazně jasnější.

Tab. 4 Výsledky semikvantitativní poměrné mikroanalýzy částic rudnin: *galen 2*, *3* a *4*

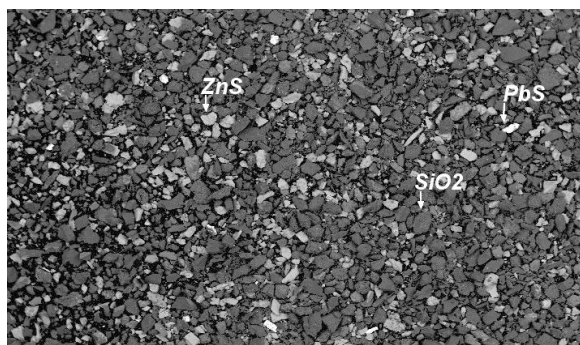
Tab. 4 Results of the semiquantitative proportionale micro-analysis of particles of the ores marked as *galen 2*, *3* and *4*

Rudnina <i>galen 2</i>			Rudnina <i>galen 3</i>			Rudnina <i>galen 4</i>		
Prvek	mg/kg	hm.%	Prvek	mg/kg	hm.%	Prvek	mg/kg	hm.%
Ag	0,00992	0,014	Ca	0,762	0,086	Cr	1,96	0,213
Ca	0,0348	0,048	Ti	1,12	0,126	Ca	2,60	0,283
Ti	0,0462	0,064	Cr	1,55	0,175	Ti	2,96	0,322
K	0,0583	0,081	Ag	2,55	0,288	Na	3,48	0,379
Cr	0,0596	0,083	Mn	2,76	0,311	P	4,81	0,523
Cu	0,199	0,277	K	3,68	0,415	Ag	5,82	0,633
Mn	0,270	0,376	P	4,89	0,552	Mg	7,56	0,823
P	0,294	0,410	Mg	6,51	0,734	Cu	7,90	0,860
Al	0,367	0,511	Cu	7,19	0,811	As	22,1	2,405
Na	0,516	0,719	Al	14,6	1,647	K	22,9	2,492
Si	0,517	0,720	Si	38,0	4,287	Zn	39,0	4,244
Mg	1,27	1,769	Na	52,9	5,968	Al	42,50	4,625
O	1,75	2,438	S	84,9	9,578	Si	56,4	6,137
Fe	9,80	13,651	Fe	120	13,538	Fe	103	11,208
S	12,5	17,411	Zn	149	16,809	Mn	104	11,317
As	12,7	17,690	O	151	17,035	O	108	11,752
Zn	12,9	17,969	Pb	245	27,640	Pb	183	19,913
Pb	18,5	25,769				S	201	21,872
suma	71,79182	100,000	suma	886,412	100,00	suma	918,99	100,00
n částic	6		12			13		
proton. čís.	40,87		37,98			34,34		
f	959,83		2752,93			436,81		
h	30,98		52,47			65,85		

Poznámka: n – značí počet analyzovaných částic na elektricky vodivé karbonové pásce vybraných v zobrazení BSE; proton. čís.– průměrné protonové číslo analyzovaných částic; f – μm^2 průměrná plocha jedné analyzované částice v μm^2 ; h – průměrná délka hrany částice redukované na čtverec v μm . Koncentrace prvků jsou seřazeny vzestupně podle hmotnostního podílu. (V 13.-15.stol. byly rudniny tříděny manuálně)

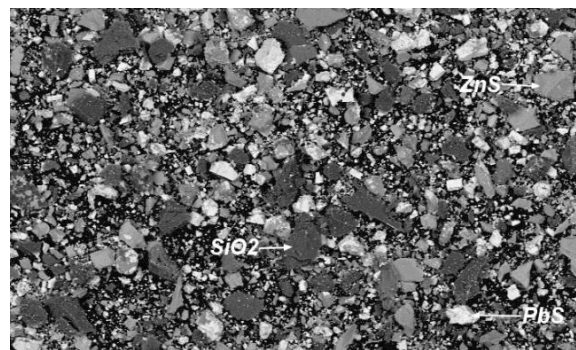
Aplikace této SPA metodiky může být vhodně demonstrována porovnáním s metodou RTG difrakční fázové analýzy: Například podle metody difrakční fázové analýzy obsahuje rudnina *galen 2* tyto podíly minerálů v %: 11 galenitu, 24 sfaleritu a 46 křemene. N Zatímco podle RTG difrakční analýzy obsahuje rudnina *galen 4* tyto podíly minerálů v jednotkách nebo desítkách % (93 hm.% křemen a ve zbytku spinel, lithargit a rhodochrozit, dle tab. 2), obsahy galenitu i sfaleritu již leží pod mezí detekovatelnosti této metody.

(Porovnej obsahy průměrného složení v tab.3, kde v *galen 2* je 25,24 hm.% Pb a v *galen 4* pouhých 1,39 hm.% Pb.) Metodikou částicové semikvantitativní poměrné mikroanalýzy SPA minerály galenit a sfalerit ještě totiž spolehlivě zaznamenáme. Je to doloženo snímky na obr. 5 a 6, kde jsou částice křemene, sfaleritu a galenitu v módu BSE zobrazeny, neboť tyto tři minerály mají výrazně rozdílná protonová čísla.



Obr. 5 Vzorok rudniny galen 4 připravený k SPA analýze na el. vodivé karbonové pásce. Foto D. Janová.

Fig. 5 Specimen of the ore galen 4 for the SPA analysis on special electrically conductive carbon strip. (Photo D. Janová)



Obr. 6 Vzorok rudniny galen 2 připravený k SPA analýze na el. vodivé karbonové pásce. (Photo D. Janová)

Fig. 6 Specimen of the ore galen 2 for the SPA analysis on special electrically conductive carbon strip. (Photo D. Janová).

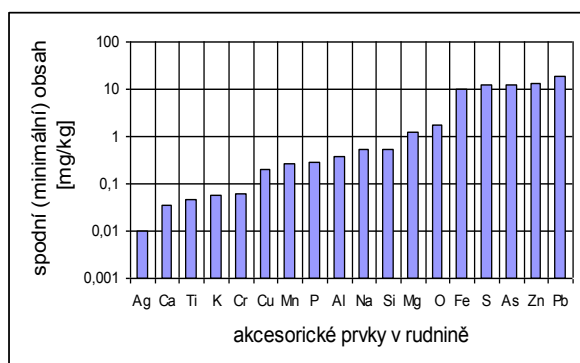
Avšak metodikou SPA lze podle intenzity zpětně odražených elektronů z mikroskopické částice *galenitu* i *sfaleritu* jako dobře rozlišitelné od základního minerálu *křemene* zřetelně zaznamenat a lze je rovněž bodově přiměřeně přesně analyzovat. Před závěrem příspěvku je tudíž ještě zařazena tab. 5, která obsahuje data z programu *J – Micro Vision* použitého ke kvantitativnímu stanovení podílů minerálů PbS – galenitu, ZnS – sfaleritu a křemene – SiO₂.

Tyto mikroskopické částice označované jako minoritní akcesorické minerály, ke kterým se zpravidla nepřihlíží ani v chemickém složení rudniny, ani ve stechiometrickém vzorci, je tak možno detekovat právě metodikou semikvantitativní poměrné mikroanalýzy SPA. Tato metoda citlivě registruje rozdílná, vesměs vyšší protonová čísla jednotlivých minoritních druhů akcesorických minerálů. Úlohou řešitele analyzujícího příslušnou rudninu, je vybrat v zobrazení BSE přiměřeně četný počet částic zobrazujících ve vybraném celku rudniny obsažené minoritní akcesorické minerály. Prakticky využitelná možnost realizace této metodiky

byla popsána v [7, 8].

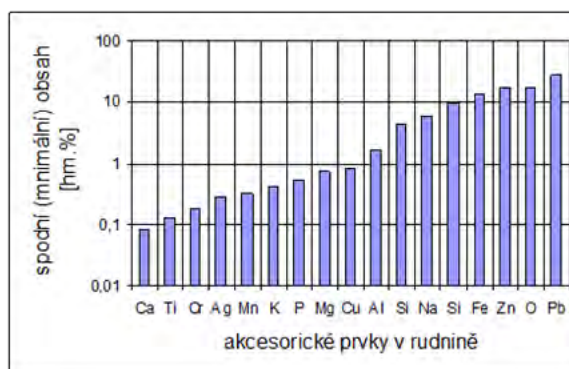
Obsahy prvků vybraných metodikou SPA v zobrazení BSE jsou udávány jako hodnoty poměrné v [mg/kg] a jsou pro příslušný analyzovaný prvek v souboru uváděny vždy k poměru k ostatním prvkům jako nejnížší, spodní, tj. minimální hodnoty. V metodice SPA totiž zůstane jistý počet akcesorických minerálů v zorném poli BSE elektronů jako neanalyzovaná část, či podíl, tj. nevyužitý zbytek.

Tab. 4 obsahující vzestupně uspořádané prvky rudnin *galen 2* až *4* podle jejich hmotnostního podílu je v daném případě ještě doplněna analýzami na obr. 7, 8 a 9, které zobrazují vzestupně uspořádané prvky stanovené v těchto vzorcích rudnin, podle metodiky SPA. V úhrnu bylo touto mikroanalýzou stanoveno chemické složení více než 30 mikroskopických částic minerálů, přičemž část z nich je doložena na obr. 10 až 15. K posouzení jejich mineralogické povahy bylo využito analyzované chemické složení vybraných částic a také stanovení jejich průměrného atomového čísla.



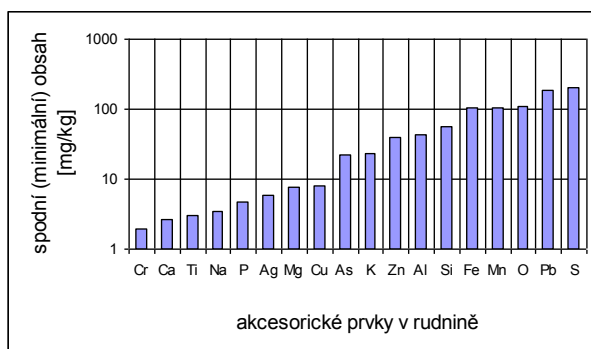
Obr. 7 SPA rozbor rudniny galen 2 stanovené obsahy prvků jsou seřazeny vzestupně.

Fig. 7 SPA analysis of the ore galen 2, contents of elements are in ascending order.



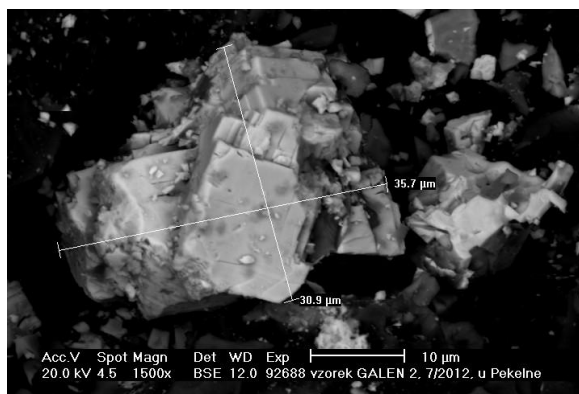
Obr. 8 SPA rozbor rudniny galen 3 stanovené obsahy prvků jsou seřazeny vzestupně.

Fig. 8 SPA analysis of the ore galen 3, contents of elements are in ascending order.



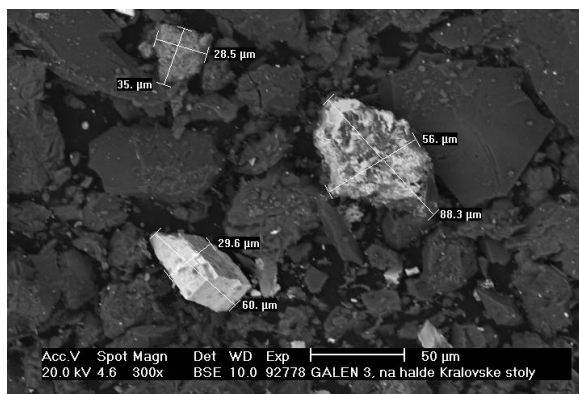
Obr. 9 SPA rozbor rudniny galen 4 stanovené obsahy prvků jsou seřazeny vzestupně.

Fig. 9 SPA analysis of the ore galen 4, contents of elements are in ascending order.



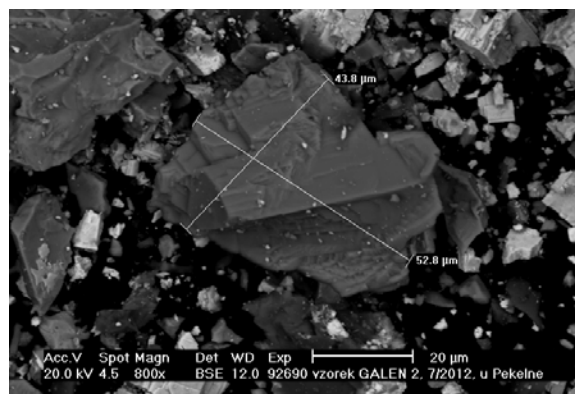
Obr. 10 Galen 2 – mineral galenit PbS o složení hm. %: 2,14 O; 0,11 Na; 0,13 Mg; 0,74 As; 0,62 Al; 1,52 Si; 0,85 P; 14,02 S; 77,68 Pb; 0,00 Ag; 0,59 Cu a 1,31 Zn s příměsí dalších prvků včetně arzenu, mědi a zinku.

Fig. 10 Ore galen 2 – mineral galenite PbS , composition wt. %: 2.14 O; 0.11 Na; 0.13 Mg; 0.74 As; 0.62 Al; 1.52 Si; 0.85 P; 14.02 S; 77.68 Pb; 0.00 Ag; 0.59 Cu a 1.31 Zn, with admixture of other elements, incl. As, Cu and Zn.



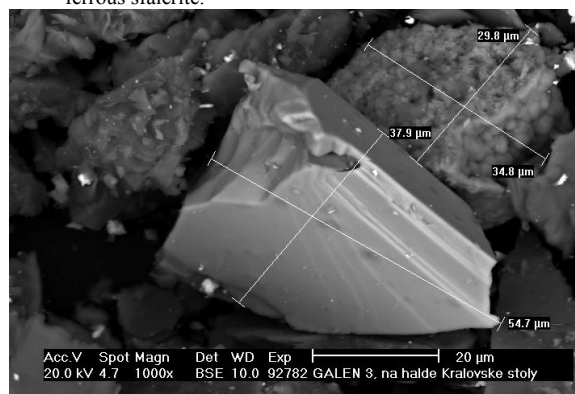
Obr. 12 Galen 3 – mineral sfalerit ZnS o složení hm. %: 12,38 O; 2,29 Na; 1,92 Mg; 1,72 Al; 6,36 Si; 0,14 P; 4,01 S; 1,11 Pb; 0,13 Ag; 0,41 K; 0,04 Ca; 0,05 Ti; 0,00 Cr; 0,22 Mn; 8,68 Fe; 0,34 Cu a 57,31 Zn (56,0x88,3 μm).

Fig. 12 Ore galen 3 – mineral sfalerite ZnS , composition wt. %: 12.38 O; 2.29 Na; 1.92 Mg; 1.72 Al; 6.36 Si; 0.14 P; 4.01 S; 1.11 Pb; 0.13 Ag; 0.41 K; 0.04 Ca; 0.05 Ti; 0.00 Cr; 0.22 Mn; 8.68 Fe; 0.34 Cu a 57.31 Zn (56,0x88,3 μm).



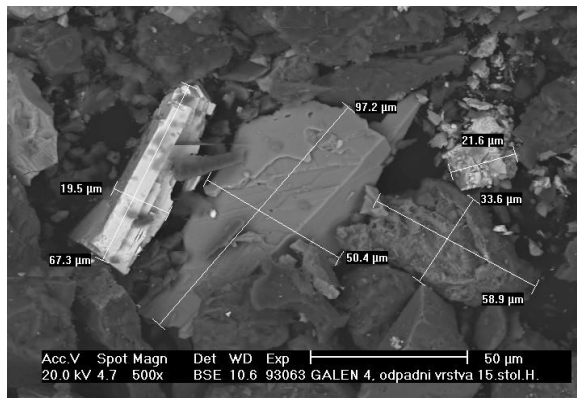
Obr. 11 Galen 2 – mineral sfalerit ZnS o složení hm. %: 0,61 O; 19,72 S; 3,00 Pb; 0,41 Ag; 0,25 K; 0,10 Ca; 0,16 Ti; 0,15 Cr; 0,15 Mn; 12,44 Fe; 0,00 Cu a 62,44 Zn s příměsí dalších prvků včetně stříbra, olova a železa často značen jako železnatý sfalerit.

Fig. 11 Ore galen 2 – mineral sfalerit ZnS , composition wt. %: 0.61 O; 19.72 S; 3.00 Pb; 0.41 Ag; 0.25 K; 0.10 Ca; 0.16 Ti; 0.15 Cr; 0.15 Mn; 12.44 Fe; 0.00 Cu a 62.44 Zn, with admixture of other elements, incl. silver, lead and iron, marked often as ferrous sfalerite.



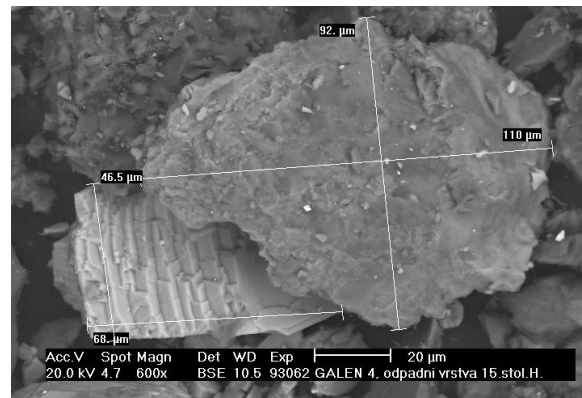
Obr. 13 Galen 3 – mineral galenit PbS o složení v hm. % obsahuje celkem 31,56 O; 0,63 Na; 0,93 Mg; 1,76 Al; 3,05 Si; 0,40 P; 6,89 S; 44,06 Pb; 0,55 Ag; 0,42 K; 0,08 Ca; 0,21 Ti; 0,13 Cr; 0,91 Fe; 0,58 Cu s dalšími prvky včetně železa a mědi (37,9x54,7 μm).

Fig. 13 Ore galen 3 – mineral galenite PbS , composition wt. %: 31.56 O; 0.63 Na; 0.93 Mg; 1.76 Al; 3.05 Si; 0.40 P; 6.89 S; 44.06 Pb; 0.55 Ag; 0.42 K; 0.08 Ca; 0.21 Ti; 0.13 Cr; 0.91 Fe; 0.58 Cu, with admixture of other elements, incl. iron and copper (37,9x54,7 μm).



Obr. 14 Galen 4 – 1. minerál galenit PbS o složení v hm.%: obsahuje celkem 2,99 O; 0,33 Na; 0,34 Mg; 0,48 Al; 0,92 Si; 0,07 P; 11,99 S; 77,13 Pb; 1,05 Ag; 0,26 K; 0,39 Cr; 0,50 Mn; 0,66 Fe; 0,84 Cu a 1,40 Zn s příměsí dalších prvků včetně stříbra, mědi a zinku (foto 93063; 19,5x67,3); – 2. minerál sfalerit ZnS o složení v hm.%: obsahuje celkem 2,72 O; 0,25 Mg; 0,00 As; 0,66 Al; 1,65 Si; 0,19 P; 16,08 S; 4,95 Pb; 0,69 Ag; 0,30 K; 0,17 Ca; 0,24 Ti; 0,06 Cr; 0,41 Mn; 8,30 Fe; 0,71 Cu a 62,45 Zn s příměsí dalších prvků včetně olova, stříbra a mědi (50,4x97,6 μm).

Fig. 14 Ore galen 4 – 1. mineral galenite PbS , composition wt.%: 2.99 O; 0.33 Na; 0.34 Mg; 0.48 Al; 0.92 Si; 0.07 P; 11.99 S; 77.13 Pb; 1.05 Ag; 0.26 K; 0.39 Cr; 0.50 Mn; 0.66 Fe; 0.84 Cu a 1.40 Zn, with admixture of other elements, incl. silver, copper and zinc (photo 93063; 19,5x67,3 μm); – 2. mineral sfalerite ZnS , composition wt.%: 2.72 O; 0.25 Mg; 0.00 As; 0.66 Al; 1.65 Si; 0.19 P; 16.08 S; 4.95 Pb; 0.69 Ag; 0.30 K; 0.17 Ca; 0.24 Ti; 0.06 Cr; 0.41 Mn; 8.30 Fe; 0.71 Cu a 62.45 Zn, with admixture of other elements, incl. leads, silver, zinc and copper, and with addition of other elements, incl. lead, silver and copper (50,4x97,6 μm).



Obr. 15 Galen 4 – 1. minerál o celkovém složení v hm.% obsahuje 12,29 O; 0,56 Na; 0,88 Mg; 0,00 As; 11,53 Al; 14,97 Si; 0,00 P; 0,26 S; 1,32 Pb; 0,44 Ag; 7,22 K; 0,17 Ca; 0,33 Ti; 0,20 Cr; 43,21 Mn; 1,06 Fe; 0,46 Cu; 5,06 Zn; podle obsahu O, Al, Mn a Zn běží nejspíše o bazický horninový minerál (foto 93062; 92,0x110,0 μm); – 2. minerál sfalerit ZnS o složení v hm.% obsahuje celkem 4,81 O; 0,00 Na; 0,59 Mg; 0,00 As; 1,04 Al; 1,58 Si; 0,64 P; 25,37 S; 0,64 P; 25,37 S; 8,73 Pb; 0,55 Ag; 0,43 K; 0,26 Ca; 0,17 Ti; 0,24 Cr; 1,12 Mn; 7,56 Fe; 0,49 Cu a 46,11 Zn (46,5x68 μm), (foto na obr. 5 až 15, D. Janová).

Fig. 15 Ore galen 4 – 1. mineral, wt.%: 12.29 O; 0.56 Na; 0.88 Mg; 0.00 As; 11.53 Al; 14.97 Si; 0.00 P; 0.26 S; 1.32 Pb; 0.44 Ag; 7.22 K; 0.17 Ca; 0.33 Ti; 0.20 Cr; 43.21 Mn; 1.06 Fe; 0.46 Cu; 5.06 Zn; judging by contents of O, Al, Mn and Zn it is probably basic rock (photo 93062; 92,0x110,0 μm); – 2. mineral sfalerite, wt.%: 4.81 O; 0.00 Na; 0.59 Mg; 0.00 As; 1.04 Al; 1.58 Si; 0.64 P; 25.37 S; 0.64 P; 25.37 S; 8.73 Pb; 0.55 Ag; 0.43 K; 0.26 Ca; 0.17 Ti; 0.24 Cr; 1.12 Mn; 7.56 Fe; 0.49 Cu and 46.11 Zn (46,5x68 μm), (photos in Figs. 5 to 15 - author D. Janová).

Jako nositele stříbra ve vzorcích polymetalických rudnin lze pokládat galenit, v němž se může rozpustit v hm.% až 1,05 Ag, při 77,13 Pb, 11,91 S, 0,84 Cu, 1,40 Zn, 0,50 Mn a 0,92 Si a 2,99 O což je 97,96 hm.% (obr. 14). Avšak i v galenitu obsah stříbra často zcela chybí (obr. 10), popřípadě je nízký (obr. 13). Ve sfaleritu bývá obsah stříbra nižší než v galenitu, kolem 0,4 hm.% (obr. 11, 12, 14, 15), avšak to jsou pouze orientační údaje. Sfalerit v sobě často rozpouští více železa, až kolem 9 hm.% (obr. 11, 12, 14, 15) a často se hovoří o železnatém sfaleritu. Lze očekávat, že metodika SPA se uplatní především při analýze vzorků hlušín odebraných z vytěžených často slepých šachtic a šachet. V nich již dnes obvykle nenacházíme původní minerály makroskopických rozměrů, ale pouze minerály

minoritní, akcesorické, které zde zůstaly zachovány po těžbě a zpracování původních primárních rudnin.

Poznámka před závěrem: V tabulce 5 je uvedena stručná základní charakteristika měření podílů galenitu, sfaleritu a křemene tvořících rudniny galen 2 a galen 4, která je podstatou metodiky SPA. Výběr mikročástic tvořících zmíněnou trojici minerálů a jejich kvantitativní obrazová analýza spočívá na odstupňovaném jasu (ztmavění) částic práškového vzorku v zobrazení zpětně odražených elektronů (BSE). Obrazová analýza proběhla prostřednictvím programu *J – Micro Vision* s využitím obr. 5 a 6. Jas obrazovky monitoru je úměrný průměrnému protonovému číslu prvků tvořících jednotlivé částice minerálů a pro tyto tři minerály jsou podíly jejich průměrných protonových čísel uvedeny přímo v tab. 5.

Tab. 5 Měření podílu akcesorických minerálů jako funkce protonového čísla cestou software: *J – Micro Vision*Tab. 5 Measurements of shares of accessory minerals as a function of of proton number by means of software *J – Micro vision*

Rudnina	galen 2	podíl %	galen 4	podíl %	protonové číslo	podíl jasu*
	minerál		minerál			
	galenit PbS	12,13	galenit PbS	0,40	73,156	1,000
	sfalerit ZnS	36,66	sfalerit ZnS	22,63	25,394	0,347
	křemen SiO ₂	51,21	křemen SiO ₂	76,97	15,065	0,206
	suma	100,00	suma	100,00		
	proton. číslo	25,898	proton. číslo	17,635		
	foto galen 2	92 689	foto galen 4	93 066		

Poznámka: Měření podílů minerálů galenit PbS, sfalerit ZnS a křemen SiO₂ proběhlo na snímcích z elektronového rastrovacího mikroskopu PHILIPS XL 30 prostřednictvím softwaru *J – Micro Vision*. * Podíl jasu částic minerálů na obrazovce monitoru rastrovacího mikroskopu byl přibližně úměrný podílům atomových čísel minerálů v tabulce 5; průměrné atomové číslo křemene je 15,065.

Závěr

V příspěvku jsou předloženy výsledky chemických a fázových analýz vzorků rudnin odebraných ze šachtic, šachet (stařin) ve Stříbrných Horách z okolí kostela sv. Kateřiny. Analýze byly podrobeny vzorky surového olova od zaniklého hornického sídliště Herliwinberg, a vzorky rudnin od šachty u štoly Pekelné pracovně značené jako galen 2, od šachty Královské značené jako galen 3 a od hutniště pod Herliwinbergem značené jako galen 4.

Základní průměrné chemické složení vzorků olova i rudnin bylo určeno energiově disperzní RTG spektrální mikroanalýzou s aplikací systému korekce ZAF (na atomové číslo, absorpci a fluorescenční zesílení). Kromě toho byla aplikována původní metodika semikvantitativní poměrné mikroanalýzy SPA práškových částic rudnin ke stanovení chemického složení základních i minoritních, akcesorických minerálů v mikročásticích odebraných vzorků rudnin galen 2 až 4.

Základní fázové (mineralogické) složení vzorků rudnin bylo stanoveno metodou RTG difrakční analýzy. V obou případech byla aplikována kombinace analytických zařízení PHILIPS XL 30 a EDAX. Bylo zjištěno, že k dominantním, primárně těženým rudninám patřily sulfidické rudniny obsahující jako minerály galenit s obsahem stříbra a sfalerit o zvýšeném obsahu stříbra a železa.

Aplikací obrazového programu *J – Micro Vision* a metodiky SPA bylo ověřeno, že minerály galenit i sfalerit jsou obsaženy i v rudnině galen 4, kde jsou jejich detekční možnosti již pod limitem 2,0 – 3,0 % běžně aplikované metody RTG difrakční analýzy.

Poděkování

Výzkum byl realizován projekty: - NETME Centre financovaného z Operačního programu výzkum a vývoj pro inovace, který je spolufinancován ERDF (European Regional Development Fund) reg. č. CZ.1.05/2.1.00/01.0002, a - CEITEC Central European Institute of Technology (ERDF) reg. číslo (CZ.1.05/1.1.00/02.0068).

Literatura

- [1] ROUS, P., MALÝ, K.: Průzkum terénních stop po zpracování polymetalických rud na Havlíčkovobrodsku. In *Mediaevalia archaeologica – Těžba a zpracování drahých kovů: sídelní a technologické aspekty*, 6/2004, s. 140
- [2] MALÝ, K., ROUS, P.: Ověření výpovědních možností trusek z Jihlavska a Havlíčkovobrodsku. In *Archaeologica historica* 26/01, 2001, s. 67-87
- [3] PŮŽA, F.: *Kronika Příbyslavská*. Společenstvo různých živností v Příbyslavi. Příbyslav, 1914, 309 s.
- [4] STRÁNSKÝ, K., JANOVA, D., STRÁNSKÝ, L., JAN, V., KAVIČKA, F., SEKANINA, B., BRHEL, J., HOLEŠÁK, J.: Historická těžba a zpracování polymetalických rud v okolí Stříbrných Hor, Růženiny a Pekelné štoly. *Hutnické listy*, roč. LXVI, 2013, č. 1, s. 74-82
- [5] SEVRJUKOV, N.N., KUZMIN, R.A., ČELIŠČEV, J.V.: *Obecné hutnictví*. SNTL, Praha, 1958, 653 s.
- [6] RASL, Z., STRÁNSKÝ, K., JANOVA, D., STRÁNSKÝ, L., BUCHAL, A.: Materiálové hodnocení částí základového kamene Karlova mostu. In *Z dějin hutnictví 35*, Rozpravy NTM 194, Praha 2005, s. 31-43.
- [7] STRÁNSKÝ, K., JANOVA, D., POSPÍŠILOVÁ, S., DOBROVSKÁ, J.: Poměrná semikvantitativní mikroanalýza těžkých kovů v horninách, struskách a rudách. *Hutnické listy*, roč. LXII, 2009, č. 3, s. 84-89, ISSN 0018-8069
- [8] STRÁNSKÝ, K., JANOVA, D., POSPÍŠILOVÁ, S., DOBROVSKÁ, J.: Možnost poměrné semikvantitativní mikroanalýzy v horninách, rudninách a struskách. *Slévárenství*, roč. LVII, 2009, č. 7-8, s. 268-270

nová literatura

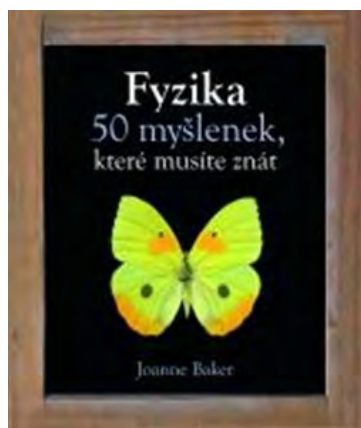
Joanne Baker

Fyzika – 50 myšlenek, které musíte znát

(Recenze Ing. RNDr. Bohumil Tesařík)

Vychází ideální úvod do moderní fyziky pro laiky.

"Když chci něco objevit, začnu tím, že si přečtu o všem, co už se v tomto oboru udělalo v minulosti - na to jsou všechny ty knihy v knihovnách." (cit. T. A. Edison) – "Musíme prověřovat staré ideje, ať patří minulosti, neboť je to jediný prostředek k pochopení důležitosti nových idejí a hranic jejich správnosti." (cit. Albert Einstein) – "Věda není nic než soubor pokusů, které se povedly." (cit. Paul Valéry)



Od svého založení v roce 1992 vydalo pražské Nakladatelství Slovart již více než tisíc titulů, převážně z oblasti populárně naučné literatury včetně řady překladů licenčních knih z produkce předních světových nakladatelství.

Mimořádně úspěšnou ediční řadou je "50 myšlenek, které musíte znát", ve které vyšlo v uplynulých čtyřech letech pět titulů (Matematika, Filozofie, Management, Psychologie, Digitální svět). V dnešní době internetu si sice může každý vyhledat jakoukoli potřebnou informaci, ovšem ne vždy seriózně ověřenou. Protože stále ještě "papírové" knihy nezanikly, mohou publikace z této řady pomoci zájemcům v celkové orientaci a zamyšlení nad vybranými základními vědními obory, jejich myšlenkovým vývojem a jeho souvislostech s vývojem lidské společnosti. Prozatím naposledy vydaný svazek má na obálce nápis "FYZIKA – 50 myšlenek, které musíte znát" (1. vyd., Slovart, Praha 2013, 208 s.) a obsahuje pět desítek jasně a srozumitelně formulovaných úvah o dějinách fyzikálních objevů a o významu a principech fyzikálních zákonů a teorií, které vysvětlují nejen chování, ale i samotnou existenci vesmíru.

Řecké slovo "fýsis" znamená "příroda", takže fyzika je vlastně věda o přírodě. Toto označení vzniklo v době, kdy vědy o přírodě nebyly ještě rozlišeny. Nejdříve byla fyzika považována za součást filozofie ("přírodní filozofie"), teprve až v 19. století se začal používat název fyzika v dnešním smyslu. Z mnoha současných obecných definic fyziky uvádíme jednu z nejnovějších, velkému třesku, Feynmanovým diagramům, Olbersovu

kteřá se nám jeví jako nejvýstižnější (podle I. Školl: Dějiny Fyziky, Praha 2009): "Fyzika je základní věda o nejobecnějších vlastnostech přírodních objektů a zákonitostech přírodních jevů, která vychází z pozorování, zkušeností a experimentů; jejich výsledky zpracovává matematicky a své výpočty a teorie systematicky experimentálně ověřuje. Výsledky fyzikálního poznání slouží lidstvu v jeho technické a společenské praxi a z této praxe čerpá fyzika opět nové podněty a prostředky ke svému výzkumu." Bez ohledu na to, že fyzika (spolu s matematikou) patří k obtížným vědním disciplínám, neustále na ni všichni narážíme v každodenním životě. Plná překvapení je zvláště moderní fyzika (kde se slévají dva myšlenkové proudy – teorie relativity a kvantové fyziky), částečně se vracející ke svým filozofickým kořenům, když poskytuje na náš svět překvapivé pohledy, které zdánlivě odporují našim dosavadním zkušenostem a představám.

Autorka knihy je zkušená spisovatelka a v současnosti redaktorka prestižního mezinárodního vědeckého časopisu Nature, Joanne Bakerová, Ph.D., která je obdařena nadáním srozumitelně vysvětlit i ty nejsložitější a nejnáročnější problémy. Proto díky jasnému, čtivému a srozumitelnému textu se toto dílo může stát ideálním úvodem do moderní fyziky i pro laiky, kteří si ze školních let pamatují jen něco o tom, že se Archimédes rád koupal. Ve čtyřech tematických celcích (Hmota v pohybu, Fyzika vln, Kvantové hlavolamy, Dělíme atomy, Prostor a čas) seznamuje čtenáře s historickými milníky (bez chronologického uspořádání) v chápání fyzikálního světa, jako jsou Keplerovy zákony pohybu těles, Newtonův gravitační zákon, Bernoulliho rovnice, Huygensův princip, zákony zachování energie a hybnosti, Brownův pohyb, teorie elektrických obvodů či indukční pravidla atd. Zároveň ale také objasňuje místy až zarážející závěry moderních vědeckých teorií – od Planckova zákona k Pauliho vylučovacímu principu, od Schrödingerovy kočky k teorii strun, antihmotě, jaderné fúzi, Hubbleovu zákonu, a Fermiho paradoxu a dalším. Jednotlivé kapitoly jsou

doprovázeny řadou užitečných informací, jako je biografie předních fyziků, časový sled klíčových událostí daného oboru, názorná schémata a autentické citace. Znáte například Keplerův epitaf v Regensburgu "Měřil jsem nebe, nyní měřím stíny, myšlenkami ve hvězdách, tělem na zemi" nebo myšlenku Nielse Bohra "Opakem pravdivého tvrzení je nepravdivé tvrzení. Ale opakem hluboké pravdy může být i jiná hluboká pravda"?

Kniha má fragmentární charakter. Proto ji také není nutné číst popořádku, svým způsobem je jakousi antologií. Můžeme v ní bez výčitek náhodně listovat a hledat ochranu před ztrátou paměti nebo získávat zcela nové vědomosti.

John D. Barrow

Sto důležitých věcí, které nevíte

(Recenze Ing. RNDr. Bohumil Tesařík)

Matematika našeho každodenního života.

"Hlavní příčinou problémů je jejich řešení." (cit. Eric Sevareid, americký novinář) – "V teorii není žádný rozdíl mezi teorií a praxí. V praxi ale je." (cit. Lawrence Peter "Yogi" Berra, americký hráč basketbalu a manažer) – "Neexistuje jediná oblast matematiky, a to jakkoli abstraktní, která by se jednou nedala aplikovat na jevy reálného světa." (cit. Nikolaj Ivanovič Lobačevskij, věhlasný ruský matematik)



"Někdy pro stromy nevidíme les. Obrovská čísla přesahují naše chápání. Je těžké si představit milion, o miliardě vůbec nemluvě.

Rozměrově omezit věci pomáhá je činit skutečnějšími a bezprostřednějšími. V roce 1990 se poprvé objevil návrh na symbolické zobrazení stavu světa, o dva roky později

"Sto důležitých věcí, které nevíte (a ani nevíte, že je nevíte)", které pro české čtenáře s podtitulem "Matematika všedního dne" připravilo nakladatelství Dokořán (Praha, 2013, 304 s.) Jejím autorem je britský matematik a profesor na univerzitě v Cambridge John D. Barrow, dobře známý všem našim čtenářům populárněvědecké literatury. Již v 90. letech vyšla v češtině jeho výjimečná kniha "Teorie všeho". Otázkám vztahu matematiky, fyziky a kosmologie se věnoval i v dalších publikacích "Vesmír plný umění", "Pí na nebesích", "Konstanty přírody" a "Kniha o nekonečnu", které byly do češtiny rovněž přeloženy. Rolí obrazového znázornění vědy se zabývá publikace "Vesmírná galerie", která stojí tématicky na pomezí historie vědy a umění. Nová kniha představuje naopak hravou část autorovy tvorby a dokládá jeho zálibu v nečekaných závěrech a paradoxech spojujících vědecké (a zejména matematické) uvažování o každodenním životě. Rovněž ukazuje, jak i jednoduché myšlenky mohou vrhnout nové světlo i na věci, které by se nám jinak mohly zdát všedně nudné, a obvykle je proto prostě míváme bez povšimnutí. Matematika je zajímavá a důležitá, protože nám může o okolním světě sdělit věci, jichž se jinak dobrat nelze. Kupodivu se to například týká nejen hloubky fyzikálního poznání základních stavebních prvků vesmíru či objektů typu černých děr, kde by se to dalo očekávat, ale i záležitostí zcela všedních.

Kniha, složená bez záměrného uspořádání, skrytého řádu či neviditelné osnovy, z kousků a úlomků, poskytuje odpovědi na sto takových otázek. Zjistíte, jaké paradoxy mohou nastat při výběru dezertu, proč obvykle čekáte v obchodě v delší frontě nebo jedete v pomalejším dopravním pruhu. Co všechno může komplikovat tak banální proces, jako je práce s kopírkou a změna velikosti stránky? Dojde na loterie,

prezentovaný na konferenci OSN o životním prostředí a rozvoji v Rio de Janeiru: celá lidská populace je zmenšena tak, že tvoří jedinou globální vesnici o 100 lidech, jejichž skupiny podle různých hledisek však zůstávají v poměru podle reálného světa. Jak by taková vesnice vypadala? Žilo by v ní 60 lidí z Asie, 14 Afričanů, 13 lidí z obou Amerik, 12 Evropanů a 1 Australan či Novozélandčan. Bělochů by bylo 30. Pouhých 5 lidí by vlastnilo 32 % veškerého majetku a všech pět by bylo ze Spojených států. Z celé stovky všech vesničanů by 80 mělo průměrnou životní úroveň, 34 by neumělo číst, 50 by trpělo podvýživou, jen 7 by vlastnilo počítač a jen jeden by měl vysokoškolské vzdělání. Divná vesnice, že?"

Touto "vizualizací" aktuálního problému složení a z něho vyplývajících potřeb současného lidstva, končí první vydání překladu (Jaroslav Drahoš) nové knihy

sázení na dostizích, dělení majetku při rozvodu, na účetní triky i klopotné cesty opilců. Dozvíte se něco o Shakespearově slovní zásobě i o fungování vyhledávače Google, a navíc ještě získáte několik tipů pro investování. Nebo vám matematika může zdůvodnit některé empiricky známé jevy – třeba proč mají etnický nebo jinak smíšená společenství automaticky vyšší tendenci k segregaci, jak vzniká davová panika nebo proč přírodní výběr nezařídil, aby byli všichni lidé chytřejší. Podnětem pro mnohé příklady, byly cíle sledované projektem Matematika pro třetí tisíciletí,

který autor roku 1999 řídil na cambridžské univerzitě. Měl ukázat, že matematika má co říci k většině věcí ve světě, který nás obklopuje.

Závěrem potěšíme čtenáře, kterým ve škole připadalo slovo matematika jako šíření poplašných zpráv. Někde v textu publikace najdete jen běžná slova, sem tam i čísla, tu a tam objevíte poznámky, jež vás upozorní na některé matematické a fyzikální vzorce, které stojí v pozadí řešeného problému.

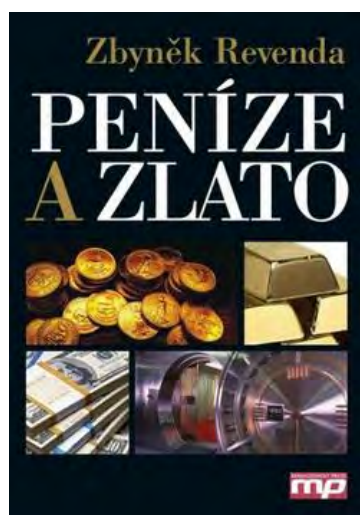
Zdeněk Revenda

Peníze a zlato

(Recenze Ing. RNDr. Bohumil Tesařík)

Historická, politická, ekonomická a sociální analýza představ o návratu zlata do role peněz.

"Dobrou noc, mé milované penízky. Spěte tiše, spěte sladce, Bůh vás ochraň od inflace." (cit. Scrooge McDuck) – "Na každou složitou otázku existuje jednoduchá, snadno srozumitelná nesprávná odpověď." (cit. Henry Louis Mencken) – "Každá předpověď je obtížná, zejména týká-li se budoucnosti." (cit. Niels Bohr)



Zlato mnohé lidi zbavuje soudnosti. Jde o zkušenost známou nejméně tři tisíce let. Dlouhá historie peněz je od začátku až do poměrně nedávné doby spojena s drahými kovy – zlatem a stříbrem. Relativně levnému stříbru, ačkoli v mnoha peněžních systémech dominovalo, nebyla věnována větší

pozornost. O to větší zájem se soustředil na mnohem vzácnější a dražší zlato. V historii lidstva byly "testovány" různé peněžní systémy, od plnohodnotných mincí přes papírové peníze až po bezhotovostní měnu. Výsledkem je současný systém založený na mincích z běžných kovů (relativně nevýznamné), bankovkách emitovaných centrálními bankami (významnější) a nekrytých bezhotovostních penězích v podobě rezerv obchodních bank u centrální banky a prostředků nebankovních subjektů na vkladech u obchodních bank (nejvýznamnější). Již ukončený trend demonetizace zlata byl přes různé a dočasné zvraty jednoznačný a vyústil do existence peněz bez vazby na zlato. Vždyť zlato je drahý kov a bude ho pro měnové účely vždy naprostý nedostatek.

Aktualizované druhé vydání knihy "Peníze a zlato" (Management Press, Praha, 2012, 260 s., ISBN 978-80-

7261-260-7), díla předního českého odborníka v oblasti peněžní ekonomie a bankovníctví a vedoucího katedry měnové teorie a politiky na fakultě financí VŠE v Praze prof. Ing. Zdeňka Revendy, CSc. (první vydání získalo v roce 2010 "Cenu rektora VŠE za prestižní publikaci"), je zpracováno s využitím nejnovějších údajů a trendů a rozšířeno zejména o podrobné reakce na dogmata zastánců zlata. Představuje zásadní příspěvek do diskuse o centrálních bankách a nadměrné emisi peněz jako možných hlavních původcích současné finanční a ekonomické krize a o možnostech obnovení tzv. zlatého standardu (uplatnění zlata v peněžních funkcích), kterou v posledních letech vyvolaly články publikované v zahraničním i našem tisku. Jejich autoři v některých případech nejenže došli k závěru, že "návrat" zlata je realizovatelný, ale dokonce jej přímo požadovali z důvodu umožnění emise peněz libovolným subjektům. Jinak řečeno, stačí přece obnovit krytí peněz zlatem a již nikdy nebudou žádné ničivé finanční krize. Mnoho čtenářů této publikace si bude zřejmě pokládat otázku, zda se nevracíme do hluboké minulosti. Jak se autor přiznává, někdy průběžně mezi ně patřil on sám.

Autor v deseti přehledně uspořádaných kapitolách (Peníze, zlato a bankovní systém, Peníze a ekonomický růst, Historie peněz, Peněžní standardy, Zlatá nespravedlnost, Zlato, banky, množství peněz v oběhu a ceny, Vývoj cenové hladiny, Svobodné bankovníctví, Svět podle metalistů, Perspektiva zlata) shrnuje historii peněz a peněžních systémů, která byla v podstatě od svých počátků až do poměrně nedávné doby spojena s drahými kovy, a podrobně se věnuje úloze zlata v peněžním oběhu. Popisuje vývoj různých forem peněz od zlatých platidel až po současné peníze nekryté zlatem a za zlato nesměnitelné. V teoretické rovině i na

konkrétních číselných údajích, především z České republiky, Spojených států a Evropské měnové unie, analyzuje úvahy o obnovení role zlata v peněžním systému a dokazuje jejich nerealnost. Ideální "zlatý systém" by byl možná vynikající a honosný, avšak zastánci a propagátoři obnovení systému peněz plně krytých zlatem, za zlato neomezeně směnitelných a emitovaných různými bankovními i nebankovními subjekty vycházejí z neúplných, značně zkreslených a v mnoha směrech ideologizovaných až naivních představ o současné realitě, a to nejen ekonomické. Kritickou pozornost autor věnuje rovněž tzv. svobodnému bankovníctví, jehož zastánci jsou relativně méně striktní ve svých požadavcích na zlato, a dokládá nekonzistentnost a iluzornost úvah o možnostech jeho obnovení, resp. reálného fungování.

Uváděná historická data a odkazy na různé politické, sociální a hospodářské systémy v dějinách lidské společnosti sice slouží zejména ekonomickým

potřebám, představují však také jedinečné zpestření a informační obohacení jinak převážně odborného stylu výkladu. Přestože je publikace primárně určena studentům vysokých škol ekonomického zaměření, pracovníkům v bankovním sektoru a další odborné veřejnosti s podobným oborovým zaměřením, zaujme také všechny ostatní zájemce o problematiku vztahu mezi penězi a zlatem, kteří znají základy ekonomie a peněžnictví. Proto jsou popsány některé skutečnosti pouze obecně s odkazy na podrobnější výklady v dostupné literatuře. Aktuální číselné údaje jsou až na výjimky vztaženy ke konci roku 2012. Jak autor uvádí v předmluvě, přesně předpovídat lze pouze minulost. Zlato se však do dominantní peněžní role, ať již v podobě krytí peněz či povinné směnitelnosti, nikdy nevrátí.

Ekologická investice v ArcelorMittal Ostrava

http://www.arcelormittal.com/ostrava/AM_tz_276_s1_cz.html

Huť ArcelorMittal Ostrava zahájila investici na snížení emisí oxidů dusíku na své tepelné elektrárně. Na miliardové ekologické zakázce bude s hlavním dodavatelem ČKD Praha DIZ spolupracovat i řada místních firem. Denitrifikace je součástí celkové ekologizace elektrárny, do které také patří loni zahájené odsíření, a přinese celkové snížení emisí plynů z energetiky.

Na miliardovou investici získala energetika ostravské huti dotaci ve výši 40 % od Státního fondu životního prostředí.

Generálním dodavatelem této ekologické investice je společnost ČKD Praha DIZ. Na dílčích dodávkách se bude podílet i řada společností z Moravskoslezského kraje, jako například Vamoz servis na montážních a stavebních pracích, ostravská pobočka společnosti Siemens, která dodá nové řídicí systémy a systémy pro měření a regulaci, a společnost Orgrez, jež se bude podílet na projektování a realizaci skladování a distribuce reagentů. Zapojí se také menší místní firmy jako Protis Plus nebo Investing servis a další.

Po dokončení investice se sníží emise oxidů dusíku ze tří kotlů (kotel č. 8, 9 a 10) o více než polovinu. Již probíhající odsíření za 0,5 mld. Kč přinese více než čtyřnásobné snížení emisí SO₂ ze stejných kotlů. Po dokončení ekologizace energetiky se současně sníží i emise prachových částic a všechny tři kotle budou plnit přísně emisní limity, které vstoupí v platnost v roce 2016.

L J

hutnictví ve světě

Rozšíření aglomeračního závodu na Ukrajině

<http://www.steel-grips.com/index.php/en/articles/46-pr/122-siemens-designs-sinter-plant-for-ukrainian-steel-producer-emz.html>

Jenakijevskij metalurgičeskij závod (EMZ) na Ukrajině, sídlící v Donbaské pánvi, objednal u firmy Siemens Metals Technologies zařízení pro aglomeraci o ročním výkonu 4,3 mil. t. Nové zařízení bude mít selektivní recirkulaci spalín, při níž se asi polovina odcházejících spalín vrací do aglomeračního procesu. Snižuje se tím množství odcházejících plynů na polovinu a zároveň to vede k úspoře koksu. Množství vypouštěného CO₂ se sníží o 10 %. Odcházející plyn se vyčistí na zařízení Meros (Maximized Emission Reduction Of Sintering) a emise se tím sníží o 99 %.

Zařízení je projektováno tak, že bude využívat místní velmi jemné koncentráty. Bude plně automatizováno. Výstavba by měla začít ve druhém kvartálu 2014 a provoz by měl být zahájen v r. 2016. Kapacita aglomerace se výstavbou tohoto zařízení téměř zdvojnásobí. EMZ má výrobní závody v Jenakijevě a v Makiivce. Je součástí metalurgické divize Metinvest Group. Specializuje se na výrobu sochorů a dlouhých vývalků.

L J

Výstavba linky pro zušlechťování a loupání tyčí v Třineckých železárnách

<http://www.trz.cz/web/trzocel.nsf/link/msg379D344E7D3D3A52C1257BBF003EACA1>

Tyče představují významnou položku v sortimentu Třineckých železáren a. s. Vedení podniku se rozhodlo, že pro další zvýšení jejich kvality vybuduje zušlechťovací a loupací linku. Dnes je nutné část výroby převážet na tepelné zpracování do dceřiné firmy Sochorová válcovna v Kladně. Nová linka se buduje na ploše 12 000 m². Bude využívat indukční ohřev, což je investičně výhodnější a zušlechťovaná tyč má lepší vlastnosti. Navíc tento způsob ohřevu není spojen se vznikem emisí. Zušlechťovací linka

bude zpracovávat tyče o průměru 16 až 80 mm při délce až 10,5 m s výkonem 3 t/h. Loupací linka bude zpracovávat tyče o průměru 16 až 90 mm při délce až 10,5 m s výkonem 70 kt/r. Velká část výroby je určena pro export.

L J

Další válcovny trubek v USA

SMS Meer to provide Valourec Star with cross-roll piercing mill. Iron & Steel Technology. August 2013, s. 6-7

Bri-Steel establish benchmark in large seamless pipe manufacturing. Iron & Steel Technology. August 2013, s. 8-9

Borusan Mannesmann partners with Siemens for its first U.S. facility

Americká firma Valourec Star (dříve V+M Star) objednala u německé firmy SMS Meer dodávku Mannesmannovy děrovací stolice pro válcovnu trubek v Youngstownu ve státě Ohio. Cílem je zvýšit kvalitu a snížit náklady na údržbu. Nová děrovací stolice se vyznačuje vysokou tuhostí. Instalace stolice je naplánována na 4. kvartál 2014.

V prosinci 2012 roku byl zahájen provoz na nové válcovně trubek malých průměrů pro ropný a plynárenský průmysl v severní Americe. Má roční výrobnost 350 000 t a investiční náklady na její výstavbu dosáhly 1,05 mld. USD.

Americká firma Bri-Steel, která se také zabývá výrobou trubek, již dříve zahájila výrobu rozšiřovaných trubek o průměru 762 mm (30"). Nyní ohlásila zahájení výroby rozšiřovaných trubek o průměru 914,4 mm (36"), současně má možnost vyrábět i trubky o průměru 812,8 a 963,6 mm (32 a 34").

Turecký výrobce trubek, firma Borusan Mannesmann, expanduje do USA, staví tam svařovnu trubek. Zařízení dodá firma Siemens. Kromě odporového svařování to budou krokové pece pro tepelné zpracování, vysokotlaké tryskové zařízení pro kalení a další. Počítá se se zahájením výroby ve 3. kvartálu 2014. Bude to první výrobní závod v USA, který bude mít tureckého majitele.

L J

Thixotropní tváření slitiny Al7Si obsahující železo

TSUNEKAWA, Y., OKUMIYA, M., MOTOMURA, T.: Thixoforming with Hypoeutectic Al-7wt%Si Alloy Billets Containing Different Amounts of Impurity Iron. In: Metal Forming 2012, AGH Krakov 16.-19.9.2012, s. 759- 762

Kovové výrobky se ve velkém rozsahu recyklují, což je důležité z ekonomických i ekologických důvodů. Přináší to však jeden problém. Komunální hliníkový šrot obsahuje určité množství železa, které je, přesto však má negativní vliv na vlastnosti některých hliníkových slitin, především těch, které obsahují křemík. Přítomnost železa vede u nich ke vzniku fáze β -Al₅FeSi, která tvoří ve struktuře velké destičky a ty způsobují křehkostslitiny. Nepříznivý vliv železa lze poněkud zmírnit přidávkou manganu.

Jako nejlepší způsob zpracování takto znečištěné slitiny se ukázala přetavba s narušováním průběhu krystalizace působením ultrazvuku, která vedla k dosažení jemné struktury. Odlité špalíky se ohřály do polotekutého stavu a tvářely se kováním. Ve struktuře takto zhotovených součástí zůstaly sice destičky β -Al₅FeSi, ale ty jsou výrazně kratší a tlustší. Mechanické vlastnosti jsou dobré až do obsahu železa asi 2 %. Pokud se však při odlévání přetavené suroviny nepoužije narušování krystalizace ultrazvukem, může být obsah železa jen asi 1 %.

L J

Kobe Steel rozšiřuje kování hliníku

http://forgingmagazine.com/forming/expansion-complete-kobes-forging-plant-china?NL=FORG-01&Issue=FORG-01_20130501_FORG-01_590&YM
Kobe's forging expansion now complete in China. Forging, May/June 2013. s. 40
<http://forgingmagazine.com/forming/kobe-steel-expansion-underway-kentucky?NL=QMN-01>

Japonská firma Kobe Steel Ltd. spolu se dvěma čínskými investory založily v Suzhou v provincii Inabe Mie zápusťkovou kovárnu na slitiny hliníku nazvanou Kobe Aluminum Automotive Products (China) Co. Ltd. (KAAP). Prvotní investice činila 32 mil. USD a byla vybudována jedna linka s mechanickým lisem 63 MN a zařízení pro tepelné zpracování. Je to věrná kopie kovárny Kobe Aluminum Automotive Products v Bowling Green ve

státě Kentucky v USA. Dodává výkovky podvozkových dílů především pro čínské automobilky, které v r. 2012 vyrobily 19 mil. vozů a počítají s dalším růstem výroby. Roste však poptávka z Japonska, USA i z Evropy. Současná kapacita je 1,5 mil. výkovků za rok a začalo se s výstavbou druhé linky opět s mechanickým lisem 63 MN. Kapacita kovárny se zvýší na dvojnásobek. Součástí druhé etapy výstavby je i instalace tavicí pece a zařízení pro odlévání sochorů. Náklady na toto rozšíření se plánují ve výši 57 mil. USD.

Firma Kobe Steel vyrábí hliníkové výkovky také v Japonsku v prefektuře Daian. Ve zmíněném závodě v USA staví zařízení na výrobu hliníkových tyčí protlačováním.

Další rozšíření kapacit výroby hliníkových součástí ohlásila firma Kobe Steel Ltd. ve svém dceřiném závodě Kobe Aluminum Automotive Products LLC v Bowling Green v USA ve státě Kentucky. V současné době má kovárna 4 lisy o síle až 63 MN, které byly instalovány v letech 2005 až 2007. Měsíčně se na nich vyrábí 270 000 hliníkových výkovků. Jsou to především součástky kompresorů pro klimatizační zařízení. Nákladem 66 mil. USD se vybuduje nové tavicí zařízení a dva lisy. Nová hala bude mít 8000 m². Na nových lisech se budou kovat podvozkové díly pro osobní automobily. Výroba by měla začít na jaře 2014.

L J

Nová elektroocelárna pro výrobu obřích ingotů v Jižní Koreji

Taewoong to build new steelmaking plant. Metallurgical Plant and Technology 2013, č. 3, s. 15

Jihokorejská společnost Taewoong Corporation objednala u firmy Inteco dodávku ocelárny včetně zařízení pro odlévání velkých ingotů. Ocelárna bude postavena v Busanu. K hlavním výrobním agregátům bude patřit elektrická oblouková pec 120 – 150 t, pánvová pec, odplynovací zařízení VD-VOD, zařízení pro odlévání ingotů včetně kesonu pro odlévání ve vakuu. Zařízení umožňuje odlévání ingotů o hmotnosti větší než 700 t. Ocelárna by měla jít do provozu v lednu 2015.

L J

Lis pro Mogilevský metalurgický závod

<http://forgingmagazine.com/forming/danieli-breda-building-new-forging-complex-mmz>

Běloruská ocelárna Mogilevský metalurgický závod (MMZ) zpracovává železný šrot v elektrické obloukové peci. Tato firma objednala u italské firmy Danieli Breda linku pro kování náprav železničních vozů. Hlavním výrobním agregátem bude hydraulický lis 11 MN se dvěma integrovanými manipulátory. Výstavba linky trvala jeden rok. Bude se zde kovat 45 000 náprav za rok. Ohřívací pec a pec pro teplené zpracování dodává dceřiná společnost Danieli Olivotto Ferr .

Linka má vysoký stupeň automatizace počínaje manipulací a dělením vstupních polotovarů. Příslušný automatizovaný systém řízení vyvinula firma Danieli Automation. Vykované nápravy se budou rovnat, pak se uřežou konce, provede se ultrazvuková kontrola a tryskání povrchu. Součástí dodávky je i zkušební laboratoř.

LJ

Nový stroj pro radiální kování v USA

<http://forgingmagazine.com/qc/universal-stainless-forging-operation-continues-progress>

Americká firma Universal Stainless & Alloy Products Inc. vyrábí ve svém závodě v North Jackson ve státě Ohio nerezavějící oceli, nástrojové oceli a další náročné materiály. Většinou se překovávají do tyčí kruhového i čtvercového průřezu. Někdy se vyrábějí i osazované výkovky. Výkovky se používají při výrobě zařízení pro kosmický program, ve zbrojním průmyslu, energetickém strojírenství, petrochemickém průmyslu a v dalších odvětvích. Firma nyní instalovala radiální kovací stroj od firmy SMS Meer. Stroj byl uveden do provozu v r. 2012. Je to největší radiální kovací stroj na západní polokouli.

Pro výrobu kvalitních vstupních polotovarů byla instalována vakuová indukční pec (VIM), dvě pece pro vakuové obloukové přetavování (VAR) a zařízení pro elektrotruskové přetavování. Rovněž bylo instalováno zařízení pro dokončovací operace. Celkové investiční náklady dosáhly 104,5 mil. USD.

LJ

Ve VITKOVICE HEAVY MACHINERY kovou titan

<http://www.novinky.cz/ekonomika/309742-krome-oceli-umi-ve-vitkovicich-kovat-uz-i-titan-jako-prvni-v-cesku.html>

Strojírenská skupina Vítkovice Machinery Group je první firmou v ČR, která umí zpracovávat titanové výkovky. Takovou výrobu dosud zvládá jen 15 firem na světě. Ve Vítkovicích se kovou z titanu tyče na radiálním kovacím stroji ve Vítkovice Hammering. Prvních 10 t titanu v podobě kruhových tyčí o průměru 135 mm a délce 12,5 m najde uplatnění v medicíně. Jde o speciální obor, ve kterém se pohybuje jen malá skupina výrobců z USA, Velké Británie, Francie, Německa, Ruska, Itálie a Číny. ČR je osmou zemí, kde se mohou produkovat titanové výkovky pro kosmický program, letectví a medicínské využití. Přejít z kování oceli na kování titanu je technologický skok. Vysoce kvalitní neželezné kovy se kovají v menších objemech, ale s násobně vyšší přidanou hodnotou a tedy i cenou, než mají ocelové výkovky.

Zhruba 30 % produkce velkého radiálního kovacího stroje využije skupina Vítkovice Machinery Group sama, podstatná část výroby pak směřuje na export. Odběratelé jsou nejen v Evropě, ale také v Rusku, Indii či Jižní Americe.

LJ

Nové indukční ohřívačky

<http://forgingmagazine.com/heating/two-induction-heating-systems-ovako?NL=FORG-01&Issue=FORG-01>
<http://forgingmagazine.com/heating/new-induction-heating-system-forjasul>

Švédská firma Ovako Tube & Ring AB objednala u firmy SMS Elotherm dvě indukční ohřívačky, které mají vysokou energetickou účinnost a současně zabírají málo místa. Firma Ovako provozuje ocelárnu, která ročně vyrábí 500 000 t oceli. Dále provozuje válcovnu vyrábějící 120 000 t trubek za rok a válcovnu kroužků s výrobností 45 000 t/r.

Instalovaná ohřívačka SMS AloBar dosahuje výkon až 8000 kg ohřátých tyčí o průměru až 130 mm za hodinu. Instalovaný výkon činí 4000 kW. Součástí dodávky je i manipulační zařízení pro sázení tyčí, nůžky pro stříhání za tepla a robot pro přepravu nastříhaných

špalků k děrovacímu lisu. Dutý kruhový předvalek (vyděrovaná lupa) se přihřívá v druhé indukční ohříváčce na 1100 °C a pak se válcuje na Asselově stolici. Ohříváčky byly uvedeny do provozu v polovině roku 2013.

Ohříváčky tohoto typu se používají k ohřevu nastříhaných špalků do průměru 100 mm, k ohřevu tyčí do průměru 360 mm a k ohřevu bram do tloušťky 240 mm.

Ohříváčka EloForge o výkonu 500 kW byla instalována u firmy Ring AB v Hofors ve Švédsku. Má výkon 1250 kg/h. Ohřívají se na ní tyče pro válcování kroužků. I zde byly součásti dodávky nůžky za tepla a robot, který přesunuje ohřáté špalky pod děrovací lis. Prakticky stejná ohříváčka byla dodána firmě Forjasul Canoas from Rio Grande do Sul v Brazílii, kde slouží k ohřevu polotovarů v zápusťkové kovárně.

LJ

Firma Kobe kuje střední kusy v zápusťkách

<http://forgingmagazine.com/forming/kobe-steel-develops-new-technique-lighter-crankshafts?NL=FORG-01>

Střední kusy jsou stěžejní díl při kování poloskládaných zalomených hřídelů. Tradičně

se vyrábějí volným kováním. V poslední době přední výrobci začínají využívat též zápusťkové kování. V ČR kove některé typy středních kusů v zápusťkách společnost VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY. V Japonsku ji využívá firma Kobe. Zřejmě se u nich používá podobný postup jako u nás. Podle publikovaného obrázku nemá výkovek úkosy ani výronek. Způsob vyjímání ze zápusťky není z obrázku zřejmý.

Jako hlavní důvod zavedení této technologie výrobce uvádí vyšší kvalitu hřídele, především lepší únavové vlastnosti. Zkoušky ukázaly, že mez únavy u takto kovaných klik je o 20 % vyšší. To umožňuje snížit jeho hmotnost a tím i spotřebu paliva lodního motoru se všemi kladnými důsledky. V letech 2015 až 2019 by se měla spotřeba paliva u lodních motorů snížit o 10 % nebo více a pro další roky se vyžaduje další snížení.

Další novinkou, kterou firma Kobe Steel zavedla, je automatická ultrazvuková kontrola s digitálními výstupy. Zařízení plně automaticky kontroluje hotové střední kusy a rozlišuje oblasti, u nichž se kladou zvýšené nároky na jakost.

LJ



První písemně doložená zmínka o výrobě a zpracování železa v **Komárově** a okolí pochází z r. 1463, avšak počátky železářství jsou spjaté jistě již se 13. stoletím. V 15. století byla hutnická výroba v Komárově natolik rozvinutá, že zde existovala výroba železa s vlastní těžbou rudy, tavicí pecí, zkujňovací výhni, hamrem a pomocnými dílnami. Pracoval zde již tedy integrovaný hutnicko-těžební závod. V té době zdejší panství a huť vlastnil rytířský rod Pešíků. Železnou rudu těžil v místních podbrdských nalezištích. V r. 1602 přešel majetek do vlastnictví rodu Jindřicha Otty z Losu. Po nezdařeném protihabsburském stavovském povstání a majetkové konfiskaci bylo toto panství v r. 1623 sloučeno s Hořovickým a přešlo do rukou císařských stoupenců.

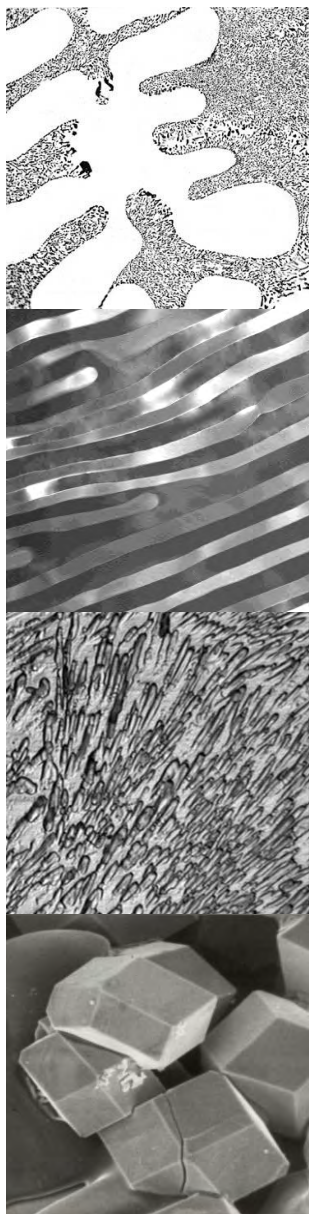
Nejstrmějšího rozmachu doznala komárovská huť za vladaření hraběcího rodu Vrbnů v období 1761 – 1848. Publikace v Hornických a hutnických listech, roč. VII, 1906, č. 1, s. 7-8 uvádí největší rozmach od r. 1785, spojený se jménem hraběte Rudolfa Vrbný. Na přelomu 18. a 19. stol. pak v huti pracovaly 3 dřevouhelné vysoké pece, 17 hamrů na výrobu tyčí a prutů, plechu, hřebíků a drátu. V r. 1835 bylo zde dokonce 31 hamrů a stále ještě 2

vysoké pece. V letech 1858-1874 v Komárově pracovalo 5 pudlovacích pecí. Vysoké pece v Komárově byly tehdy velmi progresivní, protože svou výškou nad 10 m dosahovaly nejnižší spotřebu dřevěného uhlí a pro foukání větru používaly první Gerstnerova jednočinná dmychadla. Vlastní železo plně sloužilo pro slévárenskou výrobu užitkových předmětů a dělových koulí. Dělové koule se využívaly na habsburských bojištích od r. 1740. Železářny v Komárově byly typickým panským podnikem, protože v té době rudným ložiskem disponovali pozemkoví majitelé, tj. vysoká šlechta, a ti navíc v metalurgické výrobě využívali dřevo z vlastních lesů. Dřevo bylo totiž největší nákladovou položkou v železářské výrobě, většinou 2x větší než ruda. Dřevo z vlastních lesů železářskou výrobu zlevňovalo. Neomezené využívání ložisek držitelé pozemků skončilo až vydáním císařského patentu Josefa II. v r. 1781, kdy majitelé museli o dolování žádat státní báňské úřady. Tím se podmínky k důlnímu podnikání pro různé vrstvy společnosti vyrovnávaly a do oboru postupně začalo pronikat měšťanstvo. K podniku později patřilo 19 železorudných dolů i důl na černé uhlí. To se však používalo v ohřívací peci válcovny, sklárně, cihelně a pivovaru. V té době železářny získaly svou slavnou pověst nejlepšího výrobce umělecké litiny. Ve 2. pol. 19. stol. přešla huť do vlastnictví knížete Viléma z Hanau. Z 19. stol., kdy huť zažívala období své největší slávy, pochází řada ocenění komárovských litinových výrobků, která byla výrobcům udělena u příležitosti průmyslových výstav (1829 a 1891).

V r. 1902 železářny zakoupila vídeňská firma C. T. Petzold a v r. 1919 přešel závod na akciovou společnost pod názvem Akciové železářny v Komárově. Vysoká pec, poslední agregát pracující na bázi dřevěného uhlí u nás, byla zastavena v r. 1921 a výroba byla diverzifikována ve směru finalizace: smaltované odlitky a válce. Ve 30. letech 20. stol. pokračovala restrukturalizace závodu. Zavedla se výroba pístních kroužků pro spalovací motory, které zůstaly jako jeden z nosných oborů ve výrobním sortimentu podnes. K nim v 50. letech přibyla výroba v oboru gumárenských strojů a dále se inovovala výroba smaltovaných odlitků a odlitků pro automobilový průmysl. S tímto výrobním sortimentem pracoval závod pod jménem Buzuluk. Dnes je závod začleněn do společnosti ČGS a.s. Komárovská specialita – umělecká litina je ve světě známá pod značkou Horowitz, která připomíná spojení komárovských železáren s Hořovickým panstvím.

Slévárna v Komárově byla na přelomu 50. a 60. let masivně rekonstruována, takže fotografie pocházejí z nové doby. Ukazují kupolovou pec a odpich litiny.





Výuka

(bakalářské, magisterské a doktorské studijní programy, celoživotní vzdělávání)

- výroba a recyklace kovů
- struktura a vlastnosti kovových materiálů
- degradace kovových materiálů
- technologie zpracování kovových materiálů
- koroze a protikorozní ochrana kovových materiálů
- kompozitní materiály
- výpočetní technika a informatika

Výzkum

- slitiny lehkých kovů (Al, Mg, Ti)
- intermetalika
- kompozitní materiály s kovovými matricemi
- nanokrystalické slitiny
- kovové biomateriály
- povrchové vrstvy na lehkých slitinách
- prášková metalurgie
- recyklace kovů z kovonosných odpadů
- využití hlubokomořských konkrecí pro získávání kovů
- korozivzdorné oceli v energetice
- životnost materiálů a prevence havárií
- alternativní materiály pro výztuže betonu
- elektrochemické metody pro korozní monitoring
- restaurování kovových památek

Expertizní činnost

- tepelné a chemicko-tepelné zpracování kovů
- slévárenská technologie
- stanovení příčin porušování kovových materiálů
- měření mechanických a fyzikálních vlastností slitin
- chemická analýza a mikroanalýza slitin
- stanovení příčin korozního poškození
- návrh protikorozní ochrany

Nadační fond profesora Josefa Koritty

- podpora studentů formou stipendií
- podpora účasti studentů na vědeckých konferencích
- podpora studentské vědecké a odborné činnosti

Kontakty:

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6,

telefon: 220444197, **fax:** 22444400, **e-mail:** met@vscht.cz

www.vscht.cz/met