



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

OP LZZ

NAUKA O KOVECH, HUTNICKÁ CHEMIE

Ing. Miroslav Doseděl



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Projekt „Rozvoj systému dalšího profesního vzdělávání jako akcelerátor růstu“, registrační číslo projektu CZ.1.04/1.1.02/35.01103 je spolufinancovaný ze zdrojů ESF prostřednictvím Operačního programu Lidské zdroje a zaměstnanost a státního rozpočtu České republiky.

OBSAH

1. Informace o struktuře materiálů	3
1.1. Atomy, ionty a energetické sféry	3
1.2. Chemická vazba v molekulách a krystalech.....	3
1.3. Pásmový model tuhých látek.....	5
1.4. Poruchy struktury pevných látek	6
2. Struktura materiálu, jeho vlastnosti a použití.....	7
2.1. Soustava, složka, fáze a vztah mezi nimi	7
2.2. Jednosložková soustava.....	7
2.3. Dvousložkové soustavy	8
3. Základní mechanické vlastnosti kovů.....	10
4. Deformační chování, lomy, únava a tečení.....	15
5. Oceli.....	16
5.1. Výroba v konvertorech a plynulé odlévání	16
5.2. Prvky v oceli	18
5.3. Železo a uhlík.....	19
5.4. Přeměny oceli.....	21
5.5. Tepelné zpracování	24
6. Litiny.....	25
7. Neželezné kovy a jejich slitiny	27
7.1. Základní výrobní pochody.....	27
7.2. Výroba uhlíku	29
7.3. Výroba hořčíku.....	30
7.4. Výroba titanu	31
7.5. Výroba olova	31
7.6. Slitiny hliníků.....	31
7.7. Slitiny hořčíku	32
7.8. Výroba ušlechtilých kovů.....	33

1. INFORMACE O STRUKTUŘE MATERIÁLŮ

1.1. ATOMY, IONTY A ENERGETICKÉ SFÉRY

Elektrony jsou v atomech distribuovány na určitých diskrétních sférách. Existuje 7 základních energetických sfér označených hlavním kvantovým číslem 1, 2, ... 7. každá vyšší energetická sféra má vyšší energii. Každá základní sféra obsahuje podúrovně **s**, **p**, **d**, **f**, jejichž energie rostou v tomto pořadí. Maximální počet elektronů na prvních čtyřech základních sférách je 2, 8, 18, 32. Podúroveň **p** se dělí na 3 orbity, podúroveň **d** na 5 orbit a **f** na 7 orbit. Každá orbita může obsahovat maximálně 2 elektrony, a pokud jsou oba přítomny, musí mít opačný spin.

Zaplňování orbit elektrony se děje podle následujících pravidel:

- 1.) Výstavkový princip, podle něhož jsou obsazovány orbity s nejnižší energií. Pomocí pravidla (**n+l**) je možno stanovit, která orbita má nižší energii. Pomocí pravidla (**n+l**) je možno stanovit, která orbita má nižší energii a bude tedy obsazena dříve. Přitom **n** je hlavní kvantové číslo, **l** je vedlejší kvantové číslo, jež pro podúroveň **s** má hodnotu 0, pro **p** má hodnotu 1, pro **d** má hodnotu 2 a pro **f** má hodnotu 3. Pokud je součet (**n+l**) stejný, nižší energii má orbita s menší hodnotou **n**.
- 2.) Pauliho princip výlučnosti, podle něhož na orbitě mohou být max. 2 elektrony s různým spinovým kvantovým číslem.
- 3.) Hundovo pravidlo stanovuje, že v degenerovaných orbitách vznikají elektronové páry až po obsazení každé orbity jedním elektronem. Nespárované elektrony v degenerovaných orbitách mají stejný spin.

Elektronová konfigurace inertního Ar (at. 5.18) může být vyjádřena jako $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Kobalt můžeme vyjádřit jako $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ a nebo také jako (Ar) $3d^7 4s^2$.

Vznik pozitivního iontu představuje odstranění elektronu z orbity s nejvyšší energií. Pro daný prvek pak elektrony, které jsou v přebytku proti předcházejícímu inertnímu plynu, jsou tzv. valenční elektrony disponibilní pro chemickou vazbu.

1.2. CHEMICKÁ VAZBA V MOLEKULÁCH A KRYSTALECH

Chemická vazba je výsledkem působení elektrických sil, které vznikají vzájemným působením vnějších elektronových obalů atomů. Vazební energie je práce, kterou je třeba vykonat na rozložení chemické sloučeniny na její složky, atomy. Tato veličina kvantitativně charakterizuje pevnost chemické vazby a udává se v elektronech na molekulu nebo v joulech na mol.

Nasycenost chemické vazby je určena množstvím atomů v molekule. Vazební energie a nasycenost chemické vazby určují chemické a fyzikální vlastnosti látek. Sloučeniny,

jejichž energie vzájemného působení je velká, mají např. vysokou teplotu tavení, zvýšenou tvrdost apod.

Existují dva základní typy vazby atomů v molekulách:

a) iontová vazba

b) kovalentní vazba

Iontová vazba vzniká tvorbou iontových párů v důsledku přechodu valenčních elektronů z jednoho atomu na druhý. Pro tento typ vazby je charakteristické elektrostatické působení mezi kationty kovů a anionty nekovů (např. Na-Cl, K-F)

Kovalentní vazba je charakteristická překrytím elektronových oblaků. Nespárované elektrony vnějších obalů atomů jsou sdíleny, patří tedy současně oběma atomům.

Přesná hranice mezi iontovou a kovalentní vazbou neexistuje, existuje i vazba přechodná.

Chemická vazba se uplatňuje ve všech látkách, tedy i v látkách krystalických. V závislosti na charakteru chemické vazby je možno všechny krystalické materiály rozdělit na molekulární, iontové, kovalentní (atomové) a kovové.

Vazba v molekulárních krystalech je důsledkem mezimolekulárních sil, které jsou zpravidla slabé. Uzly krystalické mřížky jsou zaplněny molekulami a nízká energie vazby mezi molekulami způsobuje nízkou teplotu tavení, malou pevnost a tvrdost apod. V takovém materiálu neexistují volné nosiče elektrického náboje, a proto látky tohoto typu nevykazují elektrickou vodivost. Příkladem je led nebo organické látky.

Vazba v iontových krystalech je způsobena elektrostatickým přitahováním. Míra přiblížení iontů navzájem je dána Pauliho principem, podle něhož jeden elektron může zaujímat jen jedinou definovanou kvantovou polohu. Iontové krystaly jsou charakteristické podstatně vyšší energií vazby než molekulární (např. krystal NaCl). Všechny elektrony v ideálních iontových krystalech jsou svázány s anionty, proto v ideálních iontových krystalech nejsou volné elektrony. A protože pohyb iontů v tuhých krystalech je malý, jsou ideální iontové krystaly dielektriky.

Kovalentní krystaly mají vazby sousedních atomů založena na společných nespárovaných elektronech (např. Ge, Si, C). Vysoká energie kovalentní vazby v krystalech je příčinou vysoké teploty tavení, tvrdosti a pevnosti. V tuhém stavu při relativně nízkých teplotách jsou tyto krystaly izolátory. Při ohřevu se mohou některé vazby narušit při současném uvolnění elektronu a elektrická vodivost pak s teplotou roste.

Struktura kovových krystalů je dána vzájemným působením kationtů tvořících krystalovou mřížku a společných uvolněných elektronů, které vytvářejí tzv. elektronový

plyn. Podobně vznikají intermetalické sloučeniny různých kovů (např. $\text{Ag}^2 \text{Zn}^7$), v nichž poměr složek ve sloučenině není úměrný počtu elektronů na vnějších orbitách. Odolnost sloučeniny je způsobena vzájemným působením kationových uzlů mřížky a společného elektronového plynu. Existence společných volně se pohybujících elektronů způsobuje vysokou elektrickou a i tepelnou vodivost.

1.3. PÁSMOVÝ MODEL TUHÝCH LÁTEK

Tuhá částice může být považována za obrovskou molekulu sestávající z extrémně velkého počtu molekulárních orbit (pevný anorganický materiál obsahuje řádově 5×10^{22} atomů/cm³). Molekulární orbity generované z interakcí v limitovaném prostoru budou tak početné, že budou vypadat jako pásmo blízce rozmístěných molekulárních orbit. Pásma jsou naplněna elektrony počínaje pásmem s nejnižší energií. Zaplněné vazební orbity tvoří valenční pásmo, prázdné orbity reprezentují vodivostní pásmo.

Energii nejhořejší orbity valenčního pásma označíme **E_v** , energii nejnižší molekulární orbity vodivostního pásma označíme **E_c** . Valenční a vodivostní pásmo se nepřekrývají, jsou odděleny tzv. zakázaným pásmem **E_g** . Hodnota **E_g** určuje, jestli je posuzovaný materiál kov nebo izolátor, nebo případně polovodič.

Kovy jsou charakteristické existencí částečně naplněných, nebo zaplněných valenčních pásem, které se překrývají s nenaplněnými nebo částečně naplněnými vodivostními pásmy. Izolátory a polovodiče vykazují tzv. zakázané pásmo, přičemž **$E_g > 2\text{eV}$** platí pro izolátory, **$E_g < 2\text{eV}$** pro polovodiče.

Jestliže je hodnota **E_g** poměrně nízká, je možno tepelným pohybem (tedy zahříváním) přemístit elektron z valenčního pásma do vodivostního pásma čistého materiálu (kovu) a tím vznikne ve valenčním pásmu elektronová díra. Takový materiál se nazývá vnitřní polovodič.

Čistý materiál může získat elektrony do vodivostního pásma, nebo díry ve valenčním pásmu také přidáním nečistot. V tom případě hovoříme o vnějším polovodiči.

Jestliže např. přidáme P nebo Sb (5 valenčních elektronů) do Ge (4 valenční elektrony), vznikne jeden volný elektron ve vyšším energetickém stavu, než Ge valenční elektrony. Tento nadbytečný elektron zůstává pod vlivem jádra P^{5+} nebo Sb^{5+} a udržuje se na energetické hladině v oblasti tzv. zakázaného pásma germania. Jestliže je tento elektron vyexcitován do vodivostního pásma Ge, je + P nebo Sb nabit kladně a ve stejném momentu se mřížka Ge nabije záporně. Takto vzniklý materiál je polovodičem n-typu.

Jestliže do Ge struktury přidáme atom B (3valenční elektrony), vznikne nedostatek elektronu. Tento elektron se odebere z valenčního pásma germania a tím vznikne díra s kladným nábojem. Bor dodal pozitivní náboj do Ge energetické pásmové struktury, vznikl polovodič p-typu.

Pravděpodobnost, že energetická hladina pevné látky je obsazena elektronem, je vyjádřena Fermiho distribuční funkcí, která operuje s tzv. Fermiho energií E_f . Jestliže energetická hladina pevné látky E se rovná právě Fermiho energii, pak pravděpodobnost obsazení této hladiny je 0,5 (tedy 50%). Pro kovy jsou energie obsazeného i prázdného stavu lokalizovány blízko E_f , přičemž poloha Fermiho hladiny závisí na podstatě materiálu. Pro vnější polovodiče se E_f nachází pod vodivostním pásmem u materiálu n-typu (fosfor v germaniu) a těsně nad valenčním pásmem pro materiál p-typu (bor v germaniu).

1.4. PORUCHY STRUKTURY PEVNÝCH LÁTEK

Základní úvahy o pevných materiálech vycházejí z představ o tzv. ideálních krystalech. V reálných podmínkách se ideální krystaly vyskytují jen výjimečně. Běžně se v krystalech nacházejí různé defekty, které mají vliv na fyzikální a chemické vlastnosti materiálů.

Existují dva základní typy defektů v krystalech:

- a) bodové poruchy
- b) čárové nebo plošné poruchy.

Bodové poruchy je možno rozdělit na atomové (iontové) a elektronové. Takovou atomovou bodovou poruchou je přítomnost (záměrná nebo nechtěná) jiných atomů v základní kovové (materiálové) mřížce. Cizorodé atomy mohou být příměsemi, které nahrazují původní atomy v mřížkových polohách nebo v polohách mezi uzlovými body krystalické mřížky. Podle toho pak rozlišujeme substituční nebo intersticiální příměsi.

V důsledku nějakých vlivů se může atom z uzlové polohy mřížky do mezipolohy a tím vzniká v mřížce tzv. vakance. V tomto případě hovoříme o Frenkelově defektu. V případě chemických sloučenin může tato porucha vzniknout v submřížce kovu (kationtu) i aniontu, případně v obou současně.

Významnou bodovou poruchou je tzv. Schottkyho defekt. Tento typ je spojen s výstupem atomu nebo iontu na povrch materiálu a vznikem vakance v uzlu mřížky. V případě současného vzniku takových vakancí obou submřížek sloučeniny se stechiometrie zachovává. Vznik vakancí jen v jedné submřížce znamená změnu stechiometrie sloučeniny s následujícím vznikem elektronových defektů směřujících k zachování elektroneutality.

Čárové nebo plošné poruchy krystalické struktury patří různé typy dislokací. Hustota dislokací v krystalech kovů je v rozmezí 10^4 - 10^6 na centimetr čtvereční. Nejběžnějšími typy dislokací jsou dislokace smykové a čárové. Dislokace vznikají buď jako důsledek nesprávného růstu krystalů nebo při tepelném nebo mechanickém zpracování

materiálu. Dislokace mají značný vliv na mechanické nebo elektro fyzikální vlastnosti krystalů.

2. STRUKTURA MATERIÁLU, JEHO VLASTNOSTI A POUŽITÍ

2.1. SOUSTAVA, SLOŽKA, FÁZE A VZTAH MEZI NIMI

Soustava je část hmoty, kterou nějakým způsobem zkoumáme nebo alespoň posuzujeme.

Fáze je ohraničená část soustavy se stejnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Soustava s pouze jednou fází představuje homogenní soustavu. V heterogenní soustavě se fyzikálně-chemické vlastnosti mění na fázovém rozhraní. Příkladem takové heterogenní soustavy je voda v kapalném stavu, do které přidáme kousky ledu. V tom případě se jedná o heterogenní soustavu s kapalnou a tuhou fází.

Složka je nezávislé chemické individuum, prvek nebo sloučenina. Pomocí složek je možno vyjádřit složení každé fáze dané soustavy. Podle počtu složek, z nichž se soustava skládá, existují soustavy:

- Jednosložkové
- Dvousložkové (binární)
- Trojsložkové (ternární)
- Více složkové

Z materiálového hlediska nás zajímají stavy fázových rovnováh, nebo naopak podmínky, které mohou způsobovat porušení rovnovážného stavu nějaké soustavy. Známe řadu tzv. stavových veličin, jež se vtahují k dané soustavě (např. teplota, tlak, koncentrace apod.). Určitý počet těchto proměnných veličin se může nezávisle měnit, ostatní veličiny jsou však určeny zvolenými hodnotami nezávisle proměnných veličin a termodynamickými podmínkami rovnováhy. Počet stavových veličin, které je možno měnit bez porušení rovnováhy v soustavě, se označuje jako počet stupňů volnosti.

Jestliže počet stupňů volnosti označíme v , počet fází f a počet složek v rovnováze z , potom pro vztah mezi nimi v rovnováze platí Gibbsovo fázové pravidlo $v = z - f + 2$.

2.2. JEDNOSLOŽKOVÁ SOUSTAVA

Jednosložková soustava může mít maximálně 3 fáze, tuhou, kapalnou a plynnou, ale za určitých podmínek pouze jednu nebo dvě. Dosazením do Gibbsova pravidla mohou nastat tři případy:

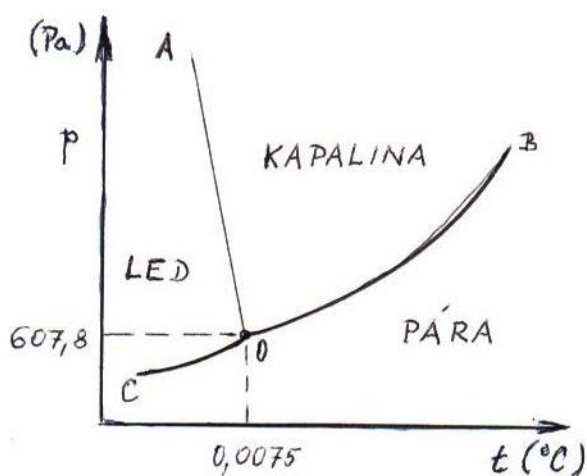
jestliže $f=1$, pak $v=1-1+2=2$

jestliže $f=2$, pak $v=1-2+2=1$

jestliže $f=3$, pak $v=1-3+2=0$

Z tohoto rozboru vyplývá, že jednosložková soustava může mít nejvýše 2 stupně volnosti. Rovnovážné podmínky je pak možno zobrazit ve dvojrozměrném diagramu, v němž jako proměnné je nejlepší zvolit teplotu a tlak.

Pro fázový diagram jednosložkové soustavy pak platí, že se v něm nachází trojitý bod, v němž koexistují v heterogenní rovnováze všechny 3 fáze soustavy (pro vodu je to při $t=0,0075$ °C a tlaku 607,8 Pa). Dále v takové soustavě existují 3 křivky vybíhající z trojitého bodu, které reprezentují podmínky dvoufázové rovnováhy, při níž koexistují kapalina-led, kapalina-pára, nebo při nízké teplotě a nízkém tlaku led-pára.



Fázový diagram jednosložkové soustavy (voda)

2.3. DVOUSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

Podle Gibbsova pravidla má dvousložková ($z=2$) homogenní ($f=1$) soustava tři stupně volnosti ($v=2-1+2=3$). V takové soustavě je možno měnit nezávisle teplotu, tlak a koncentraci nezávislých složek.

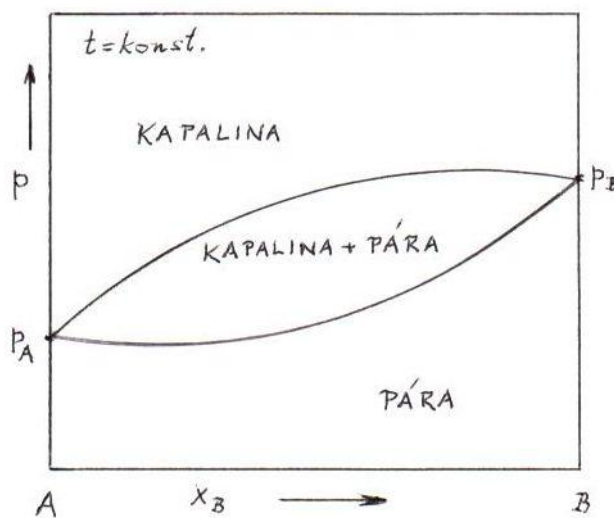
V případě trojfázové rovnováhy má soustava jen jeden stupeň volnosti a bez porušení rovnováhy je možno měnit jen jednu veličinu, např. teplotu.

Sohledem na největší počet stupňů volnosti -3- je k zobrazení rovnováh ve dvousložkových soustavách nutno zkonstruovat trojrozměrný diagram, v němž na jednotlivé osy by se vynášela teplota, tlak a koncentrace nezávislých složek. Prostorové diagramy jsou však nepraktické a proto se používají plošné diagramy, které představují izotermické (při konstantní teplotě) nebo zejména izobarické (při konstantním tlaku) řezy trojrozměrných diagramů.

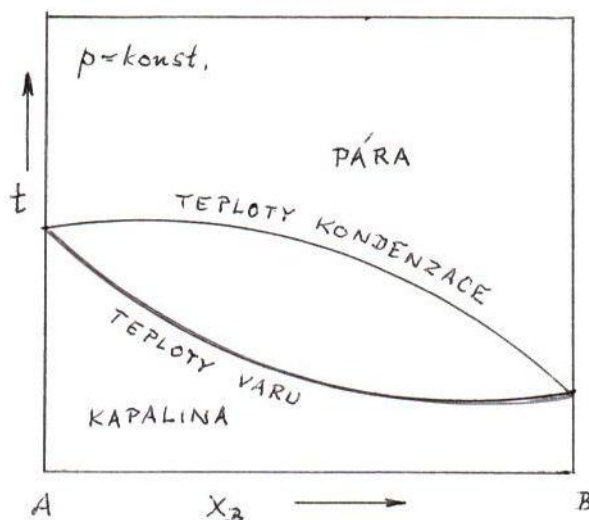
Pro oblast kovů jsou důležité dvousložkové soustavy bez plynné fáze, tzv. kondenzované soustavy, přičemž sledujeme, jak se v těchto soustavách chovají tekuté a

tuhé fáze. Podle fyzikálně-chemických vlastností kovů je možno dvousložkové kovové soustavy rozdělit do šesti skupin. A to na kovy, které:

- Se neomezeně rozpouštějí v tekutém i tuhém stavu
- Se v tekutém stavu neomezeně rozpouštějí, ale v tuhém se nerozpouštějí vůbec
- Se v tekutém stavu neomezeně rozpouštějí a v tuhém stavu se rozpouštějí omezeně
- Se v tekutém i v tuhém stavu rozpouštějí omezeně
- Tvoří tuhou sloučeninu stálou při teplotě jejího tavení
- Tvoří tuhou sloučeninu nestálou při její teplotě tavení



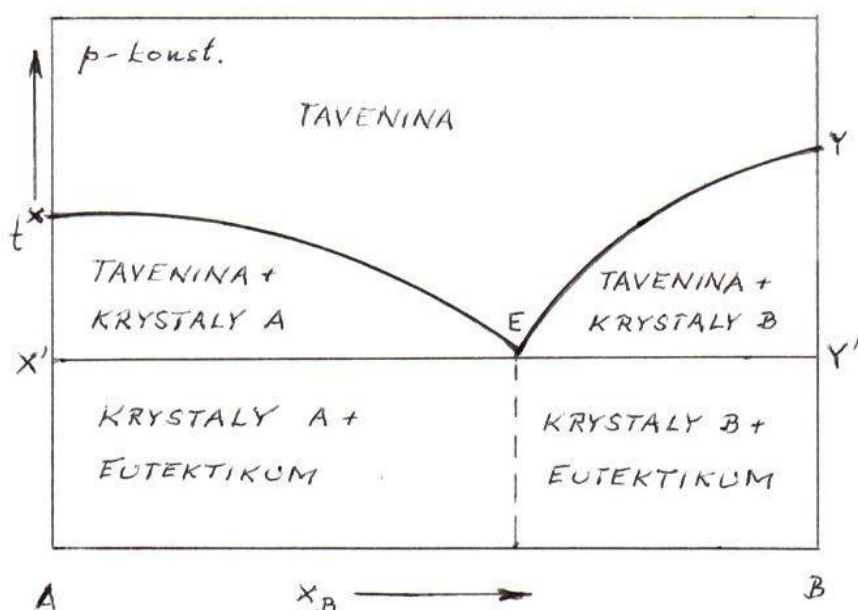
Izotermický fázový diagram ideální dvousložkové soustavy



Izobarický fázový diagram ideální dvousložkové soustavy

Pro praxi jsou nejvýznamnější izobarické fázové diagramy binárních kondenzovaných soustav dvou kovů (viz obrázek níže). Ten představuje soustavu, v níž obě kovové složky se neomezeně rozpouštějí v tuhém stavu.

Důležitým v takovém diagramu je bod **E**, v němž nastává rovnovážná koexistence tekuté fáze s definovaným chemickým složením se dvěma tuhými fázemi, kovy **A** a **B**. Tento bod se nazývá bodem eutektickým. Při konstantním tlaku je trojfázová rovnováha v kondenzované dvousložkové soustavě daná teplotou tavení eutektika a jeho



chemickým složením. Eutektikum je velmi důležitým faktorem pro kovové slitiny pro odlitky. Chemické složení kovové slitiny blíží se eutektickému bodu nejvýznamnějšího legujícího prvku (v případě hliníkových slitin je to křemík, v případě ližin železa uhlík) pak vytváří předpoklad pro dobrou slévatelnost.

3. ZÁKLADNÍ MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOVŮ

Kovy mají určité typické vlastnosti, které umožňují jejich velmi široké uplatnění v praxi. Kovy jako konstrukční materiály mají dominantní a prozatím jen částečně zastupitelné postavení. Fyzikální podstata vlastností kovů je dána jejich atomovou (kovovou) vazbou.

Vlastnosti kovů se stále vyvíjejí podle požadavků praxe. Vyvíjí se nové slitiny, vylepšují se metody a postupy tepelného zpracování a současně jsou získávány nové poznatky o některých nových fyzikálních vlastnostech, jako jsou supravodivost, superplasticita, tvarová paměť, apod.

Značné množství vlastností kovových materiálů je možno rozdělit podle fyzikální podstaty a vnější povahy do těchto skupin:

a) fyzikální vlastnosti:

- magnetické

- tepelná vodivost
- elektrická vodivost
- supravodivost
- termoelektrický jev

b) fyzikálně-chemické

- chemické a elektrochemické
- optické a emisní
- kontaktní a třecí

c) mechanické

- pružnost, pevnost, plasticita, houževnatost
- tvrdost, odolnost proti křehkému lomu
- odolnost proti únavovému lomu
- odolnost proti tečení

d) technologické

- tvářitelnost, obrobitelnost, svařitelnost, kalitelnost
- slévateľnost

Vlastnosti kovů, jak už bylo řečeno, jsou určeny jejich atomovou vazbou. Uspořádání atomů je buď zákonité, i to však vykazuje nějaké nepravidelnosti, nebo v daném prostoru nahodilé. Stupeň homogenity uspořádání atomu v objemu tělesa a směrová orientace jejich vzájemné vazby určují velikost a prostorovou orientaci vlastností materiálu tělesa jak v jeho mikroobjemech, tak i v makroobjemech.

Nehomogenita (nestejnorodost) vlastností v objemu tělesa a jejich závislost na směru, ve kterém tyto vlastnosti posuzujeme, se nazývá anizotropie vlastností. Vysokou anizotropii vykazují jednotlivé krystaly, které tvoří strukturu tuhacího kovu po jeho odlití. Anizotropie vlastností krystalu se přenáší i do polykrystalických materiálů. A i v případě materiálů s vysokým stupněm symetrie krystalů, může materiál vykazovat anizotropii vlastností (např. magnetických).

V polykrystalických kovech a slitinách anizotropie obvykle vzniká v procesu výroby, ale v některých případech se vyvolává záměrně, aby některé vlastnosti v určitém směru byly zvýrazněny nebo zvýšeny (např. magneticky orientované dynamové plechy).

Anizotropie vlastností tedy může být:

- primární, způsobená usměrněním krystalů při tihnutí po odlití nebo překrytalizací v již tuhém stavu
- sekundární, vyvolanou jinými činiteli, obvykle v procesech dalšího zpracování

Anizotropie může být vyvolána zejména těmito technologickými postupy:

- odléváním, při kterém vzniká licí textura
- tvářením, při kterém vzniká deformační textura

V odlitcích vzniká anizotropie vlastností (licí textura):

- primární krystalizací (usměrněním krystalů odvodem tepla)
- rozdíly ve struktuře kovu uvnitř odlitku a pod povrchem v důsledku různé rychlosti ochlazování
- chemickou nehomogenitou kovu (segregace apod.)

Někdy se licí textura vytváří záměrně speciálním ochlazováním formy nebo její části.

Deformační textura tvářených materiálů vzniká:

- a) tvářením za studena (pod teplotou rekrystalizace)
- b) tvářením za tepla

Kovy, respektive kovová tělesa jsou vystavena v praxi působení vnějších mechanických sil, která tělesa pružně anebo pružně-plasticky deformují. Stupeň deformace závisí na intenzitě vnějších sil, ale také na míře vnitřního odporu materiálu tělesa a na jeho geometrii.

Tuhé těleso je definováno materiálem a geometrií. Materiál je pak definován:

- chemickým složením
- způsobem výroby a zpracování
- homogenitou chem. složení, struktury a vlastností

Působení vnějších sil na kovové těleso nazýváme mechanickým namáháním. Mechanické namáhání může být statické, časově neproměnné, nebo dynamické, v časovém průběhu se mění.

Interakcí mezi působícími silami a odporem tělesa vzniká určitý stav napjatosti. Kritériemi mechanického namáhání jsou tedy kvalitativně a kvantitativně vyjádřeny:

- stav napjatosti – jednoosový nebo víceosový
- časová kritéria napjatosti
 - statická
 - dynamická (kvalitativní)
 - pravidelné (cyklické)
 - nepravidelné
 - rychlost deformace a zatěžování
 - doba působení zatížení

- frekvence cyklického namáhání

Použití kovových materiálů v technické praxi je založeno na znalosti jejich vlastností. Kovy jsou většinou aplikovány jako konstrukční materiály a jsou namáhány převážně mechanickým napětím. Pro jejich použití jsou proto rozhodující mechanické vlastnosti, které představují odolnost materiálu proti deformaci a porušení tělesa při mechanickém namáhání. Základní mechanické vlastnosti jsou:

- pružnost (elasticita)
- plasticita (tvařitelnost)
- pevnost
- houževnatost

Pružnost je obecně definována jako schopnost materiálu před porušením se pružně deformovat. Materiál zatěžujeme napětím, které nepřekročí hodnotu kritického smykového napětí, rozměry zatěžovaného tělesa se vrátí do původního stavu. V průběhu elastické deformace je změna tvaru úměrná intenzitě působícího napětí a v této fázi se jedná o vratný proces. Při určitém napětí se na tělese už začíná projevovat nejen elastická, ale i plastická deformace. Toto napětí se nazývá mez pružnosti, je to nejvyšší napětí, při němž ještě nevzniká plastická deformace.

Plasticita je schopnost materiálu působením vnějších sil měnit v tuhém stavu trvale svůj tvar bez porušení, což znamená před porušením se plasticky deformovat. Je to typická vlastnost většiny kovů, která charakterizuje deformační schopnosti materiálu. Čím je kov plastičtější, tím větší plastickou deformaci snese.

Pevnost je schopnost materiálu odolávat trvalému porušení soudržnosti částic tělesa. Číselně je pevnost vyjádřena napětím, při kterém se materiál rozdělí na dvě nebo více částí. Kovy jako krystalické látky lze rozdělit na části dvěma základními způsoby:

- štěpením (oddělením, odtržením)
- smykem (posuvem, stříhem)

Štěpné porušení je způsobeno normálovým napětím, které působí kolmo na rovinu štěpení. Takovým způsobem je možno těleso rozdělit při namáhání tahem, ohybem i krutem, pokud lom nastane v rovině maximálního normálového napětí.

Smykové porušení nastává působením smykového napětí ve smykové rovině. Takto je možno těleso porušit namáháním krutem a stříhem, ale také tahem a tlakem, jestliže lom nastane v rovině maximálního smykového napětí.

Houževnatost je mechanická vlastnost, která vznikla kombinací (součinem) pevnosti a plasticity. Reprezentuje mechanickou energii, která se spotřebuje na plastickou deformaci daného materiálu. Opakem houževnatosti je křehkost. Křehké kovy se před porušením celistvosti plasticky deformují jen nepatrně a proto mají malou houževnatost.

Po mechanických vlastnostech dalšími důležitými pro praktické použití kovů jsou technologické vlastnosti, což jsou vlastnosti materiálu, která kvalifikují jeho způsobilost pro některou technologickou operaci.

Celý výrobní proces v metalurgii sestává ze dvou etap, z prvovýrobní a druhovýrobní. Prvovýrobní etapa začíná hutnickými procesy, ve kterých se zpracovávají suroviny (rudy, ale také kovové odpady apod.) a končí odlitím vyrobeného kovu, obvykle ve formě ingotů nebo bran.

Druhovýrobní etapa zahrnuje zpracování produktů prvovýroby do hutnických výrobků:

- odléváním odlitků
- tvářením (válčováním, kováním, lisováním, protlačováním, protahováním) na tvářené hutnické výrobky
- tepelným zpracováním hutnických výrobků

Ve strojní výrobě se hutnické výrobky dále zpracovávají na hotové výrobky:

- tvářením (ohýbáním, lisováním, kováním, stříháním)
- třískovým obráběním
- svařováním
- tepelným, tepelně-mechanickým a chemicko-tepelným zpracováním
- povrchovou úpravou

S ohledem na technologické procesy hutní druhovýroby a strojní výroby musí mít kovy následující technologické vlastnosti:

- slévatelnost
- tvařitelnost
- obrobitelnost
- svařitelnost
- vhodnost pro tepelné a chemicko-tepelné zpracování
- vhodnost pro povrchovou úpravu
- spékavost

Vlastnosti kovů musí být přesně hodnoceny tak, aby výsledky zkoušek zcela reprezentovaly tyto vlastnosti a naměřené resp. zjištěné hodnoty byly použitelné pro použití kovů v praxi. Pro zkoušení jednotlivých vlastností byly proto vyvinuty, popsány a mezinárodně schváleny metody, postupy a další podmínky. Zkoušky provedené při respektování definovaných náležitostí pak odpovídají na otázku, jaké jsou hodnocené vlastnosti daného materiálu a umožňují pak použití materiálu zákazníkem.

4. DEFORMAČNÍ CHOVÁNÍ, LOMY, ÚNAVA A TEČENÍ

Praktické používání vysoce pevných ocelí vedlo k poznání, že únosnost konstrukcí není limitována mezí kluzu použité oceli, ale odolností oceli proti iniciaci lomu z defektů, které se v materiálu mohou vyskytovat. Také rozbory havárií různých svařovaných konstrukcí potvrzovaly, že ve většině případů se jednalo o tzv. křehké lomy, které vycházely z přítomných defektů. Proto vznikl nový obor nauky o kovech, mechanika lomů, která se zabývá napjatostí kolem defektů, chováním defektů při zatěžování statickým nebo střídavým namáháním a definicí podmínek pro iniciaci nestabilního lomu z defektu.

Z principů mechaniky lomů vyplynul nový materiálový parametr, který charakterizuje odolnost materiálu proti iniciaci lomu, tzv. lomovou houževnatost. Ta je funkcí chemického složení oceli, její čistoty, mechanického a tepelného zpracování a také působení vnějších činitelů (např. teploty, rychlosti zatěžování).

Pokud posuzované materiálové těleso vystavené namáhání se řídí jen zákony lineární pružnosti, pak se jedná o lineární mechaniku lomu. Ta pojednává elastickou deformaci tělesa s defektem, případně také malé plastické pásmo na čele defektu. Defekt pro mechaniku lomu je trhlina, která se nachází v materiálu. Mechanika lomu pak zkoumá podmínky a průběh zvětšování (šíření) trhliny. Při konstantním napětí může krůstu trhliny docházet působením koroze nebo cyklickým zatěžováním. Pokud v materiálu dochází k šíření trhliny, pak je důležitý okamžik, ve kterém nastává nestabilní rozběh defektu. Na tzv. R-křivkách se určuje pouze hodnota jednoho bodu – bodu A, okamžiku nestability. Zjišťování R-křivek je založeno na předpokladu, že pro daný materiál a prostředí, za dané rychlosti zatěžování a teplotě je křivka R pouze funkcí šíření trhliny a je nezávislá na počáteční délce trhliny.

Použití lineární lomové mechaniky je v praxi omezeno na vysoce pevné materiály a pro velké tloušťky zkušebních vzorku (plastická zona na čele trhliny je v tomto případě malá v porovnání s rozměry namáhaného průřezu). U většiny konstrukčních materiálů však vzniká před porušením značné plastické pásmo. Hledání kritérií pro nestabilní šíření trhliny v materiálech s pevností do 1000Mpa pak vedlo ke koncepci **COD** (Crack Opening Displacement). Tato metoda je založena na stanovení kritické hodnoty **COD = δc** v místech pružně plastického rozhraní na čele trhliny. K tomu se měří tzv. kritické rozevření vrubu na povrchu zkušebního vzorku. Představuje to z grafického záznamu závislosti síly působící na vzorek a rozevření trhliny stanovit hodnotu pro okamžik nestabilního růstu trhliny nebo pro začátek jejího subkritického růstu. Získané hodnoty pak slouží k výpočtu hodnoty **δc** , jež kvantifikuje odolnost daného materiálu proti vzniku lomu.

5. OCELI

5.1. VÝROBA V KONVERTORECH A PLYNULÉ ODLÉVÁNÍ

Výroba oceli ve své více než 150 leté historii byla realizována v různých typech pecí s použitím několika zdrojů tepla nezbytného pro dosažení vysokých provozních teplot vsázky. V současné době je ocel vyráběna zejména v konvertorech a elektrických obloukových pecích, malé množství speciální oceli se vyrábí v indukčních pecích. V Ostravě ve firmě Arcelor Mittal jsou ještě stále provozovány tandemové pece, jež se svým tvarem podobají martinským pecím, ale samotný výrobní pochod je totožný s pochodem konvertorovým.

Vsázku v konvertoru tvoří ocelový odpad (20 - 30%) a tekuté surové železo. Teplot nezbytné pro roztavení odpadu a dosažení teploty kovu potřebné pro průběh všech chemických procesů se získává spalováním C, Si, a Mn obsaženého v surovém Fe. V konvertoru se tedy nespotřebovává žádné palivo. Tomu všemu je uzpůsoben tvar konvertoru, jenž musí umožnit intenzivní spalování výše uvedených prvků a omezovat ztráty tepla do okolí. Konvertor je proto znám svým typickým tvarem hrušky.

V současných konvertorech se ke spalování používá kyslík, který se dmýchá shora tryskou (existuje však také dmýchání spodem půdou konvertoru). Cílem konvertorového procesu je uvedení vsázky do tekutého stavu s teplotou potřebnou pro další zpracování a snížení obsahu některých prvků (C, Si, Mn, ale zejména P a S) na úroveň, kterou vyžaduje právě vyráběná značka oceli. K tomu jsou nezbytné tzv. struskotvorné přísady, z nichž nejdůležitější je čerstvé, měkce pálené vápno.

Dmýcháním kyslíku tryskou shora musí být natolik dynamické, aby proud kyslíku měl takovou kinetickou energii, že pronikne nejen vrstvou strusky, ale i do určité hloubky kovové lázně. Dynamický účinek proudu kyslíku společně s oxidací C vyvolávají intenzivní promíchávání lázně a tím umožňují velmi rychlý průběh všech chemických reakcí i ohřev kovu v celém jeho objemu. Proces zkujňování tak v praxi dnešních konvertorů trvá méně než 20 minut, celá tavba od odpichu do dalšího odpichu méně než 40 minut.

Dynamicky a časově velmi krátký průběh zkujňování (přeměna sur. Fe v ocel) má za následek, že kov po ukončení této fáze tavby obsahuje velké množství nekovových vměstků a plynů. Pro jejich vyplouvání do strusky nejsou v konvertoru nejlepší podmínky a vyplouvání by trvalo neúměrně dlouho. Proto tavba v konvertoru je jen první fází celého výrobního procesu.

Další fází jsou procesy tzv. sekundární metalurgie, která zahrnuje procesy chemické a teplotní homogenizace interním plynem, rafinace taveniny od vměstků a plynů, dolegování na definitivní požadované chemické složení a případně i dohřevu kovové taveniny na teploty potřebné pro odlévání. Sekundární metalurgie umožňuje také

dodatečné odsíření. K realizaci procesů sekundární metalurgie v pánvi slouží nejčastěji tzv. pánvové pece a vakuovací stanice.

Celý výrobní proces je ukončen odléváním do kokil, ale nyní již téměř výhradně na zařízeních plynulého odlévání.

Proces výroby oceli v konvertoru je procesem oxidačním. Dalším významným výrobním agregátem jsou elektrické obloukové pece. V tomto agregátu je možno vytvořit redukční prostředí, v němž je možno pracovat s malým propadem prvků (Si, Mn, Cr a další) a proto jsou tyto pece vhodné pro výrobu vysoce legovaných ocelí. Zásadní předností výroby oceli v el. pecích je skutečnost, že výroba může být realizována bez použití surového železa, tedy pouze z ocelového odpadu.

Klasické odlévání oceli do kokil vede k vytvoření typické lící textury. V prvních okamžicích po nalití oceli utuhne minimální vrstvička, tzv. zdravá kůra, která je výsledkem enormního odvodu tepla z této vrstvičky úplně studenou stěnou kokily. Jedná se o prakticky okamžité tuhnutí kovu, při kterém vzniká velmi jemná struktura bez možnosti vzniku chemických agregací.

Krátce po této první fázi následuje fáze prakticky konstantního, ještě stále intenzivního odvodu tepla kokilou. Ve směru kolmo na stěny kokily a na lící desku, tedy ve směru odvodu tepla, se vyvíjejí dlouhé krystaly kovu. Tyto krystaly obsahují méně nečistot a jejich vlastnosti jsou důležité pro následující tváření oceli.

Třetí a nejdéle trvající fáze nastává po značném snížení odvodu tepla nejen tím, že už utuhla silná vrstva kovu, ale také tím, že se kokila a ingot deformují a mezi nimi vzniká mezera značně snižující přestup tepla. Uvnitř tuhnoucího ingotu tak vzniká velká oblast, ve které vznikají různě orientované krystaly, mezi nimiž pak tuhne tavenina obohacená o níže tuhnoucí složky.

Ingot, jako produkt odlití kovu do kokily, je do značné míry nehomogenní jak z hlediska krystalické struktury, tak z hlediska chemické stejnorodosti. Přitom o finálních vlastnostech většiny později tvářených ocelí se rozhoduje již při tuhnutí a krystalizaci oceli v ingotech. Z tohoto hlediska mnohem vhodnější je odlévání oceli na zařízeních plynulého odlévání.

Základním prvkem zařízení plynulého odlévání oceli je krystalizátor, v němž probíhá primární chlazení. Krystalizátor má vnitřní stěny z mědi zaručující intenzivní odvod tepla z kovu, který se do pracovního objemu plynule doplňuje. Měděné desky jsou z vnější strany chlazeny vodou. Konstrukce krystalizátoru a systému jeho vodního chlazení zajišťují nejen intenzivní, ale také rovnoměrný odvod tepla. To vytváří podmínky pro vznik vrstvy homogenních jemných krystalů. Krystalizátor má vlastní délku stanovenou tak, aby zajistil vznik dostatečně pevné vnější kůry předlitku, protože smršťující se předlitek už by dále nebyl dostatečně chlazen.

Po výstupu z krystalizátoru (max. 1m) má předlitek ještě tekuté jádro a je proto dále chlazen přímým ostřikem vodou, která zajišťuje sekundární chlazení. I toto chlazení je značně intenzivní, takže i tuhnutí vnitřních partií předlitku je velmi rychlé. Ve srovnání s ingoty tak vzniká v celém průřezu předlitku velmi příznivá struktura jemných krystalů bez výrazných mikrosegregací a prakticky bez makrosegregací. Pro vznik požadované finální struktury oceli (ocelového výrobku) tak není nutný velký stupeň přetváření a předlitek rozměry svého průřezu se blíží finálnímu produktu. Např. oceli pro výrobu drátu jsou odlévány do sochorů o rozměrech 80x 80 mm.

5.2. PRVKY V OCELI

Ocel získává požadované vlastnosti díky různému obsahu celé řádky prvků, které jsou do kovu přidávány ve fázi legování. Základními prvky, jež se v každé značce oceli vyskytují už ze samotné podstaty výrobního procesu jsou C, Mn, Si a také většinou nežádoucí P a S. U celé řady ocelí škodlivě působí již nízké obsy Cr, Ni a Cu, naopak některé speciální oceli jsou těmito prvky legovány. Náročné oceli jsou legovány V, Mo, W, Co, Ti, Nb, významný vliv na vlastnosti některých ocelí mají i zbytkové obsahy hliníku. V ocelích se vyskytují také nežádoucí kovové nečistoty, mezi něž patří např. Sn, Sb, Bi, Cd, Zn a Pb.

Nejdůležitějším prvkem v oceli je uhlík, který se vyskytuje z části i při nízkých obsazích zcela ve formě tuhého roztoku a dále pak jako karbid železa nebo karbid legovacích prvků. Ze všech prvků obsažených v oceli má C na vlastnosti kovu největší vliv.

Mangan je přítomen v oceli z části jako důsledek jeho přítomnosti v surovém železe, zčásti jako produkt dezoxidace a zčásti jako významný legující prvek. Mangan tvoří řadu tuhých roztoků se železem α , se železem γ a také s cementitem.

Křemík tvoří se železem tuhý roztok, může se také vyskytovat ve formě silicidů železa (Fe_2Si , FeSi , Fe_3Si_2). Vysokouhlíkové oceli mohou obsahovat i karbid křemíku (SiC). Křemík je obsažen v surovém železe, ale díky jeho vysoké afinitě ke kyslíku v průběhu oxidačního procesu výroby oceli prakticky zcela vyhoří. Je to však významný legující prvek.

Fosfor a síra jsou v oceli vítanými prvky jen ve zcela výjimečných případech, u naprosté většiny ocelí se jejich obsah snižuje na nízké nebo i velmi nízké úrovně. Fosfor se slučuje se železem a velmi snadno za vzniku fosfidů (Fe_3P , Fe_2P). Síra se v oceli vyskytuje převážně v podobě siričků MnS nebo FeS .

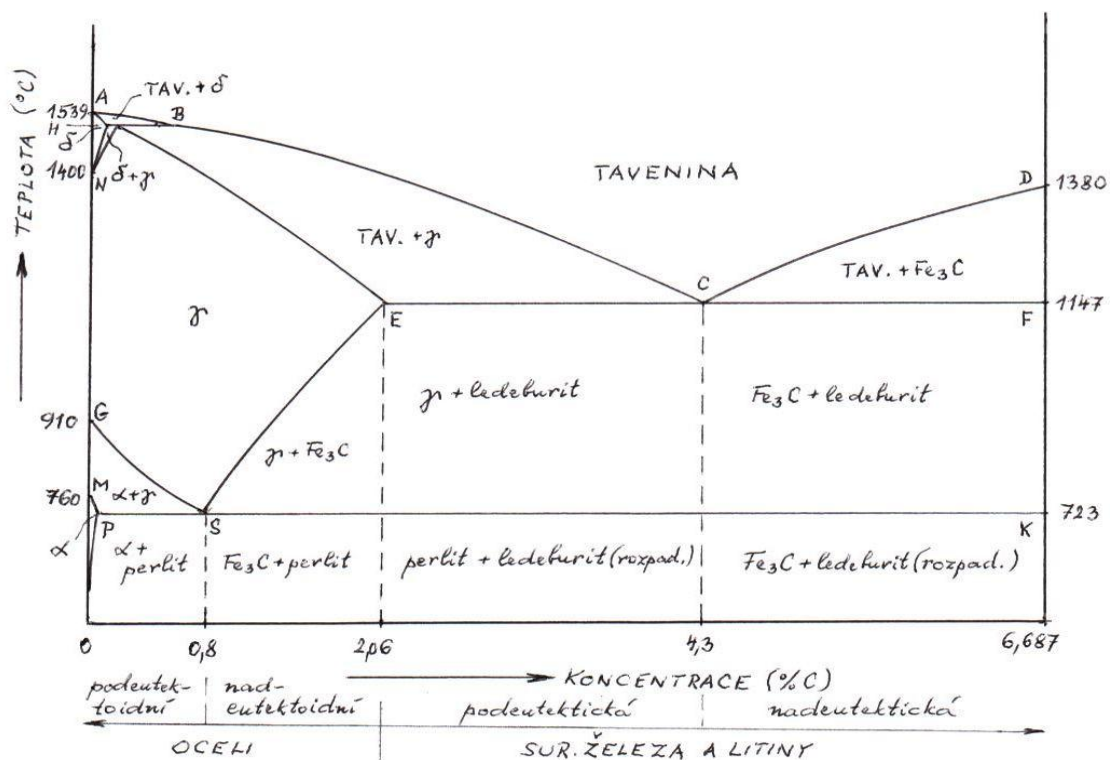
Síra rozpuštěná v tekuté oceli se z ní při tuhnutí vylučuje, protože její rozpustnost v tuhém železe je velmi malá. Síra se vylučuje v podobě siričků kovů v oceli obsažených (Mn, Al, Ca a pochopitelně Fe). Podle charakteru vyloučení v litém stavu jsou rozlišovány tři hlavní typy FeS , MnS nebo jejich vzájemných tuhých roztoků siričkových vměstků.

Škodlivý je zejména siřník FeS, který společně s FeO vytváří nízko tavitelné eutektikum, které se při tuhnutí oceli vylučuje jako jemné síťové po hranicích zrn a tím způsobuje lámavost za tepla. Naopak tuto vlastnost síry využíváme při zvyšování a obratelnosti některých ocelí záměrným zvyšováním obsahu S.

5.3. ŽELEZO A UHLÍK

Uhlík je přítomný ve všech druzích technického železa. Základní vliv C na vlastnosti slitiny při poměrně menším vlivu příměsí jsou hlavní příčinou toho, že komplexní slitiny železa alespoň přibližně považujeme za binární slitiny Fe-C. Z rovnovážného diagramu systému Fe-C je možno odvodit strukturu jednotlivých druhů technického železa.

Rozpustnost C v železe α , které má prostorově centrovanou kubickou mřížku poskytující málo volného prostoru pro vytvoření mezerového (intersticiálního) tuhého roztoku, je velmi nízká. Maximální hodnoty dosahuje při eutektoidní teplotě 0,018%, s klesající teplotou se rozpustnost C ještě snižuje a při normální teplotě je prakticky nulová. Mřížka železa γ (kubická plošně centrovaná) má sice méně mezerových volných prostorů, ale tyto prostory jsou větší. Proto modifikace železa γ je schopna tvořit s uhlíkem tuhý roztok v daleko větším rozsahu. Tento tuhý roztok C v železe γ se nazývá austenit. Maximální rozpustnost C v železe γ se udává kolem 2%.



Rovnovážný diagram Fe - C

Atomy C jak v modifikaci α , tak v modifikaci γ deformují mřížku Fe a proto je rozpustnost v obou modifikacích (v α mnohem více) omezena. Uhlík, který je ve slitině přítomen ve větším množství než odpovídá rozpustnosti, tvoří buď intersticiální chemickou sloučeninu karbid železa Fe_3C , nebo je přítomen jako grafit. Karbid železa se jako strukturní součást slitin železa nazývá cementit. I když slitiny železa obsahují kromě C (např. Mn, Si, P, S, Cr aj.), je při jejich obvyklém obsahu rozhodující vliv uhlíku, a to pokud jde o existenci fází, charakter strukturálních složek i základní mechanické vlastnosti.

Důležité body diagramu Fe - C a jejich hodnoty:

	teplota (°C)	váh. % obsahu C
A	1539	0
B	1499	0,53
C	1147	4,30
D	1380	6,687 (100% cementitu)
E	1147	2,06
G	910	0
H	1499	0,08
M	760	0
N	1400	0
P	723	0,018
S	723	0,80

Diagram Fe – C obsahuje několik vyloučených krystalizačních produktů, které při snižování teploty vytvářejí v závislosti na obsahu C konečnou krystalickou strukturu oceli. Prvním z nich podle obsahu C je ferit, dále pak perlit a ledeburit:

Ferit je tuhý roztok uhlíku v železe α . Ten se z austenitu začíná vylučovat pod čarou GS. Až do teploty 760°C je tato fáze paramagnetická (označuje se také jako ferit β). V Curieho bodě (760°C) získává feromagnetické vlastnosti a tak ferit vylučující se pod touto teplotou je už feromagnetický.

Perlit je směs feritu a cementitu. V průběhu překrystalizace pokračuje vylučování feritu a austenit se tím obohacuje o uhlík. Při teplotě 723°C je vylučování feritu skončeno a austenit o eutektoidní koncentraci prodělává přeměnu, při níž vzniká směs feritu a cementitu, tedy perlit. Tento eutektoidní perlit má nejčastěji páskový (lamelární) tvar. Slabé pásy cementitu se střídají s pásy feritu.

Slitiny s obsahem C do 0,018% při teplotě 723°C mají strukturu čistě feritickou, při chladnutí pak uhlík segreguje na hranicích zrn feritu v jemných útvarech terciárního cementitu. Struktura podeutektodních ocelí se skládá ze směsi feritu a perlitu.

Slitiny nadeutektoidní začínají na křivce SE vylučovat sekundární (segregační) cementit na hranicích zrn austenitu. Při teplotě 723°C dosahuje zbylý austenit

eutektoidní koncentrace a rozpadá se na perlit. Výslednou strukturou je více méně souvislé síťové cementitu mezi zrna perlitu. Ocel s obsahem C 0,80% má strukturu čistě perlitickou.

Ledeburit je eutektická směs austenitu a cementitu. Při obsazích C nad 2,06% na křivce teplot likvidu začíná krystalizovat austenit. Za eutektické teploty 1147°C dosáhne tuhý roztok γ mezní koncentrace (bod E - 2,06%) a zbylá tavenina o eutektické koncentraci tuhne při konstantní teplotě. Při tom vznikající směs austenitu a cementitu je ledeburit.

U surového železa a litiny při ochlazování na 723°C se austenit rozpadá na perlit. Po skončených fázových přeměnách je tedy ve struktuře přítomen cementit a perlit, který je ve dvou odlišných útvarech. Rozpadem primárně vzniklých dendritů austenitu vznikají rozsáhlá pole perlitu, kdežto z drobných zrn ledeburitického austenitu vznikají drobné perlitické ostrůvky uložené v základní cementické hmotě.

Nadeutektické slitiny začínají krystalizací cementitu z taveniny. Koncentrace C v tavenině se snižuje, až dosáhne eutektického složení. Při prodlevě na konst. teplotě pak vzniká ledeburit. S klesající teplotou probíhají obdobné přeměny a výsledná struktura se skládá z primárních krystalů cementitu ve tvaru dlouhých jehlic uložených v rozpadlém ledeburitu.

5.4. PŘEMĚNY OCELI

Pro oceli a jejich vlastnosti má zásadní význam přeměna austenitu, která nastává při chladnutí odlitku nebo vývalku u podeutektoidních ocelí ($C < 0,8\%$) na křivce GS a nadeutektoidních ocelí na křivce SE diagramu Fe - C. Při ochlazování se přeměňuje kubická plošně centrovaná modifikace železa v modifikaci kubickou centrovanou. Tato přeměna je doprovázena značnou objemovou změnou, která je způsobena větší hustotou uspořádání atomů v mřížce γ ve srovnání s mřížkou α . Při této přeměně je výrazným projevem zásadní změna v rozložení uhlíku. V austenitu se intersticiální C rozpouští v poměrně velkém rozsahu, naopak ve feritu je jeho rozpustnost nepatrná. Význam pro průběh přeměny a její výsledek má teplota, při níž přeměna austenitu probíhá. Důležitým procesem je totiž difúze uhlíku, přísadových prvků i samodifúze železa. A tyto procesy jsou podporovány vysokou teplotou a dostatečně dlouhým setrváním na takové teplotě.

Při poměrně vysokých teplotách, kdy je umožněna účinná difúze C, přísadových prvků i samodifúze Fe, vzniká přeměna austenitu v perlit.

Při větším přechlazení austenitu, tedy při nižších teplotách, lze ještě počítat s účinnou difúzí C, ale difúze přísadových prvků a Fe je již potlačena, probíhá tzv. bainitická přeměna. Produktem je bainit, nerovnovážná jehlicovitá strukturní součást tvořená směsí přesyceného feritu a karbidů.

Při největším přechlazení dochází k tzv. martenzitické přeměně, při níž z austenitu vzniká martenzit. Martenzit je nerovnovážný, přesycený tuhý roztok uhlíku v železe α . Tato přeměna nezávisí na difuzi.

Perlitická, bainitická a martenzitická přeměna austenitu se vzájemně od sebe výrazně liší a každá má své zvláštnosti, ale všechny mají společný základ a vzájemné vztahy, které jsou důležité při tepelném zpracování ocelí.

Perlitická přeměna je technicky nejvýznamnějším druhem eutektoidního rozpadu tuhého roztoku. V uhlíkových a také nízkolegovaných ocelích se austenit a eutektoidní koncentraci pro ochlazení pod kritickou teplotu 723°C rozpadá na eutektoid zvaný perlit



Vznik perlitu je charakteristický dvěma ději:

1. polymorfni přeměna železa γ na železo α (nízká rozpustnost C)
2. vylučování nadbytečného C ve formě cementitu Fe_3C

V uhlíkových ocelích je perlit obvykle tvořen střídajícími se lamelami feritu a cementitu (tzv. lamelární perlit). Přeměna začíná nukleací cementitu. Atomy C difundují mřížkou austenitu na zárodky cementitu a vyvolávají jejich růst. V přilehlých oblastech austenitu ochlazených uhlíkem pak krystalizuje ferit s velmi nepatrnou rozpustností C. Takto vyloučený C difunduje do sousedních oblastí austenitu, přesytí jej a v přesycené oblasti se znovu vylučuje cementit. Tento proces se stále opakuje a tak se střídavě tvoří lamely cementitu a feritu. Přitom hustota perlitu (mezilamelární vzdálenost) závisí na velikosti přechlazení, při kterém perlit vzniká. S klesající teplotou pro mezilamelární vzdálenost zmenšuje, tzn., že hustota perlitu roste. Úvaha o výchozí nukleaci cementitu je základem uznávané teorie Hulla a Mehla, avšak jiní autoři připouštějí i počáteční úlohu feritu.

Výše uvedené platí pro přibližně eutektoidní koncentraci C. U podeutektoidních ocelí perlitické přeměně předchází vylučování feritu, u nadeutektoidních ocelí perlitické přeměně předchází vylučování sekundárního cementitu. Přísadové prvky mají výrazný vliv jak na kinetiku, tak na mechanismus perlitické přeměny. Všechny přísady (kromě Co, Al) přeměnu zpomalují zřejmě tím, že samy mají menší rychlost difuze a navíc snižují aktivitu uhlíku. Přísadové prvky se při přeměně buď koncentrují do feritu (Si, Al, Ni) nebo do karbidických fází. Eutektoidní přeměna slitinových ocelí i jejich výsledná struktura může být v podstatě jiná než v případě uhlíkových ocelí.

Bainitická přeměna nastává při středně velkém přechlazení, kdy již difuze železa a přísad je nepatrná. Tato přeměna zahrnuje strukturní přeměnu $\text{Fe } \gamma \rightarrow \text{Fe } \alpha$ a změnu rozložení C, ale nedochází ke změnám v rozložení přísadových prvků. Bainit je nelamelární eutektoidní směs feritu a karbidů. Za aktivní zárodek bainitické přeměny je převážně považován ferit, ale u nadeutektoidních ocelí může být také cementit.

Mechanismus tvorby bainitu i jeho morfologie se výrazně mění s reakční teplotou, a proto se obvykle rozlišuje tzv. horní a spodní bainit. Teplotní hranice mezi horním a spodním bainitem závisí na obsahu C (při 0,1% C asi 450°C, při 0,45% C maximální asi 550°C, od cca. 0,7% C dále už prakticky beze změny cca. 350°C).

Při vzniku horního bainitu se vylučují částice cementitu na mezifázové hranici v austenitu obohaceném uhlíkem jeho difuzí ze sousedního feritového vřetene, jímž je obvykle boční nebo intragranulární deska až vyloučeného feritu. V souladu s rovnovážným diagramem Fe – Fe₃C se vytvářejí podstatně větší objemy feritu než cementitu, jejich růst je rychlejší a brzy obklopí krystalky cementitu. Nukleací dalších částí cementitu na posouvající se hranici ferit – austenit začíná další cyklus, který vede k bočnímu i čelnímu růstu bainitického útvaru. Tento tzv. normální bainit má částice cementitu uloženy přednostně na hranici feritových desek. U ocelí nadeutektoidních může však být aktivním zárodkem částice předem vyloučeného cementitu. Pak se rychlou nukleací feritu na mezifázové hranici cementit – austenit a jeho rychlým růstem obalí cementová deska feritem. Tento tzv. inverzní bainit se růstem v podstatě mění v bainit normální.

Spodní bainit vzniká odlišnými mechanismy za nižších teplot. Předpokládá se, že martenziticky z austenitu vzniká feritická deska o obsahu C stejném jako v matečné fázi. V přesyceném feritu nukleují karbidy a rostou přednostně podél dvojčatových hranic. Difuzí feritem je umožněn přenos C z austenitu k rostoucím karbidům a to umožňuje jeho další transformaci na přesycený ferit. Difuzní redistribuce C způsobuje, že homogenní austenit získává povahu směsi dvou tuhých roztoků o různé koncentraci C a o různém stupni stability. Zárodky bainitu rostou přednostně podél řídicí roviny. Boční růst částic bainitu probíhá postupnou nukleací rovnoběžně uložených útvarů bainitického feritu.

Martenzitická přeměna probíhá při přechlazení austenitu až do oblasti tak nízkých teplot, že již není možná žádná difuze. Produktem je nerovnovážný, silně přesycený tuhý roztok uhlíku v železe α , tedy martenzit. Aby vznikla tato nestabilní fáze, hlavní součást zakalených ocelí, je nutné ochlazovat ocel pod teplotu **M_s**, v čase kratším, než je doba potřebná pro zahájení perlitické nebo bainitické přeměny. Minimální rychlost, při které probíhá bezdifúzní přeměna austenitu na martenzit, se označuje jako kritická rychlost kalení. Martenzitická přeměna je případem bezdifúzní přeměny, při které nová fáze vzniká uspořádanými přesuny skupin atomů z uzlových bodů původní fáze do uzlů mřížky nové fáze.

Martenzit je přesycený tuhý roztok C (popř. dusíku) v železe α s krystalickou mřížkou tetragonální prostorově centrovanou. Atomy C jsou umístěny v mezerových polohách kubické mřížky železa a způsobují její deformaci v mřížku tetragonální. Tetragonalita martenzitu u slitinových ocelí nezávisí jen na obsahu C, ale také na obsahu substitučních prvků. Typický je vliv Al, který souvisí s jeho značně větším poloměrem

atomu ve srovnání s Fe, Ni, a Cr. Martenzitická přeměna začíná při teplotě M_s , která nezávisí na rychlosti ochlazování, ale závisí na chemickém složení austenitu. Všechny prvky rozpuštěné v austenitu teplotu M_s snižují, jen Al a Co ji zvyšují. Kromě C má na snižování teploty M_s největší vliv Mn.

Martenzit kalitelných ocelí se vyznačuje vysokou pevností a tvrdostí, ale často také značnou křehkostí. Na pevnost martenzitu mají vliv mimo jiné velikost zrna výchozího austenitu, obsahy prvků rozpuštěných intersticiálně nebo substitučně v tuhém roztoku, mikrosegregace a precipitace C. Mezní velikost martenzitických destiček je dána velikosti austenitického zrna.

Přeměny austenitu při různých rychlostech ochlazování a za různých stupňů přechlazení mají v praxi význam při tepelném zpracování ocelí. Jednotlivé přeměny se liší svými produkty a poskytují tedy rozdílné vlastnosti zpracovaným ocelím. Jen ve vyjíměčných případech (např. při žíhání eutektoidní oceli se jedná pouze o perlitickou přeměnu) se realizuje přeměna austenitu jen jediným způsobem. Je proto důležité sledovat a studovat jednotlivé přeměny zvlášť, ale také jejich významný vztah na souslednost. To poskytují tzv. transformační diagramy

- izotermické IRA
- anizotermické ARA (při plyném ochlazování)

Diagramy obou druhů se zakreslují v osách teplota (T) a logaritmus času (t), Zahrnují údaje kritických teplot A_t , A_3 , A_{cm} a polohu začátku (M_s) a někdy i konce (M_f) martenzitické přeměny. Transformační diagramy přehledně popisují základní údaje o přeměnách oceli a jsou používány v praxi tepelného zpracování oceli.

5.5. TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ

Cílem tepelného zpracování je většinou úprava mechanických, fyzikálních nebo technologických vlastností ocelí. Mechanické vlastnosti, na něž má vliv hlavně obsah C, je možno tepelným zpracováním měnit v širokém rozmezí hodnot. Struktura oceli s pravidelně se střídajícími feritickými a cementickými pásy perlitů má určitou tvrdost. Dosáhne-li se žíháním sferoidizace cementitu (zrnitý perlit), uplatní se více základní feritická hmota a tvrdost oceli je nižší. Naopak zakalením vzniká martenzit s velmi vysokými hodnotami tvrdosti. Mezi různé druhy tepelného zpracování patří zejména žíhání, kalení a zušlechťování.

Žíháním se označují četné, mnohdy i dosti odlišné způsoby tepelného zpracování, jejichž společným znakem je snaha o dosažení určitého rovnovážného stavu zpracování oceli. Cílem žíhání je dosažení struktury tvořené stabilními fázemi.

Žíhání je fakticky ohřev na určitou žíhací teplotu, setrvání na této teplotě a ochlazování poměrně malou rychlostí, zpravidla nižší než chladnutí na vzduchu. Často se žíhané předměty ochlazují v písku, v popelu nebo v peci, někdy i řízeně přitápěně.

Nejčastější cíle žíhání jsou vytvoření rovnoměrné struktury a dobré tvárnosti, houževnatosti a obrabitelnosti, odstranění chemické heterogenity a odstranění vnitřních pnutí.

Žíhání můžeme zásadně dělit na žíhání bez překrystalizace a na žíhání s překrystalizací. Mezi první z nich patří např. žíhání na odstranění pnutí, žíhání k zabránění vzniku vloček (umožnění difuze vodíku), žíhání k odstranění křehkosti.

Základním druhem překrystalizačního žíhání je tzv. normalizační žíhání, při němž po pomalém ohřevu na vysoké teploty nastává dokonalá austenitizace po úplné překrystalizaci. Tím se dosáhne vyšší homogenity a pak poměrně rychlým ochlazením v oblastech kritických teplot vznikne jemná a rovnoměrná sekundární struktura. Normalizační žíhání se provádí k odstranění nestejněměrné struktury, která vznikla následkem předcházejícího zpracování (válcování, kování).

Kalení a zušlechťování jsou naopak procesy, jejichž cílem je vytváření stavu odlišného od rovnovážného. Jsou to procesy často určující konečné vlastnosti výrobků. Cílem kalení je dosažení vzniku martenzitické struktury buď v celém průřezu, nebo v jeho části. Při kalení se krychlová mřížka Fe mění v mřížku tetragonální za současného růstu objemu kalené oceli. Tím dochází ke vzniku vnitřních pnutí, která se zvyšují s rostoucím obsahem C. Proto je praktickou součástí kalení proces propouštění, což je ohřev na teploty nižší než teplota kalicí. Tento proces by měl být proveden v době co nejkratší po samotném kalení tak, aby bylo co nejvíce omezeno působení vnitřních pnutí. Podle cíle a rozsahu lze popouštění rozdělit do dvou skupin:

1. Popouštění s cílem snížit vnitřní pnutí a zmenšit křehkost. U uhlíkových a nízkolegovaných ocelí se jedná o teplotní oblast 100 – 300°C, ale u bohatě legovaných to bývá až 600°C.
2. Popouštění s cílem vytvořit sorbitickou strukturu s optimální kombinací mechanických vlastností. Provádí se u konstrukčních ocelí a obvyklé teplotní rozmezí je 400 – 600°C.

6. LITINY

Většina litin jsou podeutektické slitiny, obsah C je u nich tedy nižší než 4,3%. Podobně jako uhlíkové oceli jsou také běžné litiny komplexními slitinami, ve kterých je množství příměsí dokonce ještě vyšší jak u oceli. Cementické litiny jsou obvykle posuzovány dle diagramu Fe – C, grafitické litiny obsahují většinou hodně Si a proto jsou zpravidla uvažovány jako základ ternární soustava Fe - Si - C. Z příměsí mají zvláště velký význam Mn, P a S. U grafitických litin je povaha struktury základní kovové hmoty stejná jako u oceli, a proto poznatky platné pro ocel je možno vztahovat také na matici litin. Určité odchylky vyplývají z podstatně vyššího obsahu některých prvků, zejména P a S.

Fosfor zlepšuje zabíhavost litiny. S rostoucím obsahem P vzrůstá odolnost proti opotřebení, tvrdost, křehkost a lámavost, pevnostní hodnoty dosahují maxima při obsahu P 0,3 – 0,6%. U hořevnatých grafitických slitin (tvárná, temperovaná) má být naopak obsah P co nejnižší (max. 0,1%).

Síra je v litinách, tak jako v ocelích, přítomna jako siričky MnS nebo (Fe, Mn)S, avšak jejich obsah je podstatně vyšší (až 0,15%). Síra vyvolává lámavost za studena i za tepla a zhoršuje zabíhavost litiny.

Pro strukturu litiny má zcela mimořádný význam křemík jako grafitizační přísada. Výše jeho obsahu určuje, zda litina daného odlitku bude cementitická nebo grafitická. Grafitizace je také funkcí rychlosti chlazení nebo také tloušťky stěny odlitku. Obsah Si musí být volen tak, aby tavenina i v nejtenčí stěně odlitku ztuhla s vyloučením grafitu. Opačně je tomu u odlitku temperované litiny, kde máme získat ledeburistickou strukturu bez lístkového grafitu. Vyrobit kvalitní odlitek např. šedé litiny znamená stanovit správnou skladbu vsázky na základě vhodného chemického složení odlitku zejména vzhledem k C a Si i podle tloušťky stěny odlitku.

BÍLÉ LITINY

V bílé litině je veškerý uhlík chemicky vázán jako karbid železa Fe₃C. Její struktura je tvořena směsí cementitu a perlitu, který vznikl eutektoidním rozpadem ledeburistického a u podeutektických litin také primární austenitu. Přítomnost volného cementitu vyvolává křehkost a vysokou tvrdost. Struktura vzniká při nízkém Si, zvýšeném obsahu karbidotvorných prvků (Mn, Cr) nebo při velké rychlosti ochlazování. Použití bílé litiny ve strojírenství je omezené.

GRAFITICKÉ LITINY

Grafitické litiny jsou veškeré litiny, v jejichž struktuře je přítomen grafit. Ten může vzniknout již při krystalizaci (litina šedá a tvárná) nebo při tepelném zpracování (litina temperovaná). Na vlastnosti litiny má vliv jak tvar, množství, hrubost a rozložení grafitu, tak struktura základní kovové hmoty (matrice). Pro vlastnosti matrice má zpravidla rozhodující význam podíl feritu a perlitu. Mechanické vlastnosti litiny se však mohou přibližovat vlastnostem matrice jen tehdy, když matrice není narušena grafitem. Vlastnosti základní kovové hmoty se proto projeví především při příznivém tvaru grafitu, to je vločkový nebo zrnitý. Naopak lupínkový grafit narušuje kontinuitu matrice a degraduje její mechanické vlastnosti.

7. NEŽELEZNÉ KOVY A JEJICH SLITINY

7.1. ZÁKLADNÍ VÝROBNÍ POCHODY

Neželezné kovy jsou ve skutečnosti všechny kovy kromě železa. Nevýhodou těchto kovů je to, že se v přírodě nacházejí pouze ve formě chudých nebo dokonce velmi chudých rud. Jedná se o siřníky, oxidy, křemičitany a uhličitany nebo různé kombinace těchto sloučenin. Vždy se však jedná o suroviny dále znečištěné, obsahující malý podíl daného kovu. Proto jsou výrobní postupy neželezných kovů složité, často energeticky náročné a většinou se jedná o kombinaci pochodů žárových, mokrých a elektrometalurgických. Proto v případě neželezných kovů má obrovský význam sběr a využití odpadů.

Široká škála neželezných kovů se dělí do následujících skupin:

- těžké neželezné kovy (Cu, Ni, Co, Pb, Zn, Cd, Sn, Hg, Bi)
- lehké neželezné kovy (Al, Mg, Li, Ca, Sr, Be)
- vysokotavitelné kovy (Mn, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, W)
- ušlechtilé kovy (Au, Ag, Pt, Ir, Rh, Pd)
- kovy vázaných zemin (La, Ce, Sc)
- radioaktivní kovy (U, Ra, Th)

Jak už bylo řečeno, výroba neželezných kovů je většinou kombinace různých pochodů. Nejdůležitější z nich je pyrometalurgie, což je hutnický pochod, v němž na suroviny v hutnických pecích působí vysoké teploty. Potřebné teplo se uvolňuje spalováním paliva nebo přeměnou elektrické energie v energii tepelnou. Palivem může být koks, olej, plyn, ale také reaktivní kov, konkrétně Al nebo Mg.

Pokud teplota pyrometalurgického procesu nedosahuje teploty tavení suroviny, pak se jedná o tzv. pražení surovin. Cílem tohoto procesu je fyzikální nebo chemická změna, která usnadní nebo dokonce vůbec umožní další zpracování suroviny.

Základní pyrometalurgickým pochodem je tavení. Při něm se vsázka převádí úplně nebo alespoň zčásti převádí do tekutého stavu. V tekutém stavu pak probíhají chemické reakce (např. redukce), při nichž se uvolňuje užitkový kov a tavenina se rozděl na 2 nebo více fází podle odlišné hustoty. Tyto chemické reakce oddělování fází jsou podporovány vhodnými přísadami.

Tavení probíhá v hutnických pecích, které podle svého tvaru nebo dalších faktorů se dělí do tří typů:

- šachtové pece (výška prac. prostoru převládá nad jeho vodorovnými rozměry)
- nístějové pece (také plamenné) - obvykle obdélníkový půdorys + klenba, ale také kruhový půdorys (el. oblouk), el. pece speciální - indukční, odporové

- konvertory – spalovací vzduch, častěji kyslík a spalované některé části tekuté vsázky ve zvláštní nádobě hruškového tvaru

Hydrometalurgické pochody představují působení vhodných chemických činidel rozpuštěných ve vodě na upravené rudy. Úprava rud představuje drcení, mletí, přípravu koncentrátů nebo pražení.

Prvotním hydrometalurgickým pochodem je louhování. Při něm rozpouštědla převádějí kovy nebo jejich sloučeniny do roztoků. Louhovadlo musí být dostatečně účinné, přitom však levné a schopné regenerace. Nejčastěji se používají zředěná kyselina sírová, jiné kyseliny, čpavek, roztoky různých solí. Působením louhovadla vzniká roztok a nerozpustný zbytek, který se oddělí usazováním, filtrací apod.

Dalším pochodem hydrometalurgie je srážení, při kterém se kovová sůl rozpuštěná ve vodě mění na sloučeninu ve vodě nerozpustnou. Postupy, které vedou ke srážení, tedy k vylučování nerozpustné látky z roztoků jsou různé, vždy musí vycházet z podstaty kovové sloučeniny, kterou chceme získat. Jedná se o tyto postupy:

- chemické srážení - do roztoku se přidává vhodné chemické činidlo
- cementace - vypuzování kovu z roztoku jiným kovem (Cu z CuSO_4 železem)
- hydrolytické srážení - založeno na reakci rozpustných kovových sloučenin s vodou (po částečné neutralizaci přítomné kyseliny nebo zásady)
- srážení vodíkem nebo jiným redukčním plynem
- elektrolytické srážení - roztoky kovových solí obsahují kromě molekul i ionty, které vedou el. proud - kladná anoda je buď rozpustná nebo nerozpustná, katoda je buď z vylučovaného kovu a ten na ní narůstá nebo z jiného kovu (vylučovaný kov se s ní odpuzuje).

Závěrečným pochodem hydrometalurgie je rafinace, během níž se již získaný, ne příliš čistý kov zbavuje jak kovových, tak nekovových přímíšenin. Rafinace bývá závěrečnou fází i pyrometalurgických procesů.

Elektrometalurgické pochody jsou principálně stejné jako elektrolytické srážení roztoků, ale jejich podstatou je elektrolýza solí kovů v roztaveném stavu. Podmínkou úspěchu tohoto kovu je předchozí získání velmi čisté sloučeniny daného kovu tak, aby elektrolýzou získaný kov byl čistý. Tímto pochodem se průmyslově vyrábí hliník, hořčík, berylium a některé další.

Tyto pochody probíhají v elektrolyzérách, což jsou většinou zařízení ve tvaru vany vyzděné uhlíkovou vyzdívkou. Dno vany představuje katodu, anodou tohoto systému jsou obvykle uhlíkové elektrody. Procházející elektrický proud zajišťuje nejen rozklad roztavené soli, ale i nezbytné roztavení soli a udržování potřebné teploty lázně.

7.2. VÝROBA UHLÍKU

V zemské kůře je 8,8 % Al, avšak je vázán pouze ve sloučeninách. Díky silným vazebním silám Al ve sloučeninách je jeho výroba energeticky náročná. Nejhledanější surovinou je bauxit, ve kterém se nachází Al_2O_3 jako hydrát, což je Al_2O_3 s chemicky vázanou vodou. Dalšími složkami v přírodě se vyskytujícími bauxity jsou SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 a příměsi Na, K, P aj. Kromě bauxitu existují i další hliníkové suroviny, ale i bauxity podle naleziště se značně liší.

Jakostním znakem bauxitu je tzv. model M, což je číslo, které vyjadřuje podíl Al_2O_3 ku SiO_2 . Prvotřídní, pro výrobu Al velmi vhodné bauxity mají hodnotu $M > 10$. Takové bauxity jsou surovinou pro nejrozšířenější Bayerovu metodu výroby Al. Bauxity s modulem M 3–10 jsou vhodné pro tzv. spékací metodu nebo pro kombinovanou metodu.

Bayerova metoda je založena na reakci: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaAlO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}(\text{OH})_3$ obsažený v bauxitu se v louhu sodném rozpouští a tvoří hlinitan sodný. Tato reakce je vratná a následným zředěním a ochlazením probíhá reakce zprava doleva a hydrát $\text{Al}(\text{OH})_3$ krystalizuje. Už během louhování rozemletého bauxitu a vzniku hlinitanového roztoku se usazuje tzv. červený kal, který je odpadem procesu.

Získaný krystalický hydrát $\text{Al}(\text{OH})_3$ je v další fázi výrobního procesu kalcinován, což znamená průchod rotační pecí s teplotou 1200–1300°C. Produktem kalcinace je velmi čistý Al_2O_3 , který je už surovinou pro elektrolýzu.

Spékací metoda, vhodná pro bauxity s větším obsahem SiO_2 je založena na tom, že Al_2O_3 v bauxitu v prostředí vysokých teplot za přídavku sody (Na_2CO_3) snadno přechází na hlinitan sodný NaAlO_2 (rozpuštěný ve vodě). Pokud k tomu přidáme ještě vápenec CaCO_3 , pak za vysokých teplot v rotační peci přítomný SiO_2 z bauxitu vytváří křemičitan $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (ve vodě nerozpustný). Takto vzniklý slínek, se potom louží se vznikem hlinitanového roztoku. Tento roztok se za přídavku CaO zahřívá, čímž dochází k odkřemičení a poté následuje karbonizace, při níž působením CO_2 z kouřových plynů z rotační pece na hlinitanový roztok se vylučuje hydrát $\text{Al}(\text{OH})_3$. Poslední operací spékací metody je opět kalcinace jako u Bayerovy metody.

Kalcinací získaný dostatečně čistý korund Al_2O_3 je výchozí surovinou pro elektrolýzu taveniny soustavy Al_2O_3 – kryolit (Na_3AlF_6). Tento proces je umožněn rozpustností Al_2O_3 v roztaveném kryolitu, kdy právě elektrolytem je soustava Al_2O_3 – Na_3AlF_6 . Během pochodu elektrolýzy se Al_2O_3 spotřebovává a jeho obsah tedy musí být doplňován a udržován na určité úrovni. V soustavě Al_2O_3 – Na_3AlF_6 je minimální teplota tavení při 15% Al_2O_3 , ale v praxi se udržuje obsah Al_2O_3 v tavenině do 10%.

Stejnoseměrný proud nám slouží nejen na elektrolytický rozklad Al_2O_3 , ale i na ohřev a udržování teploty elektrolytu na hodnotách 940 – 960°C.

V podmínkách elektrolýzy daného elektrolytu:

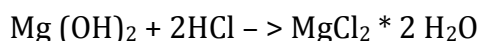
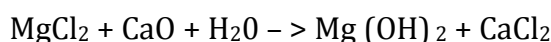
- roztavený kryolit disociuje $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{AlF}_6^{3-}$
- Al_2O_3 rozpuštěný v kryolitu disociuje na Al^{3+} a AlO_3^{3-}

Na katodě, kterou je uhlíková výduska na elektrolyzátoru, se přednostně vybíjejí ionty Al^{3+} , protože mají menší vylučovací potenciál než Na^+ . Tekutý, takto vzniklý kovový hliník se z elektrolyzátoru periodicky odčerpává.

7.3. VÝROBA HOŘČÍKU

Hořčík se, obdobně jako Al, vyrábí elektrolýzou. Podstatou tohoto procesu je rozklad roztaveného chloridu hořečnatého MgCl_2 v tavenině s KCl , NaCl , a CaCl_2 . Surovinou pro výrobu Mg je mořská voda (v 1kg 3,8g MgCl_2) nebo nerosty na bázi MgCl_2 nebo MgCO_3 (magnezit).

Při výrobě MgCl_2 z mořské vody se Mg sráží vápnem za vzniku Mg(OH)_2 . Vzniklá sraženina se odfiltruje a pak se rozpustí v kyselině solné. Tyto pochody popisují rovnice:



Tento pochod vede ke vzniku MgCl_2 vázaného na vodu a následná elektrolýza je doprovázena také vznikem chlorovodíku, což v praxi vyvolává těžkosti. Proto se zavedl pochod, který je založen na tom, že z mořské vody vysrážený Mg(OH)_2 se kalcinuje na MgO . Ten se pak následně plynným Cl chlórjuje na bezvodný MgCl_2 . Při elektrolýze takového MgCl_2 vzniká pouze chlór, který se vrací do výroby do fáze chlorace MgO .

Pokud je základní surovinou MgCO_3 (magnezit), pak první etapou výrobního procesu je kalcinace magnezitu při teplotě 700 – 800°C. Takto vzniklý MgO se jemně mele a za přítomnosti uhlíku se chloruje při teplotě 800 – 900°C. Tento chemický proces se obvykle provádí v šachtové peci s elektrickým ohřevem a výstupem pro bezvodný MgCl_2 .

Závěrečná fáze výroby Mg je elektrolýza elektrolytu, jehož složení je následující:

- 10 – 12% bezvodný MgCl_2
- 75 - 78% KCl - pro zvýšení el. vodivosti a snížení hydrolyzy
- 6 – 8% NaCl - pro zvýšení el. vodivosti a snížení hydrolyzy
- 1 – 4% CaCl_2 – pro zvýšení hustoty elektrolytu

Elektrolýza probíhá při teplotách 680 – 720°C, roztavený elektrolyt má větší hustotu a proto vyloučený kovový Mg stoupá na povrch lázně za teplotních podmínek elektrolýzy jsou všechny složky elektrolytu ionizovány. Na katodě by se vybíjely všechny kationty Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ale vzhledem k nižšímu rozkladnému napětí MgCl_2 (jen 2,7V)

se hořčík vylučuje samostatně. Mg vyloučený na povrchu lázně se odčerpává do vakuové pánve a pak se rafinuje. Na anodě se vylučuje plynný Cl, který se odsává a používá ve výrobním cyklu.

7.4. VÝROBA TITANU

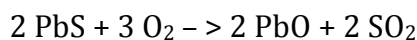
Moderním a v posledních desetiletích stále více používaným kovem je titan. Nejrozšířeněji využívanou surovinou je ilmenit, jehož základem je FeTiO₃. Titan se vyrábí převážně tzv. Krollovým postupem, který obsahuje čtyři základní operace:

- 1.) Příprava materiálu pro chloraci – v obloukové peci se redukuje ilmenit s koksem a vzniká surové železo a struska obsahující TiC
- 2.) Výroba chloridu titaničitého – karbid titanu se chloruje a vzniklé páry TiCl₄ se jímají v kondenzátorech jako žlutá kapalina
- 3.) Výroba titanové houby – v kelímcích pod Ar při teplotě 850 – 920°C reaguje přitékající TiCl₄ s roztaveným Mg, přičemž na stěnách kelímku se vylučuje titanová houba
- 4.) Přetavování titanové houby na kujný Ti – ve vakuové peci se odstavuje elektroda připravená slisováním Ti houby.

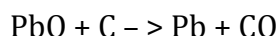
7.5. VÝROBA OLOVA

Naopak velmi dávno lidstvem používaným kovem je Pb – olovo. V přírodě se vyskytuje málo, nejběžnějším minerálem pro jeho výrobu je galenit (PbS).

Výroba Pb je založena na žírových, tedy pyrometalurgických procesech. Jemně namletá hornina se flotuje a tím se oddělí složka s vysokým podílem těžkého olova. Takto získaný materiál se praží, přičemž dochází k přeměně sulfidu na oxid podle rovnice:



Tím vzniká pražený rudný koncentrát a ten se následně podrobuje žárové redukci uhlíkem, obvykle ve formě koksu, podle rovnice:



7.6. SLITINY HLINÍKŮ

Asi 40% výroby primárního Al se spotřebuje na výrobu polotovarů z čistého Al, 15% na slitiny pro tváření a asi 45% na výrobu slitin pro odlitby. Jen asi 1% tvoří zvláštní produkty, jakou jsou prášky a granálie.

Slitiny se v podstatě dělí do dvou skupin – na slitiny pro tváření, a na slitiny pro odlévání. Jednotlivé legovací přísady působí takto:

Co zvyšuje pevnost a tvrdost, zhoršuje tvářitelnost. Ve slitinách pro tváření bývá max. 6% Cu, pro odlévání max. 12% Cu.

Hořčík je v malých množstvích téměř ve všech slitinách Al. Zlepšuje vlastnosti slitiny při tepelném zpracování a zvyšuje odolnost vůči korozi. Ve slitinách pro tváření bývá až 8% Mg, ve slitinách pro odlévání max. 11%.

Křemík je významnou přísadou slitin pro odlévání, jeho obsah v nich bývá mezi 8 – 13%, existují však slitiny až s 25% Si. Ve slitinách pro tváření je obsah Si nízký.

Železo se dostává do slitin jako nečistota už z primárního kovu. Ve slitinách pro tváření a ve slitinách pro nízkotlaké lití je požadován obsah Fe max. 0,5%, často mnohem méně. Leguje se jen ve slitinách pro vysokotlaké lití a to až 1,6% Fe. Značně zvyšuje pevnost, ale zhoršuje slévatelnost.

Zinek zvyšuje pevnost, tvářitelnost a odolnost proti korozi. Při vyšším obsahu zvyšuje křehkost, do jisté míry zhoršuje slévatelnost.

Nikl ve speciálních slitinách zvyšuje mechanické vlastnosti za normální i vyšší teploty a zlepšuje odolnost vůči korozi.

Slitiny ke tváření odolávající korozi se legují hlavně Mg, Si a Mn. Slitina Al-Mg má 5-7% Mg a až 1% Mn, vyznačuje se dobrou leštitelností. V letectví, chemickém průmyslu a k ozdobným účelům se používá slitina s 1% Si a 1% Mg. V chemickém průmyslu pro nádrže se uplatňuje slitina Al-Mn až s 1,5% Mn.

Slitiny pro odlévání obsahují jako hlavní legovací prvek Si, který zlepšuje slévatelnost. Dalšími důležitými prvky jsou Cu a Mg. Nejčastěji používané jsou tzv. siluminy s obsahem Si až 13%. Ty se velmi dobře odlévají, odolávají korozi, ale špatně se obrábějí. Obrábitelnost se proto zlepšuje legováním Cu. Slitiny s přísadou Cu a Ni se používají na výrobu pístů. Pro odlitky se používají také slitiny s malým obsahem Si na bázi Al-Cu (až 12%), Al – Mg (4–10%) a Al-Zn (až 12%).

7.7. SLITINY HOŘČÍKU

S ohledem na ne příliš dobré mechanické vlastnosti se hořčík používá zejména ve formě slitin pro odlévání a pro tváření. Slitiny Mg jsou široce využívány v leteckém a raketovém průmyslu, zvyšuje se postupně jejich uplatnění ve výrobě automobilů. Slévárenské slitiny Mg – Al jsou legovány malým množstvím Mn, většinou obsahují také Zn. Nazývají se „elektron“. Slitiny s 8–10% Al a 0,5% Si nebo Zn jsou vhodné např. pro namáhané motorové skříně.

Slitiny hořčíku pro tváření používané v letectví a raketové technice se neustále vyvíjejí. Takové slitiny jsou legovány např. Li, Zr, Th a kovy vzácných zemin. Vyznačují se větší pevností za vyšších teplot.

7.8. VÝROBA UŠLECHTILÝCH KOVŮ

Tyto kovy se v přírodě nacházejí v ryzí formě, ale v naprosté většině jen v drobných, značně rozptýlených kouscích. Vzhledem k jejich ušlechtilosti, zejména zlata, se těží sulfidické, křemičité a arsenopyritické suroviny již při obsahu 5 – 7 gramů Au na 1 tunu rudy. Flotací je možno koncentraci zlata v takové rudě zvýšit až na 200g / 1 tuna.

Kovy se z koncentrátu následně louhují činidlem, které už více než 100 let představuje KCN, prudce jedovatý kyanid draselný. Výluh se následně cementuje práškovým zinkem. Cementace je korozní proces, při kterém ušlechtilější kovy, v daném případě Au a Ag, jsou redukovány z roztoku. Ionty Au^{3+} a Ag^+ jsou vylučovány působením práškového zinku se vznikem sraženiny, jejíž složení je závislé na vstupní surovině celého výrobního procesu, tedy původně těžené rudě. Sraženina se dále podrobuje rafinaci, tavení a elektrolýze se získáním čistého Au a Ag. Obdobnými, velmi nákladnými výrobními procesy jsou získávány ostatní ušlechtilé kovy, jakou jsou platina, paladium, rhodium.