

# ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B2301      Strojní inženýrství  
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Ekologie výroby a likvidace slinutých karbidů

Autor:                    **Jan POMAHAČ**

Vedoucí práce:      **Ing. David BRICÍN**

Akademický rok 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan POMAHÁČ**  
Osobní číslo: **S15B0287P**  
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**  
Název tématu: **Ekologie výroby a likvidace slinutých karbidů**  
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**


### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Možnosti výroby slinutých karbidů
2. Možnosti likvidace slinutých karbidů
3. Návrh experimentu a vhodného testu pro recyklaci slinutého karbidu
4. Experimentální část
5. Diskuse výsledků
6. Závěr


Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky  
Rozsah kvalifikační práce: 50-60 stran  
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:

- Upadhyaya, Gopal S.: Cemented tungsten carbides: production, properties and testing. William Andrew, 1998
- Edtmaier, C.; Schiesser, R.; Meissl, C.; Schubert, W. D.; Bock, A.; Schoen, A.; B. Zeiler, B.: Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching. Hydrometallurgy . 2005,76(1-2): 63-71
- Šosták, R.; Kalčos, V.; Hák, L: Recycling of hard metal scrap by HMZ-process (recyklace tvrdo-kovového odpadu HMZ procesem).[Http://konsys-t.tanger.cz/](http://konsys-t.tanger.cz/) Dostupné z: [http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/metal\\_00/papers/636.pdf](http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/metal_00/papers/636.pdf)
- Shedd, K. B.: Tungsten recycling in the United States in 2000, chap. R of Sibley, S.F., Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U. S. Geological Survey Circular (2011): R1-R19. Dostupné z <http://pubs.usgs.gov/circ/circ1196-R>. (Supersedes U.S. Geological Survey Open-File Report 2005-1028.)

Vedoucí bakalářské práce: David Bricín  
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie  
Konzultant bakalářské práce: Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.  
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie  
Datum zadání bakalářské práce: 21. září 2015  
Termín odevzdání bakalářské práce: 20. května 2016

  
Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.  
děkan



  
Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž  
vedoucí katedry

V Plzni dne 21. září 2015

## **Prohlášení o autorství**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojí Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

## Poděkování

Na začátku bych rád poděkoval Ing. Davidu Bricínovi za jeho odborné vedení při vypracování této bakalářské práce, za jeho čas, ochotu, trpělivost a cenné rady, které mi pomohly práci vytvořit. Dále děkuji svému konzultantovi Ing. Ondřeji Chocholatému, PhD., za jeho pomoc v oblasti chemie a milý přístup. Nesmím zapomenout poděkovat spolužačce Kateřině Rubešové a kolegyni Mgr. Dagmar Bublíkové za výpomoc s metalografickým rozborem. Za tvorbu obrázků a korekci textu děkuji Veronice Khásové, DiS. Na závěr bych chtěl poděkovat celé své rodině, která mě během studia podporovala.

## ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Pomahač	Jméno Jan	
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	B2301 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) Ing. Bricín	Jméno David	
<b>PRACOVISŤE</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	<b>Nehodící se škrtněte</b>
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Ekologie výroby a likvidace slinutých karbidů		

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2016
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	43	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	43	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b> <b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Tato bakalářská práce se zabývá recyklací slinutých karbidů pomocí chemických procesů. Je sledován hmotnostní úbytek různých druhů slinutých karbidů v různých rozpouštěcích médiích. Pro rozpouštění jsou použity kyseliny a louhy. Dále je hodnocena nebezpečnost použitých a vzniklých chemikálií.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	Slinutý karbid, recyklace, rozpouštění, kyseliny, alkálie

## SUMMARY OF BACHELOR SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Pomahač	Name Jan	
<b>FIELD OF STUDY</b>	B2301 "Materials Engineering and Engineering Metallurgy"		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Bricín	Name David	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<del>DIPLOMA</del>	<b>BACHELOR</b>	Delete when not applicable
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Ecology of production and reclamation of cemented carbides		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	Material Science and Technology	<b>SUBMITTED IN</b>	2016
----------------	------------------------	-------------------	---------------------------------	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	43	<b>TEXT PART</b>	43	<b>GRAPHICAL PART</b>	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	This bachelor's thesis deals with reclamation of cemented carbides by chemical processes. Weight losses are measured for different types of cemented carbides dissolving in different types of dissolution media. Danger of used chemicals and created chemicals is evaluated.
<b>KEY WORDS</b>	Cemented carbides, reclamation, dissolving, acids, alkalis

## Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů .....	3
1 Úvod do problematiky .....	4
2 Slinuté karbidy (SK) .....	5
2.1 Wolfram .....	6
2.1.1 Zdroje wolframu .....	6
2.2 Karbid wolframu .....	7
2.3 Kobalt .....	7
2.3.1 Zdroje kobaltu .....	7
2.4 Výroba SK .....	8
2.4.1 Příprava prášků .....	8
2.4.2 Výroba karbidu wolframu .....	11
2.4.3 Vážení a mísení přísad .....	11
2.4.4 Sušení .....	11
2.4.5 Test smíšení .....	12
2.4.6 Lisování a formování polotovaru .....	12
2.4.7 Slinování .....	12
2.4.8 Finální úprava .....	13
2.4.9 Povlakování .....	13
2.5 Popis SK a jejich využití .....	14
3 Recyklace tvrdokovového odpadu .....	17
3.1 Způsoby recyklace .....	17
3.1.1 Zinkový proces .....	17
3.1.2 Alkalický způsob .....	18
3.1.3 HMZ – proces .....	19
3.1.4 Hydrometalurgický způsob .....	20
3.2 Další využití tvrdokovového odpadu .....	20
4 Experimentální část .....	21
Úvod do experimentální části .....	21
4.1 Vybrané slinuté karbidy .....	21
4.2 Rozpouštěcí prostředí .....	24



4.3	Vážení a pozorování.....	26
4.3.1	Kyseliny.....	27
4.3.2	Zásady.....	29
4.3.3	Vhodná rozpouštědla .....	31
4.4	Měření pH.....	33
4.5	Měření tvrdosti.....	34
4.6	Pasivační vrstvy.....	34
4.7	Chemická analýza rozpouštěcích prostředí .....	35
4.8	Hodnocení nebezpečnosti rozpouštědel a reakčních produktů.....	36
4.9	Ochranné prostředky.....	38
4.10	Likvidace .....	38
4.11	Ekonomická stránka chemikálií pro rozpouštěcí prostředí .....	38
4.11.1	Rozpouštědla .....	39
4.11.2	Reakční produkty.....	40
5	Vyhodnocení experimentálního programu.....	42

## **Přehled použitých zkratk a symbolů**

**CVD** (Chemical Vapor Deposition) – Chemická depozice z plynné fáze

**HV30** (Hardness Vickers) – tvrdost dle Vickerse při zatížení 30kp

**PVD** (Physical Vapor Deposition) – Fyzikální depozice z plynné fáze

**SE** (Secondary electrons) – Sekundární elektrony

**SEM** (Scanning electron microscope) – Skenovací elektronový mikroskop

**SK** – Slinuté karbidy

**HIP** (Hot Isostatic pressing) – izostatické lisování za tepla

**CIP** (Cold Isostatic pressing) – izostatické lisování za studena

**RTP** (Ready to press) – prášek připravený pro lisovací proces

## 1 Úvod do problematiky

Strojní výroba je základem naší civilizace a kultury. Neustále se vyvíjí a jsou kladeny stále větší nároky na její efektivitu, ekonomičnost a ekologičnost. Mělo by být snahou všech producentů, aby produkovali malé množství odpadů s možností následné recyklace. V současné době jsou pro obrábění nejvíce využívány nástroje ze slinutých karbidů bez povlaku i opatřených povlakem. Slinuté karbidy tedy tvoří velké množství odpadu, který je členěn do několika kategorií viz. kapitola 3. Tento odpad by bylo žádoucí opětovně využít s co nejvyšší výtěžností, protože obsažené sloučeniny a prvky jsou drahé a nedostatkové. Problémem je najít vhodný způsob, kterým se z odpadu mají tyto sloučeniny a prvky získat. Existuje mnoho procesů, kterými se odpad recykluje. Tyto procesy jsou založeny na fyzikálních a chemických zákonech a vzájemně se liší svojí kvalitou, výtěžností, ekonomičností a počtem operací. Je snahou využít i odpad ve formě kalů a prachů vzniklých při obrábění a jejich využití pro legování ocelí. Řeší se zde separace chladicích kapalin a olejů, které provázejí proces obrábění. Dále se řeší problematika jejich dopravy, kdy recyklovaný materiál musí získat určitou formu pro přepravu.

Teoretická část práce se zabývá historií, výrobou a recyklací SK. Jsou zde zmíněny důležitá data a osobnosti, popsány potřebné suroviny a postupy výroby SK. Recyklační způsoby jsou rozděleny do kategorií a jednotlivé recyklační postupy popsány. Experimentální část se zabývá problematikou první fáze rozpouštění SK pomocí chemických činidel. V této fázi dochází primárně k rozpouštění pojiva např. kobaltu, niklu a železa. Při experimentu byly recyklovány různé typy slinutých karbidů, které se lišily velikostí zrna a typem pojiva i jeho množstvím. Jako rozpouštěcí prostředí byly zvoleny různé typy zásad a kyselin. Cílem experimentální práce bylo zvolit vhodná rozpouštěcí prostředí, pro vybrané druhy slinutých karbidů, která budou co nejintenzivněji rozpouštět slinutý karbid a ekologicky méně závadná pro pracovníky a životní prostředí. Bylo také přihlédnuto k ekonomické stránce použitých chemikálií.

## 2 Slinuté karbidy (SK)

SK je kompozitní strojírenský materiál, který kombinuje pevnost, tvrdost a houževnatost. Jeho hlavní předností je možnost měnit složení tak, aby výsledné fyzikální a chemické vlastnosti poskytovaly co nejlepší odolnost proti opotřebení, deformaci, porušení, korozi a oxidaci. Struktura SK je tvořena karbidickými částicemi, které jsou velmi pevné a otěruvzdorné, a kovem, nejčastěji kobaltem, který tyto částice pojí k sobě. Mezi vlastnosti pojícího kovu patří houževnatost a tvárnost. Popis struktury je v kapitole 2.3.

SK se začaly vyrábět na počátku 20. století, kdy rozvoj práškové metalurgie vyřešil problém jejich výroby. Karl Schröter, jeden z prvních znalců v oboru, našel způsob, jak získat slinutý karbid velmi jemné zrnitosti. Postup byl takový, že práškový wolfram byl smíchán se sazemí uhlíku a směs následně zahřáta. Byl vyroben karbid wolframu mikrometrické zrnitosti. Do získaného karbidu wolframu byl dále přidán prášek pojícího kovu (Co, Ni, Fe), který tvořil 10% směsi. Směs byla slisována a ohřáta nad teplotu 1300°C. Výsledný materiál měl nízkou pórovitost, vysokou tvrdost a pevnost. Byl tedy vhodný pro nástroje určené k obrábění.

V roce 1926 byl slinutý karbid zařazen do průmyslové výroby německou ocelářskou firmou Krupp (nyní ThyssenKrupp). V této firmě objevili, že přidáním přísad VC a TaC a zvýšením obsahu kobaltu lze dosáhnout materiálu s jemnější zrnitostí karbidické fáze, a tím zlepšit vlastnosti vyrobeného materiálu. Tyto přísady totiž bránily v růstu zrn při slinování. Ovšem výrobky byly vhodné pouze pro obrábění litiny a barevných kovů.

Slinutý karbid bez obsahu wolframu byl poprvé vyroben v USA v roce 1930. Jako tvrdá fáze byl použit TaC a pojivem byl nikl. Tímto slinutým karbidem již bylo možné obrábět oceli. Vývoj slinutých karbidů se tedy ubíral dvěma směry, a to slinutými karbidy s obsahem wolframu a slinutými karbidy bez obsahu wolframu.

Dalšími pokusy pro zjemnění zrna bylo ve Francii roku 1946 zjištěno, že přidáním přísad chromu a vanadu, lze omezit růst zrna při slinování.

V následujících letech byla snaha získat materiál s ještě jemnější homogenní strukturou, která zajišťovala vyšší pevnost bez ztráty tvrdosti.

V roce 1972 přišla britská firma Wimet se slinutým karbidem se submikrometrovou velikostí zrn. Velikost zrn byla dosažena díky použitému  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  jako inhibitoru. Bohužel se ve struktuře stále objevovala zrna větší než jeden mikrometr. O rok později japonská firma Sumitomo použila jako inhibitor TaC +  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Nyní bylo dosaženo submikrometrické velikosti u všech zrn. Důležitým přínosem při zkoumání SK bylo zjištění stechiometrického obsahu uhlíku v karbidu wolframu. Ten činí 6,12 hmotnostních procent. Přínosem byla i možnost řízení obsahu uhlíku. Přesnost řízení obsahu uhlíku je na rozmezí  $0,02 \pm 0,03\%$ .



Obr. 1 - Výměnné břitové destičky z SK [15]

Jedním z nejdůležitějších prvků při výrobě slinutých karbidů je wolfram. Používá se na výrobu karbidu wolframu, který plní funkci tvrdé fáze. Dalším důležitým prvkem je také kobalt. Ten u slinutých karbidů zastává funkci pojiva [5]. O obou prvcích je dále pojednáno.

## 2.1 Wolfram

Wolfram je šedý až stříbřitě bílý kov. Jeho bod tavení je nejvyšší ze všech kovových prvků. Významná je i jeho vysoká hustota. Chemicky je kovový wolfram velmi stálý. Je zcela netečný k působení vody a atmosférických plynů a odolává působení většiny běžných minerálních kyselin. S kyslíkem a halogeny reaguje až za značně vysokých teplot. Pro jeho rozpouštění je nejúčinnější směs kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové. Nejsnáze se kovový wolfram rozkládá alkalickým tavením například se směsí dusičnanu draselného a hydroxidu sodného ( $\text{KNO}_3 + \text{NaOH}$ ). Ve sloučeninách se vyskytuje v řadě různých mocenství od  $\text{W}^{\text{II}}$  a po  $\text{W}^{\text{VI}}$  [12].

Český název	Wolfram	Kobalt
Latinský název	Wolframium	Cobaltum
Anglický název	Tungsten	Cobalt
Chemická značka	W	Co
Protonové číslo	74	27
Relativní atomová hmotnost	183,85±0,03	58,933
Perioda	6	4
Skupina	VI.B	VIII.B
Zařazení	přechodné kovy	přechodné kovy
Rok objevu	1783	1735
Objevitel	Fausto Elhuyar	G. Brandt
Teplota tání [°C]	3422	1495
Teplota varu [°C]	5700±200	2927
Hustota [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	19,25	8,86
Elektronegativita	2,36	1,88
Běžné oxidační stavy	II, VI	-I, 0, II, III
Elektronová konfigurace	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$	$[\text{Ar}]3d^74s^2$
Teplotná vodivost [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]	173	100
Elektrická vodivost [ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	1,8.107	1,7.107
Tvrdość podle Vickerse [HV]	300-650	-

Tabulka 1 – Vlastnosti wolframu a kobaltu [12,19]

### 2.1.1 Zdroje wolframu

Wolfram se v přírodě vyskytuje ve více než 20 minerálech. Pouze 2 z nich jsou komerčně využívány. Jsou to wolframan vápenatý ( $\text{CaWO}_4$ ), nazývaný scheelit, a směs wolframanu železnatého a manganatého ( $\text{FeWO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ ), které se nazývají buď wolframit, ferberit nebo hübnerit [4].

#### Popis scheelitu:

Scheelit je nejčastěji šedobílý, nažloutlý až žlutohnědý, méně často oranžový, červený, světle zelený či dokonce šedomodrý. Obvykle je průsvitný až neprůhledný, silně mastně lesklý. Tvoří zrnité až kusové masivní agregáty. Vzniká v některých skarnech, erlanech, greisenech a na některých hydrotermálních žilách. V České republice byl

scheelitový skarn až s 2cm velkými zrny šedobílého scheelitu pokusně těženo u Malého Boru od Horažďovic. Ve světě je celá řada ekonomických i sběratelských výskytů scheelitu. Nejvýznamnější těžební místa jsou v Číně, Rusku a Rakousku [13].

#### **Popis wolframitu:**

V přírodě jsou častější wolframity s převahou ferberitové složky. Wolframit je hnědočerný až černý, polokovově lesklý, neprůhledný, dokonale štěpný v jednom směru. Tvoří masivní kusové agregáty, tlustě tabulovité rýhované krystaly, bývá i lupenitý a paprscitý. Vyskytuje se především na ložiscích cínu a wolframu, a to společně s kasiteritem. Masivní akumulace tvoří zejména na křemenných žilách. Bývá i v některých pegmatitech, skarnech a zlatonosných žilách [13].



Obrázek 2 - Scheelit [14]



Obrázek 3 - Wolframit [13]

## **2.2 Karbid wolframu**

V roce 1896 byl poprvé syntetizován karbid wolframu (ve formě  $W_2C$ ) francouzským chemikem Henrym Moissonem. Popis výroby je v kapitole 2.4.2. Karbid wolframu vzniká chemickou reakcí čistého wolframu s uhlíkem z plynné fáze [5].

## **2.3 Kobalt**

Tento prvek byl objeven v roce 1735 G. Brandtem. Obsah kobaltu v zemské kůře se pohybuje kolem  $25\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Kobalt je lesklý, šedý, velmi tvrdý a pevný kov. Je feromagnetický a při teplotách nad  $1000^\circ\text{C}$  je paramagnetický. Ve srovnání se železem je kobalt méně reaktivní. Vyrábí se z oxidu ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) redukcí uhlíkem ve vodíkové atmosféře nebo rozkladem  $\text{Co}_2\text{O}_4$  v redukční atmosféře. Průmyslová výroba kobaltu se nejčastěji provádí hydrometalurgickými postupy [5, 18].

### **2.3.1 Zdroje kobaltu**

V přírodě se kobalt vyskytuje vždy v přítomnosti niklu. Důležité kobaltové rudy jsou linnaeit, smaltin, kobaltin, carrollit, heterogenit a erytrit. Nejvýznamnější těžební místa jsou v Kongu, Kanadě, Číně, Rusku a v Austrálii [18].

## 2.4 Výroba SK

Slinuté karbidy se vyrábějí pomocí práškové metalurgie. Základními surovinami jsou prášky tvrdých karbidických částic a prášky pojícího kovu. Smíchané prášky jsou lisovány, slinovány, obrobeny a mohou být opatřeny povlakem [5]. Každá operace je pečlivě kontrolována. Hlavními fázemi výroby SK jsou:

- Výroba a příprava prášků
- Lisování polotovarů
- Slinování
- Obrábění polotovarů
- Povlakování\* [5]

\* pouze v případě, je-li výrobek opatřen povlakem

### 2.4.1 Příprava prášků

#### Wolframový prášek

Nejpoužívanějšími nerosty k přípravě práškového wolframu jsou scheelit a wolframit popsané v kapitole 2.1.1. Důležitými zdroji wolframu jsou také hrubé a jemné průmyslové odpady. Způsob jeho získávání se liší v prvních dvou krocích v závislosti na použité počáteční surovině. Moderní postup výroby meziprojektu parawolframanu amonného z různých surovin je zobrazen na schématu 1 [4].



Obrázek 4 - Prášek parawolframanu amonného, čínská produkce [16]



Obrázek 5 - Prášek kobaltu, čínská produkce [17]

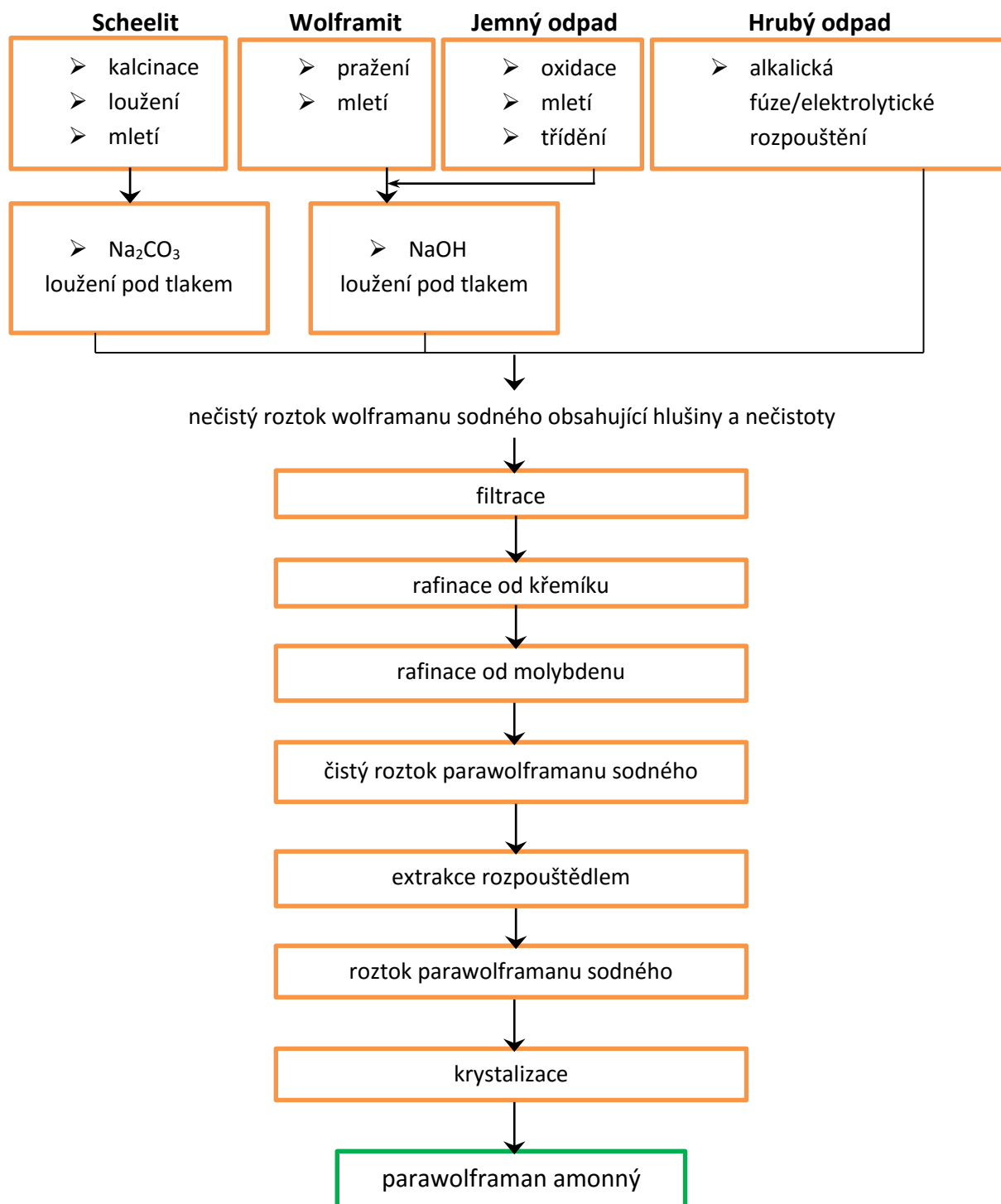


Schéma 1 - výroba parawolframanu amonného [4]



Dalším krokem pro výrobu práškového wolframu je vytvoření oxidů přes tzv. mokrý proces, který zahrnuje sekvence postupných rozpouštění, precipitací a separací, nebo je možná kalcinace parawolframanu amonného v kyslíkové atmosféře.

Složení oxidů wolframu je závislé na podmínkách, při kterých oxidy vznikají.

Vzorce oxidů:

- $\text{WO}_3$  – oxid wolframový, tzv. žlutý oxid, teplota tavení  $1473^\circ\text{C}$ , nejstabilnější oxid wolframu
- $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$  – tzv. modrý oxid
- $\text{W}_4\text{O}_{11}$  – undekaoxid tetrawolframu
- $\text{WO}_2$  – oxid wolframičitý, bronzová barva, krystaluje v jednoklonné soustavě

Následuje redukce oxidů wolframu, která se provádí ve vodíkové atmosféře.

Reakce oxidů wolframu s vodíkem:

1.  $10\text{WO}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{W}_{10}\text{O}_{29} + \text{H}_2\text{O}$
2.  $2\text{W}_{10}\text{O}_{29} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 5\text{W}_4\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{W}_4\text{O}_{11} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 4\text{WO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$

Změnami parametrů, při nichž je redukce uskutečňována, lze regulovat velikost zrna wolframového prášku. Pro jemnozrný wolframový prášek je zapotřebí nízká teplota, velký přísun vodíku a malý přísun oxidů wolframu. Jemnost zrna je dále ovlivňována přítomností nečistot [1].

### **Kobaltový prášek**

Nejdůležitějšími zdroji kobaltu pro průmyslovou výrobu jsou heterogenit a erytrit. Výroba se nejčastěji provádí hydrometalurgickými postupy. Nejdůležitější operace je kyselé tlakové loužení. Přítomné kovy se z roztoku vysrážejí jako sulfidy pomocí sirovodíku. Působením kyslíku za zvýšeného tlaku se nerozpustné sulfidy převedou na rozpustné sulfáty. Sulfáty jednotlivých kovů se z roztoku oddělují pomocí kapalinové extrakce [18].

Pyrometalurgická výroba kobaltu se obvykle provádí tavením kobaltové rudy za přítomnosti ledku a sody. Tavenina se rozpustí v kyselině chlorovodíkové, doprovodné kovy se z roztoku vysrážejí pomocí sirovodíku. Z filtrátu se po oxidaci vyloučí kobalt ve formě  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , který se po kalcinaci redukuje antracitem v elektrické peci na surový kovový kobalt, ze kterého se odlévají elektrody pro následnou elektrolytickou rafinaci. Výroba práškového kobaltu se provádí redukcí oxidu kobaltnato-kobaltitého oxidem uhelnatým nebo vodíkem:

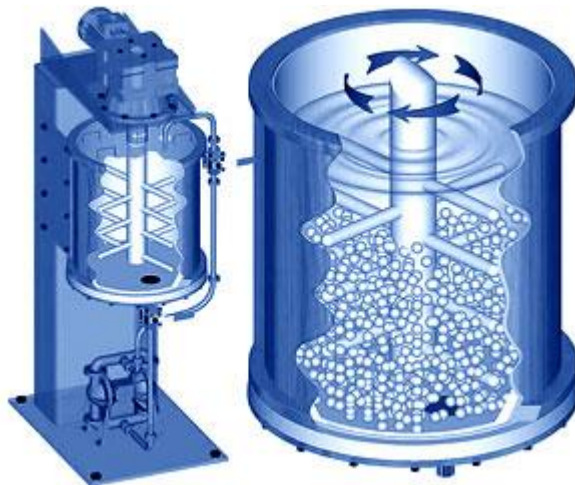
1.  $\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \rightarrow 3\text{Co} + 4\text{CO}_2$
2.  $\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}$  [18].

### 2.4.2 Výroba karbidu wolframu

Wolframový prášek je smíchán a rozemlet s uhlíkovými sazemi. Poměr wolframového prášku a sazí je přísně hlídán. Obvykle se dává 6,15÷6,18% uhlíku než je požadované teoretické množství 6,13%. Směs je dále zahřívána v teplotním rozmezí 1300-2400°C, kdy vzniká karbid wolframu. Proces se nazývá karburizace. Velikost zrna je závislá na teplotě, při které nauhličování probíhá. Čím je teplota menší, tím menší je velikost zrna [1, 5, 12].

### 2.4.3 Vážení a mísení přísad

Směs karbidu wolframu, kobaltu a dalších přísad, dle stanoveného složení a požadovaného druhu slinutého karbidu, se mele za mokra v prostředí inertních organických kapalin. Inertní kapaliny poskytují částicím ochranu proti oxidaci. K mletí se používají bubnové mlýny s horizontální osou otáčení a s mlecími elementy uvnitř, u nichž je zapotřebí stanovit přesnou rychlost otáčení, nebo tzv. attritory. Attritory jsou také bubnové mlýny ovšem s vertikální osou a bubny se neotáčejí. Otáčí se hřídele s rameny, které melou směs, jež je přečerpávána ze spodních vrstev nahoru. Účelem je získat homogenní strukturu jemných karbidů obalených kobaltem. Mletí patří k jedné z nejnáročnějších operací, protože může trvat i několik dní. Výsledkem je kašovitá směs, která se musí zbavit inertní kapaliny [1, 5, 12].



Obrázek 6 – Attritor, mlýn s vertikální osou rotace [37]



Obrázek 7 – Kulový mlýn s horizontální osou rotace [38]

### 2.4.4 Sušení

Po mletí se směs musí vysušit. Nyní se používá metoda sušení rozprašováním, a to z toho důvodu, že výsledný prášek má lepší kvalitu a způsob je ekonomicky výhodnější. Dalšími způsoby sušení mohou být: sušení v zahříváné uzavřené nádobě a sušení na rotující nakloněné desce.

Vysušený prášek se skládá z kulových zrníček karbidů rovnoměrně obalených pojícím kovem. Dokonale vysušená směs je připravena k lisování. Vysušená směs se označuje zkratkou RTP (Ready To Press). Před lisováním je nutné provést test smíšení [1, 5, 12].

#### 2.4.5 Test smíšení

Pro směšovací test jsou důležité parametry lisování a složení RTP prášku. Je měřena velikost a tvar zrn RTP prášku. Prášek musí poskytovat dobrou zabíhavost pro vyplnění dutin lisovací formy [1, 5, 12].

#### 2.4.6 Lisování a formování polotovaru

Lisování a formování má za úkol vytvořit z RTP prášku kompaktní homogenní celek s minimální pórovitostí. Pro výrobu nástrojů ze slinutých karbidů jsou používány různé způsoby lisování. Těmi jsou: oboustranný způsob lisování, izostatické lisování za studena, izostatické lisování za tepla, vytlačování přes trysku nebo lití a vstřikování do forem. Do RTP prášku je přidán parafínový vosk tzv. plastifikátor, jenž zachovává tvar polotovaru při vyhození z formy [1, 5, 12].

##### 2.4.6.1 Oboustranný způsob lisování

Oboustranný způsob lisování poskytuje vysokou míru tvarové reprodukovatelnosti. Fixní náklady jsou vysoké, variabilní nízké. Směs je lisována mezi dvěma lisovníky, které se pohybují proti sobě. Čelní tvarové plochy lisovníků jsou vyrobeny ze slinutého karbidu. Problémem tohoto způsobu lisování je pórovitost, která má za následek dvacetiprocentní smrštění hotového výrobku po slinování [1, 5, 12].

##### 2.4.6.2 Izostatické lisování za studena

Izostatické lisování za studena (CIP – Cold Isostatic Pressing) obsahuje tři fáze lisování: nárůst tlaku, výdrž a snižování tlaku. RTP prášek je vložen do pružné formy z latexu či silikonového kaučuku. Poté je forma neprodyšně uzavřena. Tlak na formu je vyvíjen mechanicky pístem nebo hydraulicky tlakem kapaliny [1, 5, 12].

##### 2.4.6.3 Izostatické lisování za tepla

Izostatické lisování za tepla (HIP – Hot Isostatic Pressing) je výrobní proces, během něhož se využívá působení tlaku a současně vysokých teplot. Lisování probíhá za teplot okolo 2000°C po dobu dvou až šesti hodin. Vysoká teplota dovoluje použití menší tlakové síly než u metody CIP. Tato metoda zlepšuje lomovou houževnatost, pevnost v ohybu [1, 5, 12].

Výlisky jsou nakládány na grafitové podložky nebo do grafitových kontejnerů (v případě náchylnosti výlisků na nauhličování mohou být podklady opatřeny izolační vrstvou korundu) a vkládány do slinovací pece [5].

#### 2.4.7 Slinování

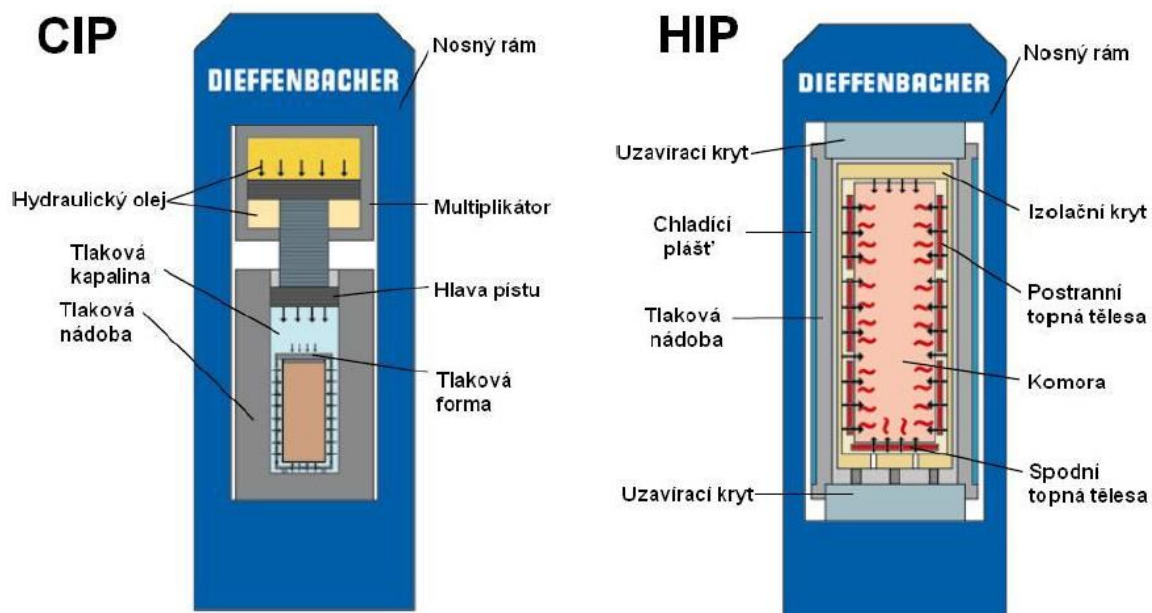
Proces slinování se dělí na tři části, a to na část zvanou předslinování, slinování a ochlazování. Předslinování je úkon, při které je odstraňován plastifikátor při teplotách 700÷850°C. Slinování je proces zhutňování materiálu, během něhož se vytvoří hranice mezi zrny tvrdé fáze a difuzní procesy přeskupí jednotlivé složky. Probíhá při teplotách 1350-1650°C (platí pro SK typu WC-Co a WC-TiC-Co) v ochranné atmosféře (vodík, vodík + dusík, argon) nebo ve vakuu. Poslední částí slinování je ochlazování [1, 5, 12].

### 2.4.8 Finální úprava

Výrobek získává konečnou podobu broušením např. u destiček pro frézování. Naopak destičky pro soustružení dostanou svoji podobu již při lisování. Nyní se většina SK opatřuje povlaky pro zvětšení oblasti využití [1, 5, 12].

### 2.4.9 Povlakování

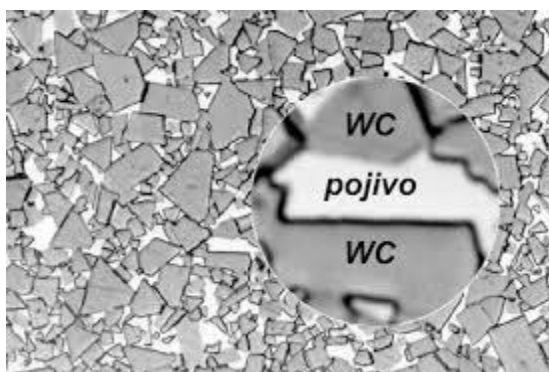
SK mohou být povlakovány metodami PVD a CVD. U metody PVD jsou povlaky vytvářeny za nízkého tlaku i nízkých teplot kondenzací částic uvolňovaných ze zdroje. Metoda PVD (fyzikální napařování) využívá napařování, naprašování a iontovou implementaci. Metoda CVD (chemické napařování z plynné fáze) je chemický proces založený na reakci chemických sloučenin v plazmě, jež se tvoří u povrchu podkladového materiálu ze slinutého karbidu. Chemické produkty se následně uloží na tomto povrchu. Existují čtyři způsoby provedení, pomocí kterých lze vytvořit povlak na SK, a to tepelně indukovaný, plazmaticky aktivovaný, elektronově indukovaný a fotonově indukovaný [5].



Obrázek 8 – Schéma lisů firmy Dieffenbacher pro lisování technologií CIP a HIP [7]

## 2.5 Popis SK a jejich využití

SK jsou složeny z karbidických částic a z pojícího kovu. Karbidickými částicemi mohou být: WC, TiC, TaC, VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> a NbC. Zmíněné karbidy tvoří žáruvzdornou fázi. Pojící kov kromě toho, že pojí zrna karbidů, také musí poskytovat dobrou tepelnou vodivost a jeho důležitou vlastností je houževnatost. Pojícím kovem mohou být prvky z triády kobalt, nikl, železo a také se používají pojiva komplexní. Nejvíce se používají karbidy WC s kobaltovým pojivem. Kobaltové pojivo má totiž výbornou smáčivost karbidických zrn, čímž umožňuje vznik homogenní struktury bez pórů po slinutí. Karbid WC má hexagonální krystalovou mřížku, která vytváří zrna trojúhelníkového nebo pravouhlého tvaru. Struktura je na obrázku 9.



Obrázek 9 - Struktura slinutého karbidu [14]

Vlastnosti různých karbidů jsou uvedeny v tabulce 2.

Vlastnosti karbidů						
Vlastnost		WC	TiC	TaC	NbC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Typ mřížky		hexagonální	Kubická, plošně středěná	Kubická, plošně středěná	Kubická, plošně středěná	ortorombická
Měrná hmotnost [g.cm <sup>-3</sup> ]	teoretická	15,67	4,939	14,495	7,798	6,66
	skutečná	15,70÷15,80	4,91÷4,93	14,40÷14,50	7,78÷7,85	6,68÷6,74
Tvrдость [GPa]		20,8÷22,0	28÷35	16,7÷25,0	19,7÷24,0	13÷18
Modul pružnosti v tahu [GPa]		620÷727	269÷510	285÷560	338÷580	373÷400
Modul pružnosti ve smyku [GPa]		262	186	214	-	-
Modul objemové pružnosti [GPa]		-	240÷390	414	-	-
Pevnost v tahu [MPa]		350	-	-	-	-
Pevnost v ohybu [MPa]		550÷560	240÷400	350÷400	300÷400	-
Poissonovo číslo [-]		0,180	0,191	0,240	-	-
Koefficient tření proti oceli [-]		-	0,23÷0,25	-	-	-
Teplota tavení [°C]		2627÷2870	3060÷3260	3540÷3983	3490÷3600	1800÷1895
Bod varu [°C]			4300	5500	-	-
Měrná tepelná vodivost [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]		63,0÷121,8	21,0	22,0÷22,2	14,2÷30,0	19
Měrný odpor [μΩ.cm]		17÷53	50÷68	25	35	75

Tabulka 2 - Vlastnosti karbidů [5]

Rozdělení SK pro účely obrábění se řídí dle normy ČSN ISO 513:

- HW – primární obsah WC, pojivo Co, zrnitost nad 1 $\mu$ m
- HF – primární obsah WC, pojivo Co, zrnitost pod 1 $\mu$ m
- HC – slinuté karbidy s povlaky

Skupina	Podskupiny	Základní chemické složení	Efektivní aplikace pro obráběný materiál
<b>P</b>	P01, P05, P10, P15, P20, P25, P30, P35, P40, P45, P50	WC 30÷82% + TiC 8÷64% + Co 5÷17% + TaC.NbC	SK pro obrábění materiálů dávající dlouhou plynulou třísku: nelegovaná, nízkolegovaná a vysoce legovaná ocel, litá ocel, automatová ocel, feritická a martenzitická korozivzdorná ocel
<b>M</b>	M01, M05, M10, M15, M20, M25, M30, M35, M40	WC 79÷84% + TiC 5÷10% + TaC.NbC 4÷7% + Co 6÷15%	SK pro obrábění materiálů dávající dlouhou a střední třísku: austenitická a feriticko-austenitická ocel, korozivzdorná, žáruvzdorná, žárovevná, nemagnetická a otěruvzdorná ocel
<b>K</b>	K01, K05, K10, K15, K20, K25, K30, K35, K40	WC 87÷92% + Co 4÷12% + TaC.NbC	SK pro obrábění materiálů dávající krátkou drobivou třísku: nelegovaná i legovaná šedá litina, tvárná litina, temperovaná litina
<b>N</b>	N01, N05, N10, N15, N20, N25, N30		SK pro obrábění neželezných materiálů: slitiny mědi a hliníku, duroplasty, fibry, plasty s vlákninou, tvrdá guma
<b>S</b>	S01, S05, S10, S15, S20, S25, S30		SK pro obrábění: žáruvzdorné slitiny na bázi železa, superslitiny na bázi niklu nebo kobaltu, titanu, titanové slitiny
<b>H</b>	H01, H05, H10, H15, H20, H25, H30		SK pro obrábění: zušlechtěné oceli s pevností nad 1500MPa, kalené oceli, tvrzené kokilové litiny

Tabulka 3 - Základní rozdělení SK [5]

Tabulka 3 znázorňuje rozdělení použití SK do šesti hlavních skupin, rozlišených barvou. Dále jsou děleny do podskupin pomocí dvoumístného čísla, které vyjadřuje jejich základní mechanické vlastnosti. Se zvyšujícím číslem podskupiny se zvyšuje i obsah pojíciho kovu, roste tedy houževnatost a pevnost v ohybu, klesá však tvrdost a otěruvzdornost. Se zvyšujícím se číslem dále klesá řezná rychlost, ale roste rychlost posuvu [5].

Tabulka 4 pak rozděluje SK dle střední velikosti zrn.

Název zrnitosti	Střední velikost zrn WC [ $\mu\text{m}$ ]
Nanometrická	0,1÷0,3
Ultrajemná	0,3÷0,5
Zvlášť jemná	0,5÷0,9
Jemná	1,0÷1,3
Střední	1,4÷2,0
Středně hrubá	2,1÷3,4
Hrubá	3,5÷4,9
Zvlášť hrubá	5,0÷7,9
Super hrubá	8÷14

Tabulka 4 - Rozdělení SK podle střední velikosti zrn [5]

Slinuté karbidy se využívají i na strojních částech odolávající opotřebení. Jsou aplikovány v automobilovém průmyslu na palivová čerpadla, vstřikovače paliva, kompresory. Dále se používají jako materiál na průvlaky, kroužky a pouzdra, na válce pro válcování za tepla, na pilové břity, atd. [11].



Obrázek 10 – Strojní části z SK [11]

### 3 Recyklace tvrdokovového odpadu

Odpadní slinuté karbidy, které svým složením patří mezi tvrdokovový odpad, představují velmi podstatný sekundární zdroj surovin. Jedná se především o zdroj wolframu. Jejich recyklace kryje přibližně 30% spotřeby wolframu. Mimo wolframu je žádoucí získat i kobalt a další prvky tvořící sloučeniny s uhlíkem [3].

Recyklace odpadních slinutých karbidů lze rozdělit do dvou základních technologií:

- Přímé – založené na fyzikální podstatě (Zn-proces, Coldstream-proces)
- Nepřímé – založené na oxidaci a chemických procesech [1, 3]

Odpady, které se recyklují, se dělí do několika kategorií:

- Hrubý odpad - opotřebované a vyřazené břitové destičky, tlačítka, hroty, válce pro válcování za tepla
- Jemný odpad\*- vyřazené neslinuté polotovary, sesbírané prášky z výroby před slinováním, atd.
- Kaly z broušení a obrábění
- Prachy z filtrů
- Opad ze zametání

\*Jemný odpad je obvykle recyklován přímo u výrobce SK. Nedostává se tedy na otevřený trh [1].

#### 3.1 Způsoby recyklace

Při recyklaci je snaha získat z odpadního materiálu složeného ze slinutých karbidů, co nejvyšší výtěžnost, při malém počtu operací a za využití malého množství chemikálií a za vzniku malého množství odpadu.

##### 3.1.1 Zinkový proces

Do roztaveného zinku je vložen tříděný odpad slinutých karbidů WC-Co. Roztavený zinek začne uvolňovat karbidické částice a rozpouští kobaltové pojivo. Nakonec vzniká tekutý roztok slitiny zinku a kobaltu, ve kterém plavou částice karbidů. Následně je zinek odpařován ve vakuu a kobalt začne obalovat karbidické částice. Výsledkem je WC-Co prášek se stejným chemickým složením jako před slinováním [8].

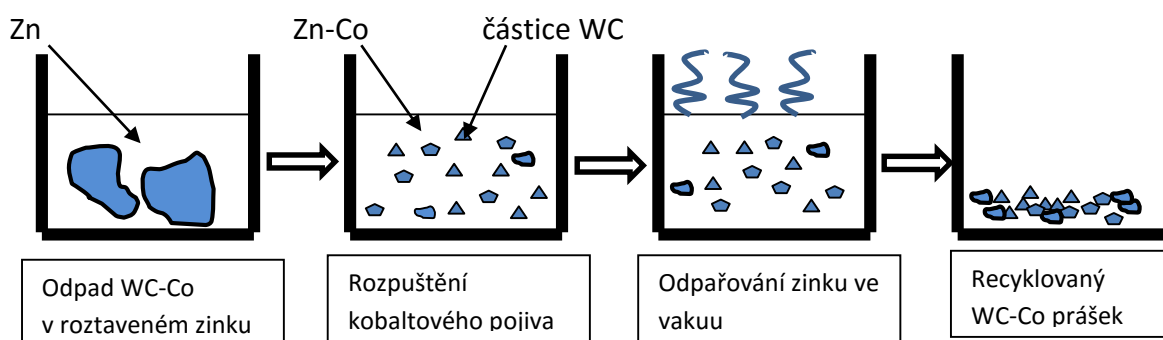


Schéma 2 - recyklace zinkovým způsobem [8]



### 3.1.2 Alkalický způsob

Alkalickou recyklací je pomocí sedmi kroků získán meziprodukt APT. Vstupní materiál je nejprve oxidován. Poté je loužen v alkalickém prostředí. Roztok je dále rafinován od nečistot a následně podroben extrakci a konverzi na parawolframan amonný [3].

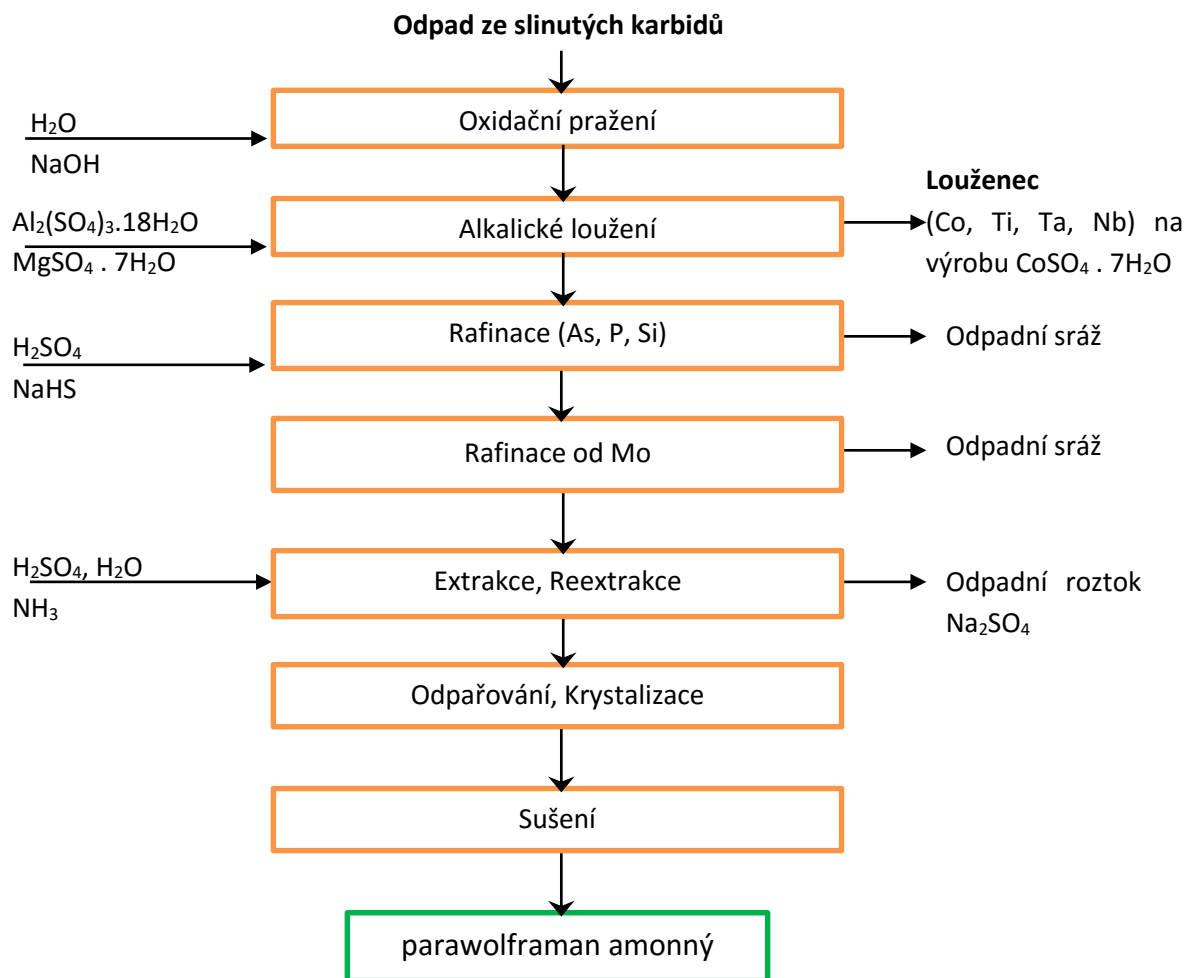


Schéma 3 - recyklace alkalickým způsobem [3]

### 3.1.3 HMZ – proces

Oproti alkalickému způsobu recyklace je alternativní HMZ – proces jednodušší. Parawolframan amonný je získán pouze v šesti krocích. Původní technologie byla vyvinuta v podniku RD Jeseníky.

Oxidační pražení probíhá v rotačních retortových pecích, které jsou vytápěny hořáky nepřímým způsobem. Oxidační praženec je loužen v roztoku kyseliny sírové s odloužením kobaltu a dalších rozpustných složek. Z kapalně fáze je po separaci na filtru a rafinaci od nečistot získáván heptahydrát síranu kobaltnatého. Kyselý louženec je loužen v roztoku amoniaku. Rafinací roztoku, jeho odpařením a krystalizací je získán parawolframan amonný [3].

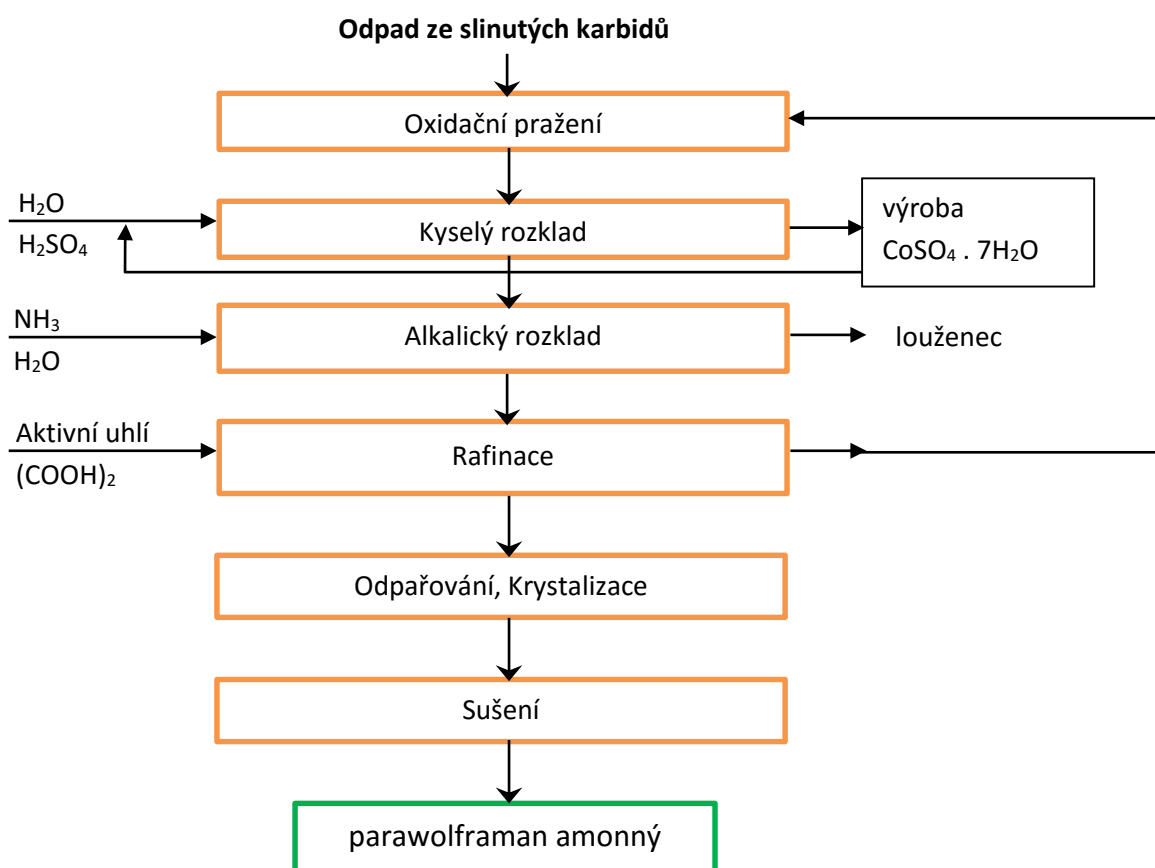


Schéma 4 - recyklace HMZ - procesem [3]

Výhodou tohoto procesu je, že kyselý rozklad probíhá za atmosférického tlaku, dále menší množství produkovaného odpadu a menší množství odpadních vod. HMZ – proces má ovšem i nedostatky. Jsou kladeny zvýšené nároky na materiál reaktoru, aby byly dosaženy podmínky pro kyselý rozklad. V alkalickém louženci zůstává vázaný wolfram a výsledný produkt nedosahuje vysoké chemické čistoty oproti extrakci [3].

### 3.1.4 Hydrometalurgický způsob

Proces se skládá z loužení kobaltu a tvorby kyseliny wolframové v reakci s lučavkou královskou v jednom kroku. Dále je kyselina wolframová čištěna v roztoku amoniaku. Poté již probíhá krystalizace parawolframanu amonného. Koncentrace lučavky královské a teplota hrají významnou roli při této recyklaci. Proces je jednodušší díky menšímu počtu kroků, menší spotřebě energie i chemikálií [2].

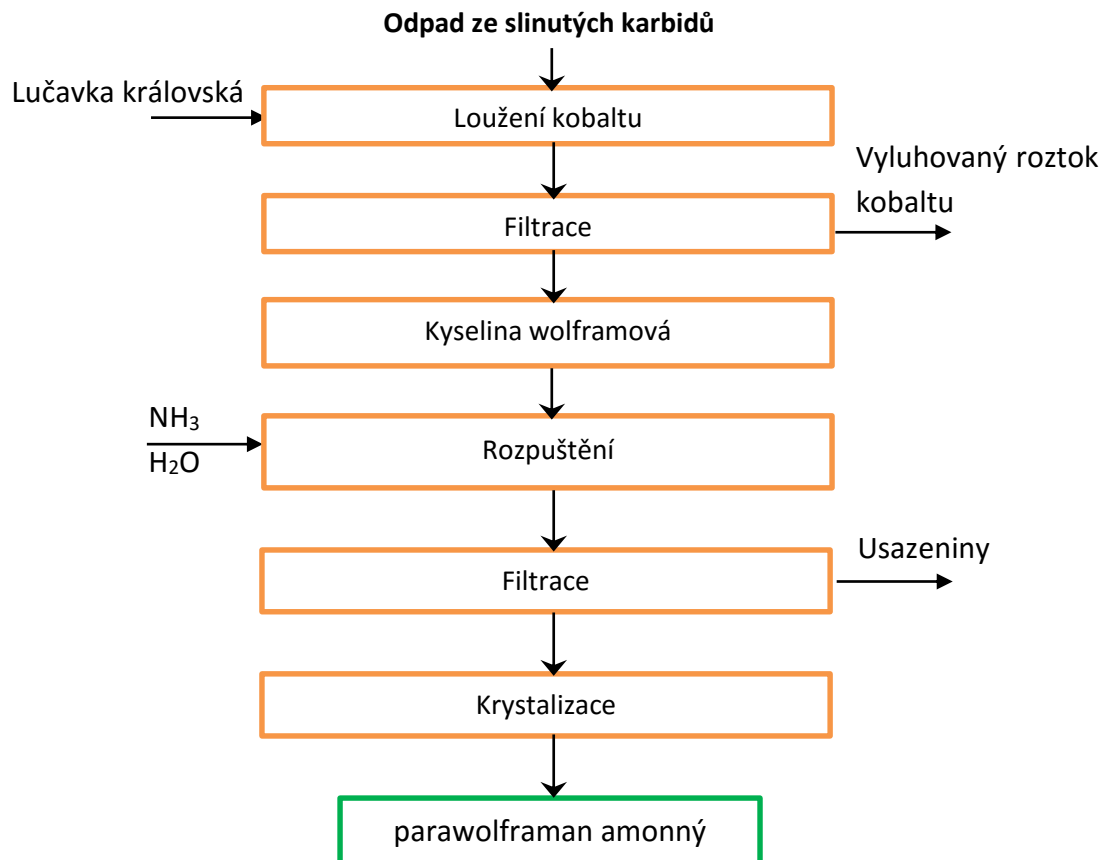


Schéma 5 - recyklace hydrometalurgickým způsobem [2]

### 3.2 Další využití tvrdokovového odpadu

Tvrdokovový odpad může být využit k vsázkování do hutnických pecí. Tímto tvrdokovovým odpadem jsou kaly a prach, který vzniká při obrábění slinitými karbidy, broušení nástrojových, rychlořezných a dalších druhů ocelí. Tento odpad je znečištěn chladicími kapalinami a látkami ropného původu, jež je potřeba odstranit. Jeden způsob odstranění je extrakce pomocí roztoků, odmísení gravitačními silami, odstředivou silou a filtrací pod nízkým i vysokým tlakem. Druhým způsobem jsou teplotní procesy: sušení; nízko, středně a vysokoteplotní desorpce. Další způsob pro odstranění nečistot představuje využití kalolisů.

Po odstranění nečistot je nutné dát recyklovanému materiálu tvar a formu k tomu, aby mohl být vsázkován do hutnických pecí. To řeší briketizace nebo peletizace recyklovaného materiálu [9].

## 4 Experimentální část

### Úvod do experimentální části

Experimentální část byla zaměřena na rozpouštění různých typů SK, které se lišily typem pojiva a velikostí karbidického zrna, pomocí chemických činidel. Celkem byly vybrány čtyři druhy SK (viz. tabulka) 6 tak, aby bylo možné sledovat, jak ovlivní rozpouštěcí proces typ pojiva, jeho množství a velikost karbidického zrna. Jako rozpouštěcí prostředí byla vybrána tři alkalická a tři kyselá. Byl hodnocen hmotnostní úbytek jednotlivých vzorků, které byly vystavovány účinkům rozpouštěcích prostředí. V průběhu měření hmotnostních úbytků byly sledovány barevné změny rozpouštěcích prostředí a hodnoty pH a na rozpouštěných vzorcích měřena tvrdost. Dále byla hodnocena nebezpečnost použitých a vzniklých chemikálií pro pracovníka a životní prostředí. Naposled byla porovnána ekonomická stránka použitých chemikálií.

#### Cíle experimentální části:

- ❖ 1, Určit nejúčinnější rozpouštěcí prostředí pro dané typy slinutých karbidů
- ❖ 2, Porovnat nebezpečnost použitých a vzniklých chemikálií
- ❖ 3, Zhodnotit ekonomickou stránku rozpouštěcích prostředí

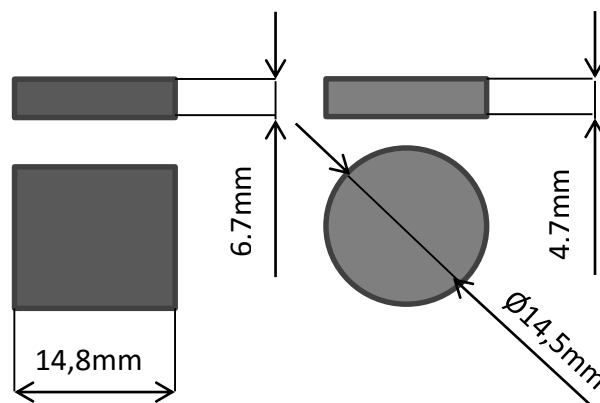
### 4.1 Vybrané slinuté karbidy

Pro první fázi recyklace SK pomocí chemických procesů byly zvoleny následující druhy SK z tabulky 6. Patří sem slinutý karbid B20 s hrubým až zvláště hrubým zrnem a 8% kobaltového pojiva, dále SK s jemnou zrnitostí a 12% niklového pojiva označovaný jako N12, poté hrubozrnný vzorek CTE20M s pojivem z kobaltu, niklu a chromu a poslední je ultrajemný SK s 8,2% pojiva z kobaltu značený TSF22. Rozpouštěné SK byly od firmy CERATIZIT.

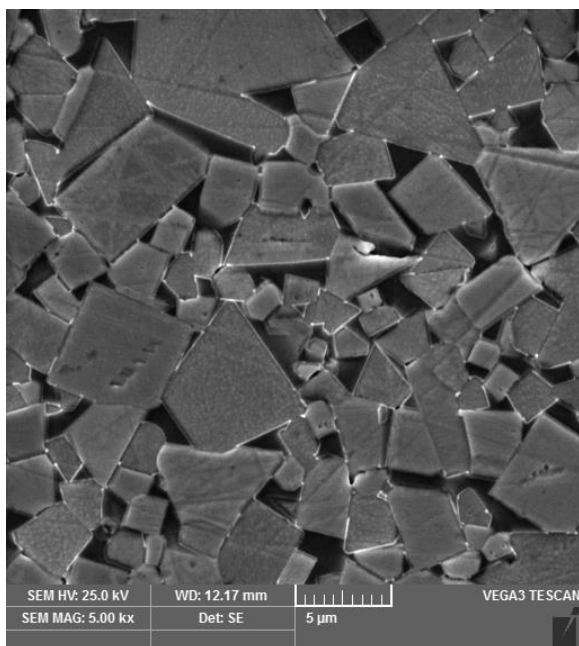
Na vzorcích byl proveden metalografický rozbor, který obsahoval určení velikosti zrna dle normy ASTM E112, rozbor bodového chemického složení metodou EDX a hodnoty tvrdosti HV30. K pořízení snímků mikrostruktury a chemický rozbor EDX byl použit skenovací elektronový mikroskop TESCAN VEGA3.

Všechny druhy slinutých karbidů byly nařezány na malé kvádrové a válcovité vzorky o rozměrech v nákrese a hmotnosti mezi 11-16gramy. Tyto vzorky byly vhozeny do příslušné lázně a ponechány ve statické poloze.

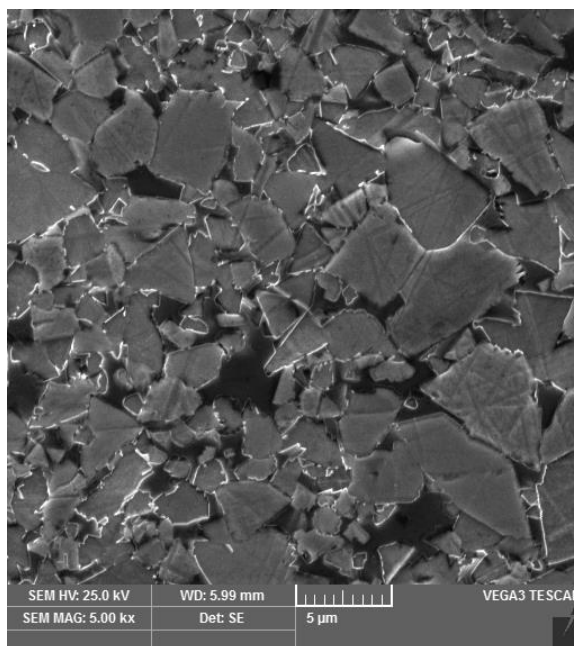
Výchozí váha [g]	B20	N12	CTE20M	TSF22
Prostředí				
NaOH	13,305	12,788	13,021	11,089
KOH	13,134	12,909	11,706	11,481
Murakami	12,968	12,169	11,503	11,116
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13,423	12,738	11,834	11,801
CH <sub>3</sub> COOH	13,853	12,957	11,765	11,568
Lučavka královská	15,813	13,791	11,755	11,246



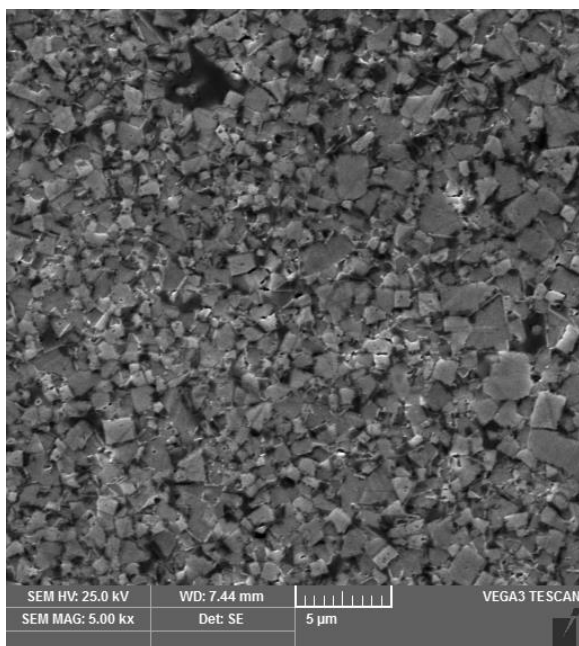
Tabulka 5 – Výchozí váha vzorků SK



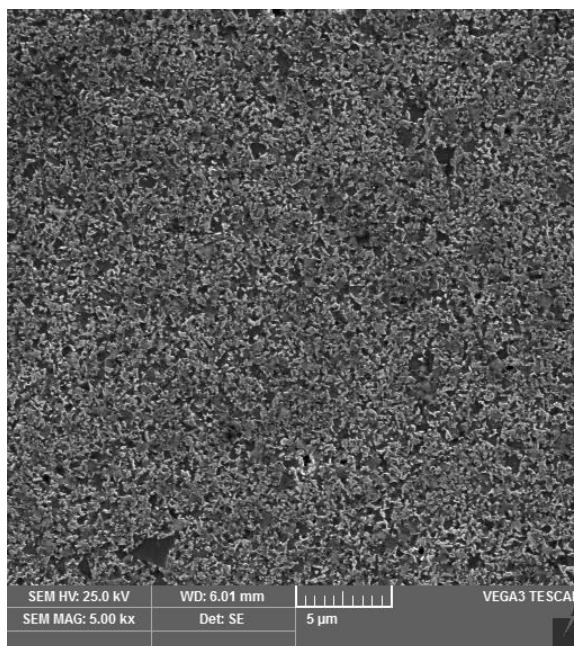
Obr. 11 – Vzorek B20, leptadlo murakami, SEM



Obr. 12 – Vzorek CTE20M, leptadlo murakami, SEM



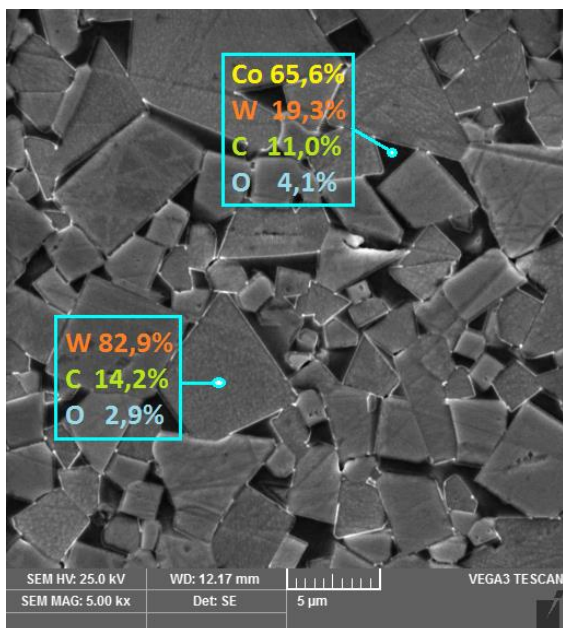
Obr. 13 – Vzorek N12, leptadlo murakami, SEM



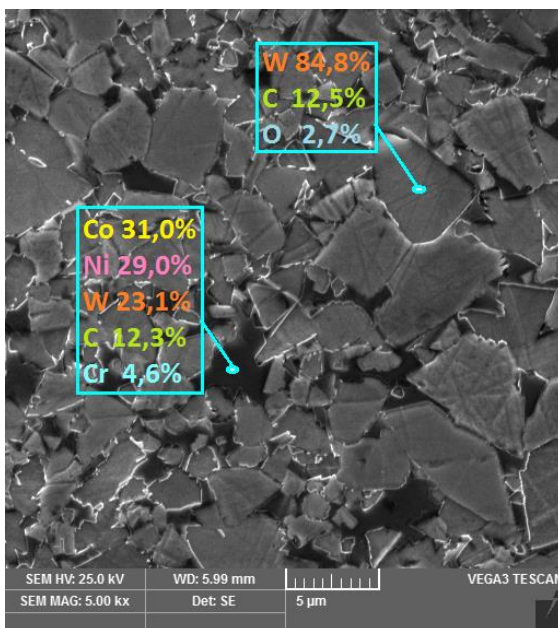
Obr. 14 – Vzorek TSF22, leptadlo murakami, SEM

Charakteristika	Označení	B20	N12	CTE20M	TSF22
Velikost WC zrna		3 - 6 $\mu$ m	1,0 - 1,3 $\mu$ m	3,5 - 4,9 $\mu$ m	0,3 - 0,5 $\mu$ m
Pojivo		8% Co	12% Ni	10% CoNiCr	8,2% Co
Tvrдость [HV30]		1220 $\pm$ 15	1430 $\pm$ 10	1200 $\pm$ 25	1900 $\pm$ 20

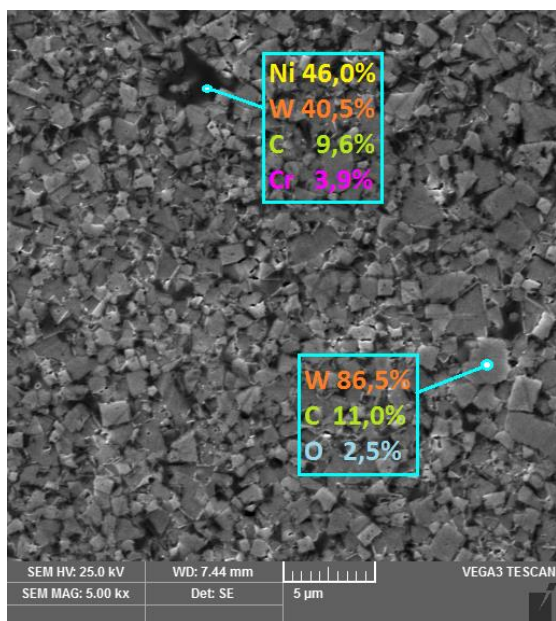
Tabulka 6 - Charakteristika SK



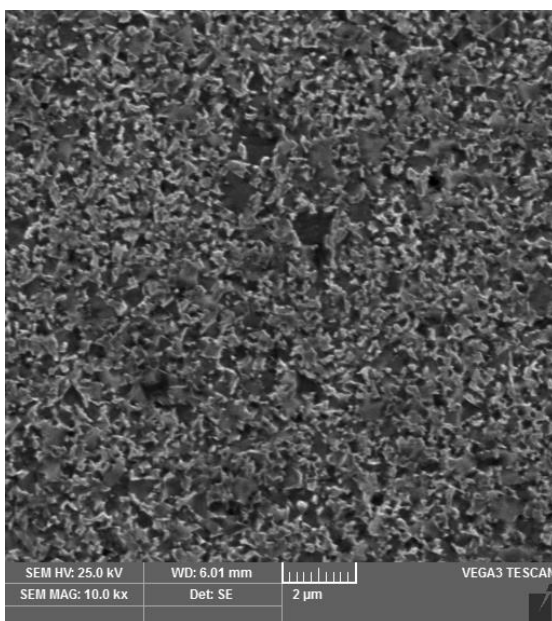
Obr. 15 – Vzorek B20, chemické složení



Obr. 16 – Vzorek CTE20M, chemické složení



Obr. 17 – Vzorek N12, chemické složení



Obr. 18 – Vzorek TSF22, maximální rozlišení

Bodová chemická analýza EDX byla použita pro žáruvzdornou a pojivovou fázi SK. Metoda bohužel neposkytovala přesné výsledky. Hodnoty jsou pouze orientační. U vzorku TSF22 bylo měření chemického složení nemožné, jelikož bylo dosaženo hranice maximálního rozlišení použitého elektronového mikroskopu, a to 10 000x.

## 4.2 Rozpouštěcí prostředí

Jako rozpouštěcí prostředí byly vybrány chemikálie z tabulky 7, a to kyselina sírová používaná při rozpouštění v HMZ–procesu [3], směs kyseliny chlorovodíkové a dusičné v poměru 3:1 známé pod názvem lučavka královská podle nového hydrometalurgického procesu [2] a kyselina octová [6]. Pro zásaditá prostředí byl zvolen hydroxid sodný podle alkalického způsobu [3], hydroxid draselný a směs hydroxidu draselného a ferrikyanidu tridraselného, která se používá i jako leptadlo a užívá se pro ni název murakami, na doporučení vedoucího práce.

Typ prostředí	Chemický vzorec	Chemický název	Hodnota pH
Zásadité	NaOH	Hydroxid sodný	12
Zásadité	KOH	Hydroxid draselný	12
Zásadité	$K_3Fe(CN)_6 + KOH$	Ferrikyanid tridraselný + hydroxid sodný	8-9
Kyselé	$H_2SO_4$	Kyselina sírová	0
Kyselé	$CH_3COOH$	Kyselina octová	2-3
Kyselé	$3HCl + HNO_3$	Kys. chlorovodíková + kyselina dusičná	0

Tabulka 7 – Rozpouštěcí prostředí

Rozpouštěcí prostředí byla připravena jako 20% vodné roztoky. Pro louhy byly použity plastové nádoby, protože některé hydroxidy reagují s oxidem křemičitým, který je obsažen ve skle, a vytváří matnou povrchovou vrstvu křemičitanů. Pro kyseliny byly použity skleněné kádinky. Nádoby byly přikryty víčkem, aby nedocházelo k vypařování. Rozpouštění probíhalo za pokojových teplot a bez doplňování nebo výměny rozpouštědel. Vzorky se tudíž rozpouštěly stále ve stejném prostředí.



Obrázek 19 – Nádoby pro zásaditá prostředí



Obrázek 20 – Nádoby pro kyselá prostředí

Předpokládané chemické procesy SK s jednotlivými prostředími jsou uvedeny v tabulce 8.

Slitý karpid	B20 Pojivo: Co(8%) Karbidy: WC (3-6μm)	N12 Pojivo: Ni (12%) Karbidy: WC (1,0-1,3μm)	CTE20M Pojivo: Co, Ni, Cr (10%) Karbidy: WC (3,5-4,9μm)	TSF22 Pojivo: Co (8,2%) Karbidy: WC, TaC, NiC (0,3-0,5μm)
NaOH	-	-	-	-
KOH	$2\text{OH}^- + \text{Co}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$	$2\text{OH}^- + \text{Ni}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$	$2\text{OH}^- + \text{Co}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$ $2\text{OH}^- + \text{Ni}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$ $3\text{OH}^- + \text{Cr}^0 + 3\text{K}^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{K}$	$2\text{OH}^- + \text{Co}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$
KOH + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	$2\text{OH}^- + \text{Co}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$	$2\text{OH}^- + \text{Ni}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$	$2\text{OH}^- + \text{Co}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$ $2\text{OH}^- + \text{Ni}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$ $3\text{OH}^- + \text{Cr}^0 + 3\text{K}^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{K}$	$2\text{OH}^- + \text{Co}^0 + 2\text{K}^+ \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{K}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Co}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ni}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Co}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ni}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$ $3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cr}^0 + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Co}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Co}^0 + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Ni}^0 + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Co}^0 + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Ni}^0 + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ $6\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Co}^0 + 6\text{H}^+ + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Co}^0 + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
$3\text{HCl} + \text{HNO}_3$	$2\text{NO}_3^- + \text{Co}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Cl}^- + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{CoCl}_2$	$2\text{NO}_3^- + \text{Ni}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Cl}^- + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{NiCl}_2$	$2\text{Cl}^- + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{CoCl}_2$ $2\text{Cl}^- + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{NiCl}_2$ $3\text{Cl}^- + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrCl}_3$	$2\text{NO}_3^- + \text{Co}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Cl}^- + \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{CoCl}_2$

Tabulka 8 – Chemické reakce v rozpouštěcích prostředích [6, 10]



### 4.3 Vážení a pozorování

Vážení vzorků probíhalo po jejich vyzvednutí z lázně, omytí a osušení na přesných digitálních vahách RADWAG AS220/C/2. Váhy měřily v gramech přesně na tři desetinná místa. Byly pozorovány barevné změny rozpouštěcích prostředí, protože při reakci chemických rozpouštědel s pojivovou fází slinutých karbidů byl očekáván vznik barevných reakčních produktů. Rozpouštění trvalo celkem 32dní.

První týden převažování jednotlivých vzorků loužených v kyselinách je zaznamenán na grafech 1-4 a loužených v zásadách na grafech 5-8. Během této doby, se ukázalo, která z prostředí s daným typem SK nereagují. Následně byla vybrána nejlepší rozpouštědla pro každý vzorek a dále mezi sebou porovnávána na grafech 9-12, jenž zobrazují 15dní rozpouštění.



Obr. 22 – Převažování vzorku na přesných digitálních vahách

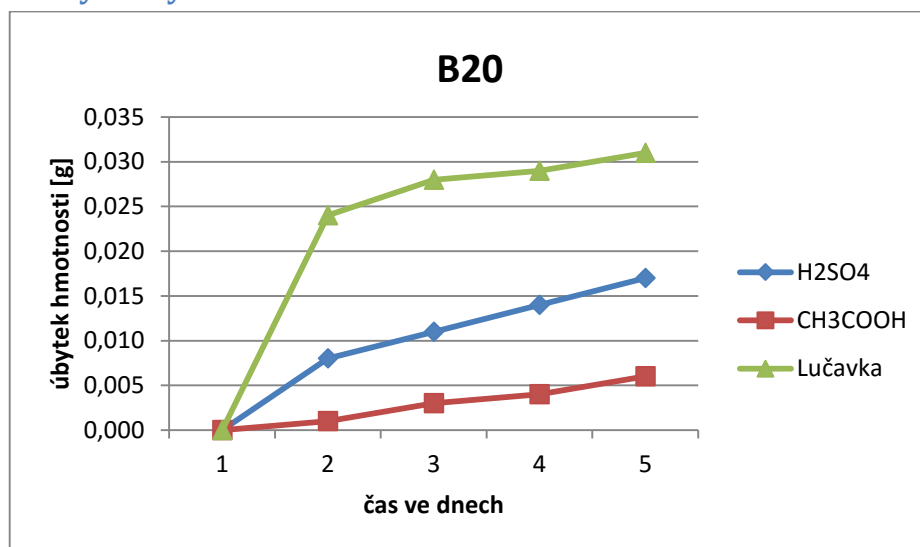


Obrázek 21 – Připravená rozpouštěcí prostředí



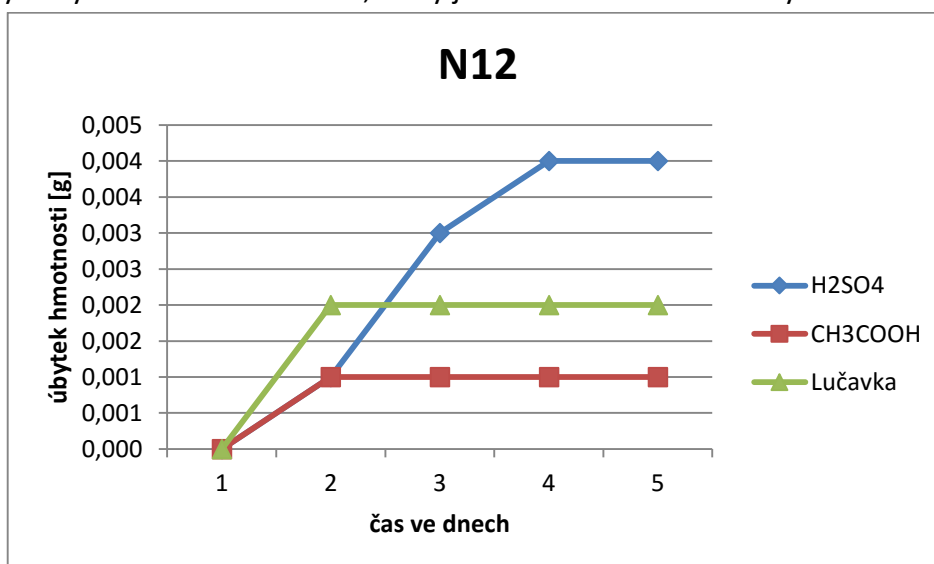
Obrázek 23 – Velikost vzorků

### 4.3.1 Kyseliny



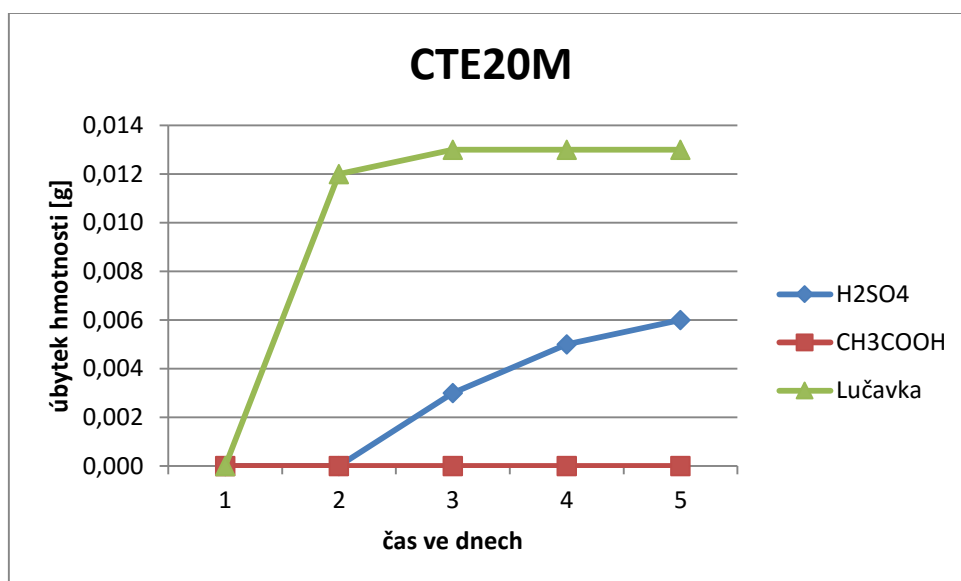
Graf 1 – Úbytek hmotnosti B20 v kyselinách

Měření úbytků ukázalo, že z počátku slinutý karbid B20 nejméně rozpouštěla lučavka královská. Ovšem postupem času, se na povrchu vzorku louženém v tomto prostředí začala vytvářet ochranná vrstva, která vedla ke zpomalení reakce. Barva prostředí se z původně žluté změnila pouze lehce dohněda. Vzorek B20 rozpouštěla i kyselina sírová, kde úbytek hmotnosti byl poloviční. Původně čirý roztok kyseliny sírové dostal růžové zabavení, které napovídalo, že se v roztoku nacházejí hydráty síranu kobaltnatého, jenž mají oranžovou až červenou barvu. Obdobně se zabarvila směs kyseliny octové, ale s menší intenzitou. Zde vznikaly hydráty octanu kobaltnatého, který je růžové až červené barvy.



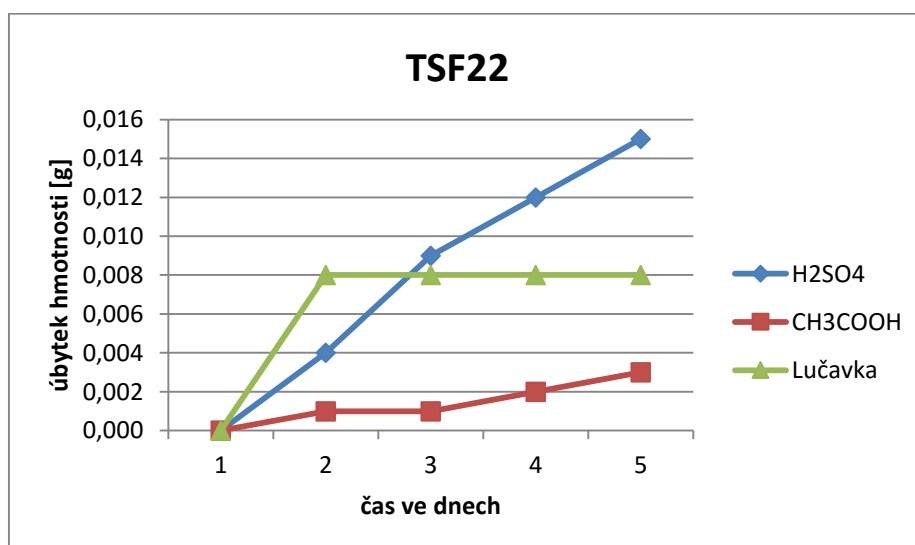
Graf 2 – Úbytek hmotnosti N12 v kyselinách

Vzorek N12 s niklovým pojivem byl velmi odolný proti působení kyselin. Barva prostředí kyseliny sírové dostala zeleno-modrý nádech, který naznačoval přítomnost hydrátů síranu nikelnatého majícího právě zeleno-modrou barvu. Rozpouštění lučavkou královskou a kyselinou octovou bylo minimální a nedošlo zde k žádným barevným změnám.



Graf 3 – Úbytek hmotnosti CTE20M v kyselinách

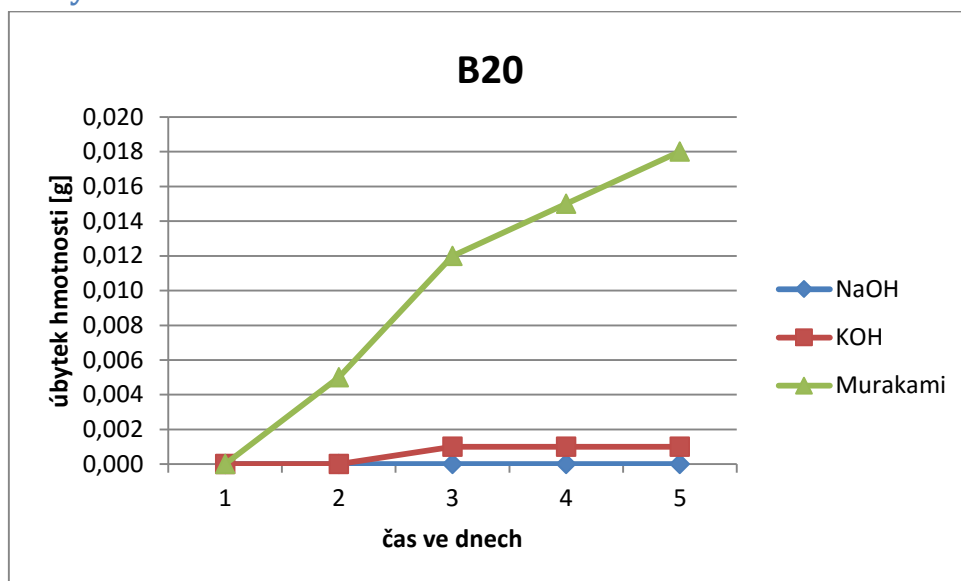
U rozpouštění vzorku CTE20M měla výborný nástup lučavka královská. Bohužel opět došlo k tvorbě pasivační vrstvy, která zastavila rozpouštění. Mírného úbytku hmotnosti bylo dosaženo v prostředí s kyselinou sírovou, jejíž rozpouštění bylo přibližně konstantní. Roztok kyseliny octové neměl žádný účinek. V žádném z prostředí nedošlo k zaznamenané změně zbarvení.



Graf 4 – Úbytek hmotnosti TSF22 v kyselinách

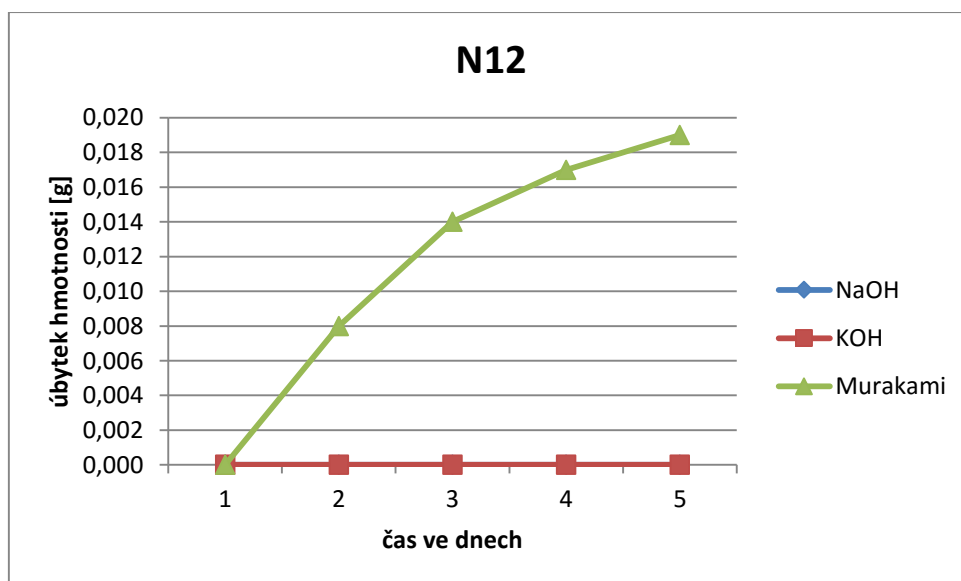
Vzorek TSF22 nejlépe rozpouštěla kyselina sírová. Toto prostředí získalo růžovou barvu, stejně jako prostředí kyseliny sírové a vzorku B20. Opět barva naznačovala přítomnost hydrátů síranu kobaltnatého. Kyselina octová daný karbid rozpouštěla pomaleji než kyselina sírová a roztok dostal narůžovělou barvu. U rozpouštění lučavkou došlo k tvorbě povlaku, která zastavila rozpouštěcí proces.

### 4.3.2 Zásady



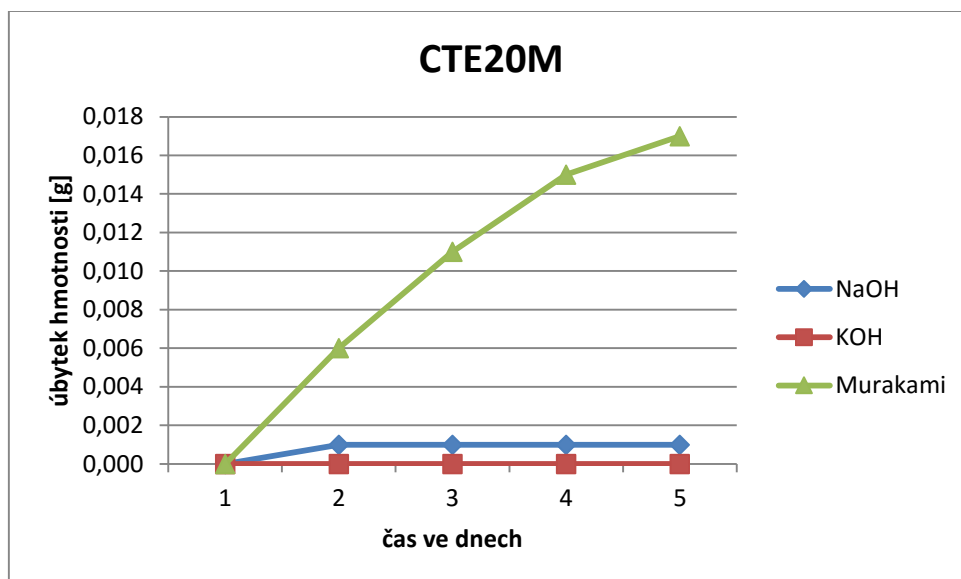
Graf 5 – Úbytek hmotnosti B20 v zásadách

Z grafu je patrné, že nejlepší rozpouštěcí účinek z louhů měla rozpouštěcí směs murakami. Úbytek hmotnosti u hydroxidu draselného byl zanedbatelný a u hydroxidu sodného žádný. V roztocích neproběhly žádné zaznamatelné barevné změny.



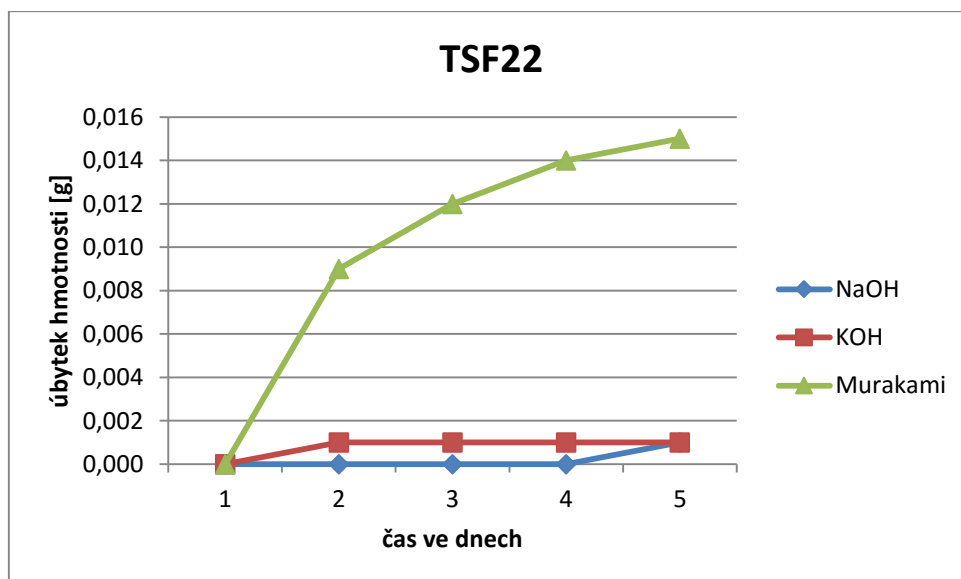
Graf 6 – Úbytek hmotnosti N12 v zásadách

Vzorek s niklovým pojivem rozpouštělo pouze prostředí se směsí murakami. Křivka ale vykresluje postupné zpomalování reakce. Hydroxid draselný a hydroxid sodný nezaznamenali žádný váhový úbytek. K barevným změnám nedošlo v žádném z prostředí.



Graf 7 – Úbytek hmotnosti CTE20M v zásadách

Zde opět jediným prostředím s rozpouštěcím účinkem bylo murakami. Jako v předchozích případech vývoj křivky má zpomalující se charakter a tedy ukazuje na vznik pasivační vrstvy. V prostředích nedošlo k žádným změnám zbarvení.

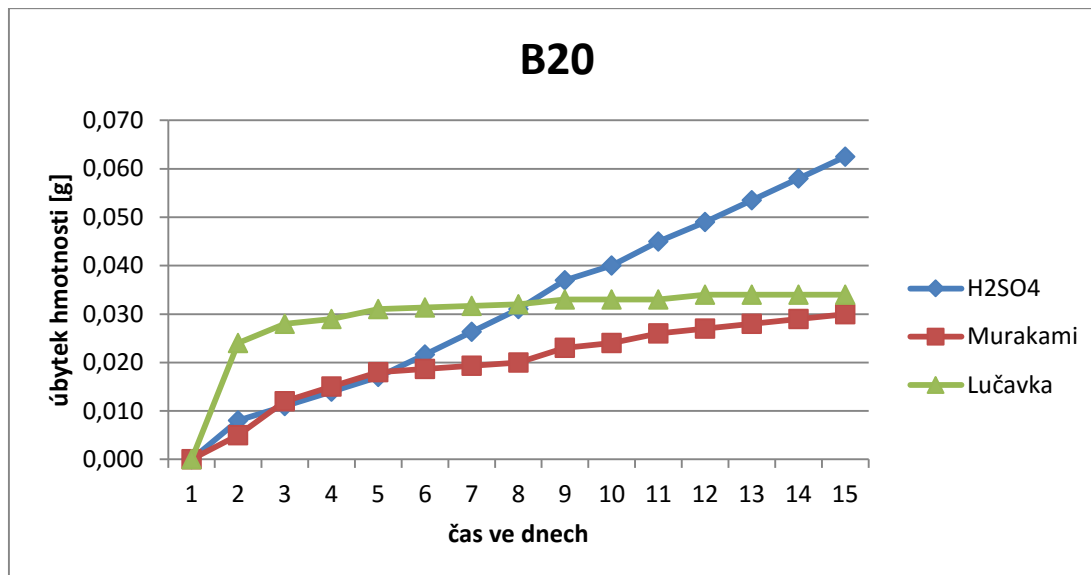


Graf 8 – Úbytek hmotnosti TSF22 v zásadách

Při rozpouštění vzorků TSF22 vykazovala nejlepší výsledky ze zásad směs murakami. Vývoj křivky ale zaznamenal postupné zpomalování reakce. Při vizuální kontrole vzorku bylo patrné, že se vytváří pasivační vrstva. Úbytek hmotnosti u zbylých hydroxidů byl zanedbatelný. V prostředích nedošlo k žádným barevným změnám.

### 4.3.3 Vhodná rozpouštědla

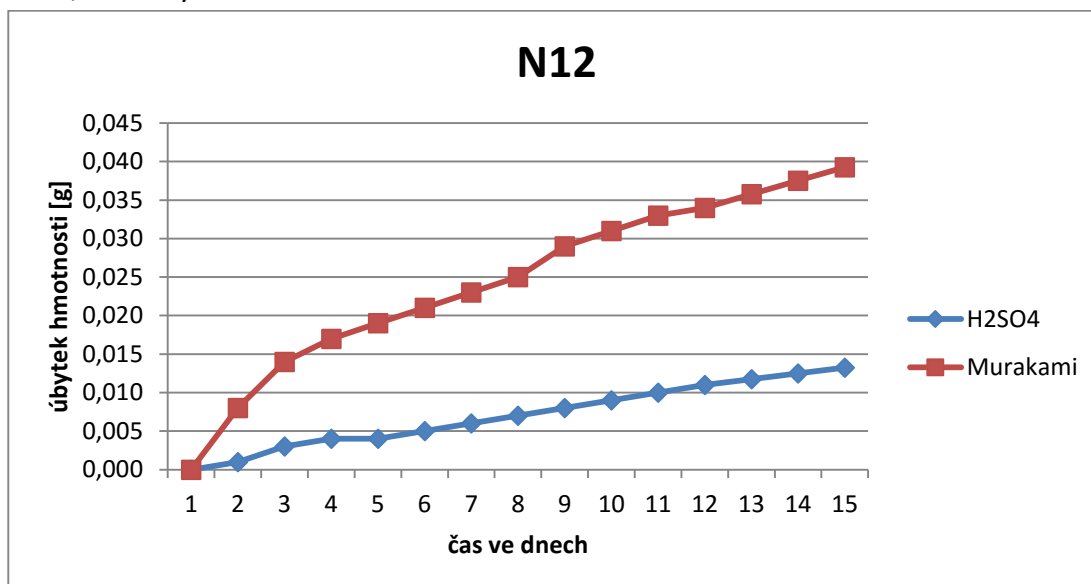
Jako dobře rozpouštějící prostředí pro karbid B20 byla podle prvotních výsledků z grafů 1 a 5 vybrána lučavka královská, kyselina sírová a zásada murakami. Hmotnostní úbytky v těchto prostředích byly porovnány v grafu 9.



Graf 9 – Úbytek hmotnosti B20, vhodná prostředí

Rozpouštěcí prostředí lučavka královská a murakami trpěly na tvorbu pasivní vrstvy a rozpouštěcí reakce se tudíž zpomalovaly. Působení kyseliny sírové vykazovalo lineární charakter a mezi osmým až devátým dnem poskytlo největší hmotnostní úbytek, který narůstal se stejnou rychlostí 0,004g/den.

Pro vzorek N12 byla nejlepšími rozpouštědly kyselina sírová a murakami vybraná z grafů 2 a 6, která byla dále hodnocena.

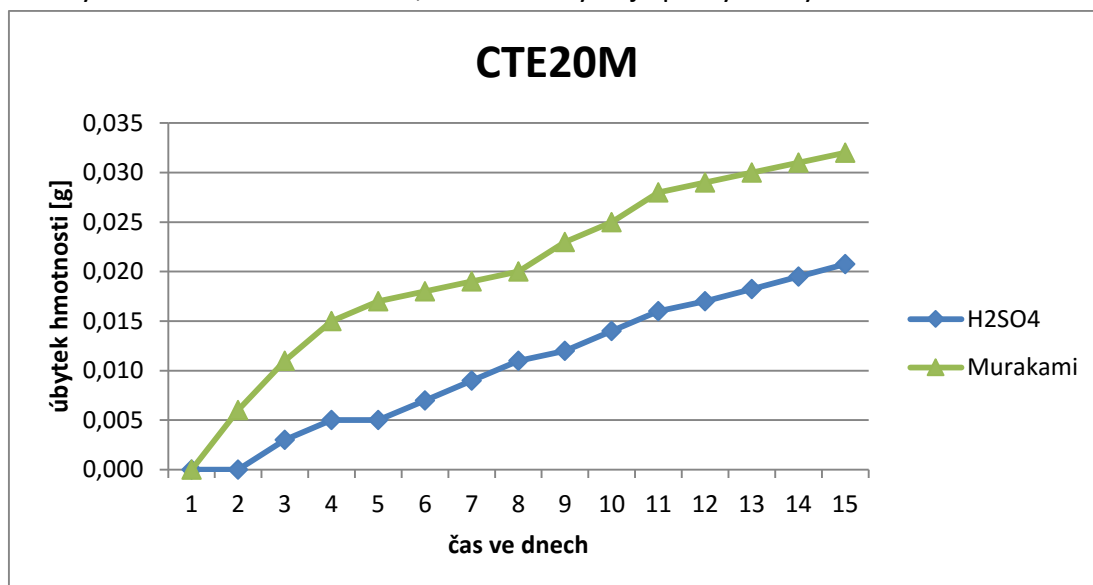


Graf 10 – Úbytek hmotnosti N12, vhodná prostředí

Průběh rozpouštění kyselinou sírovou byl lineární, ale rychlost rozpouštění byla oproti murakami pomalejší. Přesto, že rozpouštění vzorku N12 v rozpouštědlu murakami

vykazovalo zpomalující rychlost rozpouštění, dosáhlo toto prostředí nejlepších výsledků. Průměrná rozpouštěcí rychlost během 15dní byla okolo 0,0025g/den.

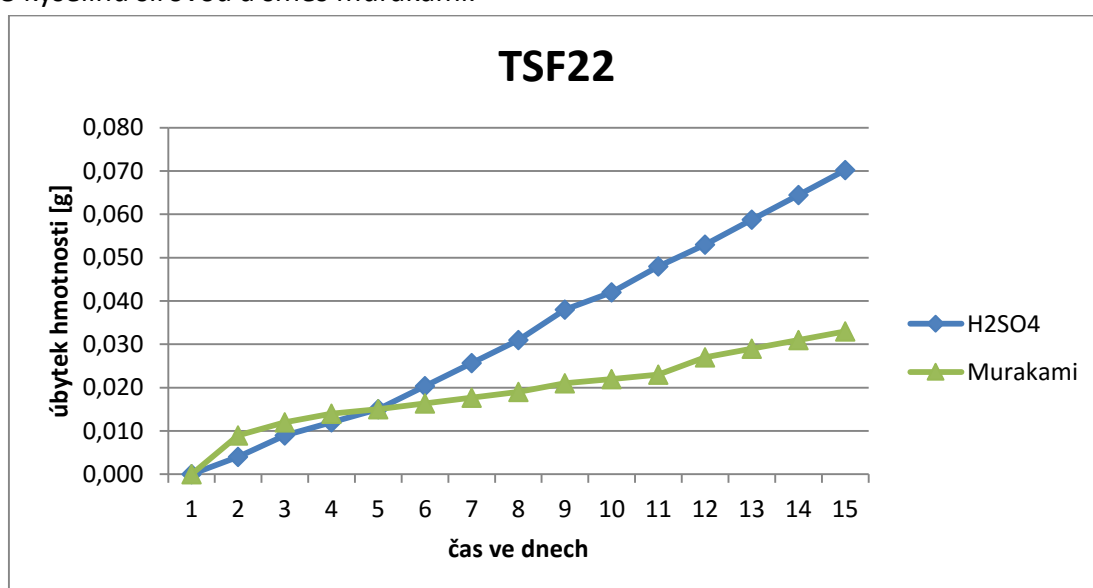
Vhodná prostředí na rozpouštění vzorku CTE20M byla z předchozích grafů 3 a 7 vybrána kyselina sírová a murakami, které dávaly nejlepší výsledky.



Graf 11 – Úbytek hmotnosti CTE20M, vhodná prostředí

Z porovnání křivek na grafu 11 vyplývá, že nejlépe tento vzorek rozpouštěla směs murakami i přes zpomalující se charakteristiku. Rychlost rozpouštění tohoto prostředí měla přibližnou průměrnou hodnotu 0,002g/den v 15dnech měření.

Rozpouštění SK s označením TSF22 mělo jako nejlepší rozpouštědla určených z grafů 4 a 8 kyselinu sírovou a směs murakami.



Graf 12 – Úbytek hmotnosti TSF22, vhodná prostředí

Nejlepším rozpouštědlem dle grafu 12 pro vzorek TSF22 je kyselina sírová, která po pátém dni měření vykazovala největší hmotnostní úbytky s lineární tendencí. Průměrná rychlost rozpouštění kyseliny sírové v prvních 15 dnech byla 0,005g/den. Rozpouštěcí směs murakami po dobrém začátku trpěla zpomalující se rychlostí rozpouštění.

Rychlost rozpouštění jednotlivých prostředí pro daný slinutý karbid během prvních 15 dnů měření je zaznamenána v tabulce 9.

Rozpouštěcí rychlost [g/den]	B20	N12	CTE20M	TSF22
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
KOH	0,0004	0,0000	0,0000	0,0001
Murakami	0,0020	0,0026	0,0021	0,0022
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0042	0,0010	0,0014	0,0047
CH <sub>3</sub> COOH	0,0013	0,0000	0,0000	0,0001
Lučavka královská	0,0023	0,0001	0,0008	0,0005

Tabulka 9 – Rozpouštěcí rychlosti

#### 4.4 Měření pH

Hodnoty pH zapsané v tabulce 10 jsou hodnoty před rozpouštěním. Měření byla prováděna pomocí lakmusových papírků se stupnicí pH od 0 do 12. Použité lakmusové papírky byly od firmy Lach:ner.



Měření pH	B20	N12	CTE20M	TSF22
NaOH	12	12	12	12
KOH	12	12	12	12
Murakami	8-9	8-9	8-9	8-9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> COOH	2-3	2-3	2-3	2-3
Lučavka královská	0	0	0	0

Tabulka 10 – Hodnoty pH v rozpouštěcích prostředích

Při dalších 5 průběžných měření pH nebyla zaznamenána výrazná změna.



#### 4.5 Měření tvrdosti

Všechny vzorky SK vykazovaly vysoké hodnoty tvrdosti, které byly na hranici možnosti měření tvrdoměru. Tato měření byla tedy jen orientační a měla za cíl zjistit změny tvrdosti během rozpouštění. Měření tvrdosti byla prováděna po vyzvednutí a očištění vzorků. Pro každý vzorek byla provedena 3 měření dle Vickerse se zatížením 30kp.

U vzorků rozpouštěných v lučavce královské a směsi murami bylo už třetího měření tvrdosti, které bylo prováděno po sedmém dni rozpouštění, nemožné z důvodu přítomnosti povlaku, jenž se vytvořil při reakci s rozpouštěcím prostředím. Dalším problémem při měření představoval rozpad vtisků, který se objevoval u vzorků loužených v kyselině sírové a také kyselině octové, což vypovídalo o degradaci materiálu. K tomuto rozpadu začalo docházet od třetího měření tvrdosti (po sedmém dni loužení). Vzorky podléhající prostředí NaOH svoji tvrdost neměnily. Tvrdost slinitých karbidů v posledním zásaditém prostředí KOH byla dobře měřitelná, protože na vzorcích nevznikal žádný povlak a vtisky se nebortily. Tvrdost u vzorků loužených v KOH jen lehce klesala.

#### 4.6 Pasivační vrstvy

Působením dvou rozpouštěcích směsí, a to směsí murakami a lučavkou královskou, vznikaly na povrchu vzorků ochranné vrstvy, které bránily dalšímu rozpouštění. Ukázky vrstev jsou na obr. 24 a 25.



Obr. 24 – Vzorek B20 loužený v murakami



Obr. 25 – Vzorek TSF22 loužený v murakami

Vrstvy začaly vznikat během prvních dní rozpouštění. Na vzniklých vrstvách byla provedena chemická analýza EDX pomocí elektronového mikroskopu TESCAN VEGA3 viz. tabulka 11.

Typ SK	B20	N12	CTE20M	TSF22
Prostředí				
Lučavka královská	W 69,8% O 22,7% C 7,5%	W 69,2% O 23,5% C 7,3%	W 71,8% O 21,1% C 7,1%	W 73,5% O 19,9% C 6,5%
Murakami	Co 50,0% O 31,2% W 18,0% K 0,8%	Ni 61,1% O 13,7% W 10,7% C 9,3% Cr 4,6% Fe 0,5%	W 40,5% Co 18,4% Ni 18,0% O 13,3% C 7,0% Cr 2,8%	Co 64,0% O 28,5% W 6,7% Mg 0,7%

Tabulka 11 – EDX analýza povlaků

## 4.7 Chemická analýza rozpouštěcích prostředí

Pro vybrané vzorky rozpouštěcích prostředí byla provedena chemická analýza, která měla za úkol stanovit množství rozpuštěného pojiva v rozpouštěcích činidlech. Zvolenou zkouškou pro analýzu byla atomová absorpční spektrometrie. Analýza byla zhotovena ve výzkumném a zkušebním ústavu VZÚ Plzeň.

Vybrané vzorky rozpouštěcích prostředí:

Rozpouštěcí prostředí	Rozpouštěný SK	Číslo prostředí	Celkové množství roztoku [ml]	Určení pojiva
Kyselina sírová	B20	①	16	Kobalt
Murakami	N12	②	22	Nikl
Lučavka královská	CTE20M	③	18	Kobalt, nikl, chrom
Kyselina sírová	TSF22	④	86	Kobalt

Tabulka 12 – Vzorky rozpouštěcích prostředí pro chemickou analýzu

V kyselině sírové, která rozpouštěla karbid B20, bylo zjišťováno rozpuštěné množství kobaltu. Ve směsi murakami, jež rozpouštěla karbid N12, množství rozpuštěného niklu. Dále v lučavce královské, která rozpouštěla karbid CTE20M, určováno množství rozpuštěného kobaltu, niklu a chromu a posledním vzorkem na chemickou analýzu byla kyselina sírová rozpouštějící karbid TSF22, kde bude stanovováno rozpuštěné množství kobaltu.

Použité zařízení: Atomový absorpční spektrometr GBC 932 AA

Výsledky z atomové absorpční spektrometrie:

Pojivo	Kobalt [mg/l]	Nikl [mg/l]	Chrom [mg/l]
①	9060	-	-
②	-	≤1,0	-
③	211	76,8	27,4
④	2020	-	-

Přepočteno na skutečné rozpuštěné množství pojiva v daných roztocích v gramech:

Pojivo	Kobalt [g]	Nikl [g]	Chrom [g]
①	0,1450	-	-
②	-	0,0000	-
③	0,0038	0,0014	0,0005
④	0,1737	-	-

Celkový váhový úbytek při rozpouštění × množství rozpuštěného pojiva:

Typ SK + prostředí	Celkový váhový úbytek [g]	Množství rozpuštěného pojiva [g]
B20 + kyselina sírová	0,137	0,145
N12 + murakami	0,061	0,000
CTE20M + lučavka královská	0,012	0,006
TSF22 + kyselina sírová	0,175	0,174

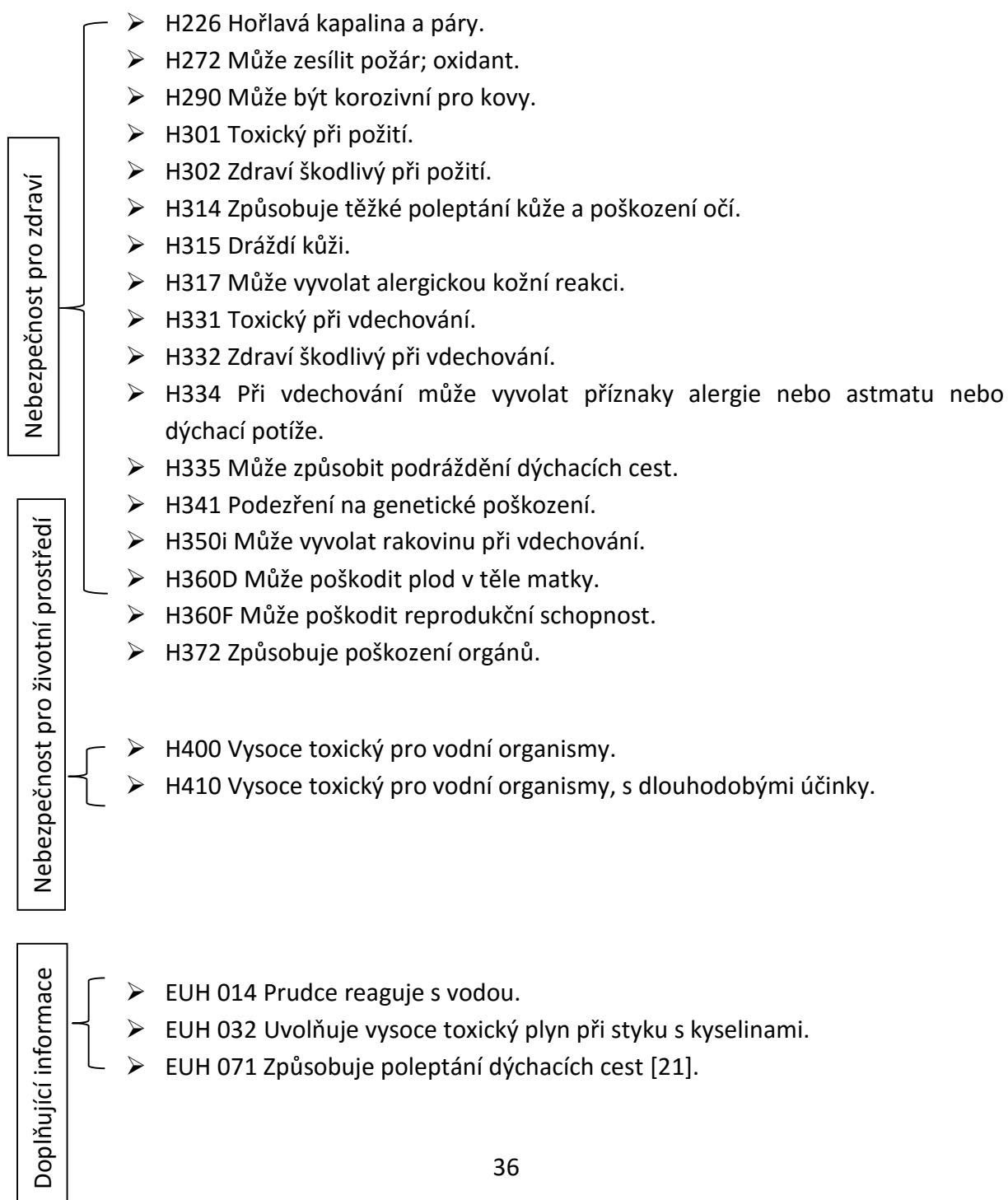
Tabulka 13 – Výsledky chemické analýzy

## 4.8 Hodnocení nebezpečnosti rozpouštědel a reakčních produktů

Hodnocení bylo provedeno na základě údajů v bezpečnostních listech použitých a vzniklých chemikálií, které vycházejí z Globálně harmonizovaného systému klasifikace a označování chemikálií (GHS). GHS zahrnuje kritéria pro klasifikaci látek a přípravků pro účinky fyzikálně-chemické, účinky na zdraví a životní prostředí. Harmonizovanými prvky pro jednotné sdílení nebezpečí jsou:

- **H-věty** – věta přiřazená dané třídě a kategorii nebezpečnosti, která popisuje povahu nebezpečnosti dané nebezpečné látky nebo směsi, případně i včetně stupně nebezpečnosti. Nahrazují dřívější R-věty se stejným účelem [20].

### Význam použitých H-vět:



- **Výstražné symboly nebezpečnosti** – složené grafické zobrazení obsahující symbol a další grafické prvky, například orámování, vzor pozadí nebo barvu, jež mají sdělovat specifické informace o daném druhu nebezpečnosti.

#### Význam výstražných symbolů:

				
GHS01 - výbušné látky	GHS02 - hořlavé látky	GHS03 - oxidační látky	GHS04 - plyny pod tlakem	GHS05 - korozivní a žíravé látky
				
GHS06 - toxické látky	GHS07 - dráždivé látky	GHS08 - látky nebezpečné pro zdraví	GHS09 - látky nebezpečné pro životní prostředí	

Obrázek 26 – Výstražné symboly nebezpečnosti [22]

- **Signální slovo** – slovo označující příslušnou úroveň závažnosti nebezpečnosti za účelem varování před možným nebezpečím [20].

#### Možná signální slova:

- **Nebezpečí** - signální slovo označující závažnější kategorie nebezpečnosti
- **Varování** - je signální slovo označující méně závažné kategorie nebezpečnosti [20].

## 4.9 Ochranné prostředky

Při práci s nebezpečnými chemikáliemi je zapotřebí dbát na bezpečnost a ochranu zdraví všech pracovníků, kteří s nimi přijdou od styku. Ochranu zdraví a bezpečnost při práci definuje zákon č. 262/2006 Sb., zákoník práce, který ustanovuje, že zajistit bezpečnost a ochranu zdraví při práci je povinností zaměstnavatele. Použitá rozpouštědla jsou silné žíraviny, které leptají kůži a oči, v některých případech i dýchací cesty. Je tedy nutné, aby pracovníci byli vybaveni nejen vhodnými ochrannými prostředky, omezovali délku expozice, ale i pracovní prostředí by mělo obsahovat ochranné prvky a preventivní opatření, které předcházejí rizikům možného ohrožení jejich života a zdraví [23].

### Osobní ochranné prostředky:

- **Ochrana očí a obličeje:** uzavřené brýle, které jsou zabezpečeny proti vstříknutí, popř. ochranný štít.
- **Ochrana kůže:** vhodný ochranný oděv (gumová zástěra), pracovní obuv (holínky).
- **Ochrana rukou:** vhodné ochranné rukavice. Použité rukavice musí vyhovovat specifikacím direktivy EU 89/686/EEC a z něj vyplývající normy EN374.
- **Ochrana dýchacích cest:** respirátor, maska s filtrem, popř. autonomní dýchací přístroj [24-36].

## 4.10 Likvidace

Problematiku nakládání s odpady v České republice řeší Zákon o odpadech č. 185/2001 Sb. ve znění pozdějších předpisů a Katalog odpadů (vyhláška č. 381/2001 Sb.) ve znění pozdějších předpisů. V rámci Evropské unie nakládání s odpady určuje Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/12/ES o odpadech [24-36].

## 4.11 Ekonomická stránka chemikálií pro rozpouštěcí prostředí

Jako další porovnávací kritérium byla zvolena cena rozpouštěcích prostředí. Cena chemikálií je za 1kg při 100% koncentraci k datu 13. 5. 2016.

Název / vzorec	Cena bez DPH [Kč/kg]	Cenové pořadí
Kyselina sírová / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	57,3	1.
Hydroxid sodný / NaOH	105,1	2.
Kyselina dusičná / HNO <sub>3</sub>	109,2	3.
Kyselina octová / CH <sub>3</sub> COOH	118,8	4.
Hydroxid draselný / KOH	154,1	5.
Kyselina chlorovodíková / HCl	208,6	6.
Ferrikyanid tridraselný / K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	846,9	7.





Tabulka 14 – Cena chemikálií

U kyselin byla srovnávána cena při pořizovaném množství 1litr a u hydroxidů při pořizovaném množství 1kg. Cena všech chemikálií může být nižší při zakoupení většího množství. Ovšem cenový rozdíl bude stále stejný.

### 4.11.1 Rozpouštědla

#### Kyseliny

V následující tabulce 15 je hodnocena nebezpečnost kyselin, které byly použity pro rozpouštění SK.

Název kyseliny/vzorec	Signální slovo	Výstražný symbol	H-věty
Kyselina sírová / $H_2SO_4$	Nebezpečí		H314 EUH014
Kyselina chlorovodíková / HCl	Nebezpečí		H290 H314 H335
Kyselina dusičná / $HNO_3$	Nebezpečí		H272 H290 H314 EUH071
Kyselina octová / $CH_3COOH$	Nebezpečí		H226 H314

Tabulka 15 – Nebezpečnost kyselin [24, 25, 26, 27]

#### Hydroxidy

V tabulce 16 je hodnocena nebezpečnost hydroxidů použitých pro rozpouštění SK.

Název hydroxidu/vzorec	Signální slovo	Výstražný symbol	H-věty
Hydroxid sodný / NaOH	Nebezpečí		H314
Hydroxid draselný / KOH	Nebezpečí		H302 H314

Tabulka 16 – Nebezpečnost hydroxidů [28, 29]

### Kyanidy

V tabulce 17 je hodnocena nebezpečnost kyanidu, který se přidával do rozpouštěcí směsi murakami.

Název kyanidu/vzorec	Signální slovo	Výstražný symbol	H-věty
Ferrikyanid tridraselný / $K_3Fe(CN)_6$	Varování		H-302 H-312 H-332 EUH 032

Tabulka 17 – Nebezpečnost kyanidů [30]

### 4.11.2 Reakční produkty



Mezi reakční produkty patřily hydráty síranů, octanů a chloridů. Níže v tabulkách je vyhodnocena jejich nebezpečnost.

### Sírany

Název síranu/vzorec	Signální slovo	Výstražný symbol	H-věty
Síran kobaltnatý heptahydrát / $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	Nebezpečí		H302 H317 H334 H341 H350i H400 H410
Síran nikelnatý hexahydrát / $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Nebezpečí		H302 H315 H317 H332 H334 H341 H350i H360D H372 H410



Tabulka 18 – Nebezpečnost síranů [31, 32]

### Octany

Název octanu/vzorec	Signální slovo	Výstražný symbol	H-věty
Octan kobaltnatý tetrahydrát / $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nebezpečí		H302 H317 H332 H334 H341 H350i H360D H372 H400 H410
Octan nikelnatý tetrahydrát / $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nebezpečí		H302 H317 H332 H334 H341 H350i H360D H372 H400 H410

Tabulka 19 – Nebezpečnost octanů [33, 34]

### Chloridy

Název chloridu/vzorec	Signální slovo	Výstražný symbol	H-věty
Chlorid kobaltnatý hexahydrát / $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nebezpečí		H302 H317 H334 H341 H350i H360F H400 H410
Chlorid nikelnatý hexahydrát / $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nebezpečí		H301 H315 H317 H331 H334 H341 H350i H360D H372 H400 H410

Tabulka 20 – Nebezpečnost chloridů [35, 36]



## 5 Vyhodnocení experimentálního programu

Provedený experimentální program měl za cíl najít vhodná rozpouštěcí prostředí pro různé druhy slinutých karbidů. Pro každý slinutý karbid, byla určena vhodná rozpouštěcí prostředí. Pro karbidy s kobaltovým pojivem, tedy pro vzorky B20 a TSF22, bylo nejlepším rozpouštědlem kyselina sírová, která poskytovala konstantní hmotnostní úbytky po celou dobu měření. Pro karbidy s niklovým pojivem, karbid N12, byla nejlepším rozpouštědlem směs murakami, i přes skutečnost, že rychlost chemického rozpouštění byla zpomalována tvorbou pasivační vrstvy. Tato směs byla zároveň nejlepším rozpouštědlem i pro karbid CTE20M s kobalto-niklo-chromovým pojivem, i když rychlost reakce byla také zpomalována. Dobrým rozpouštěcím médiem by mohla být i lučavka královská. U ní by bylo zapotřebí předejít tvorbě pasivační vrstvy například namletím rozpouštěného materiálu. Hydroxid sodný a hydroxid draselný se za zvolených podmínek jako rozpouštědla pro vybrané slinuté karbidy neosvědčily a dále hodnoceny nebudou. Výsledky chemického rozboru roztoků naznačují, že se produkty chemické reakce kyseliny sírové s kobaltovým pojivem dobře rozpouští ve vodných roztocích a že hmotnostní úbytek při rozpouštění kyselinou sírovou byl především úbytkem pojivové fáze. Při rozpouštění vzorku CTE20M v lučavce královské chemická analýza ukázala, že se v roztoku rozpustila polovina jeho váhového úbytku. Zbytek váhového úbytku mohl být v roztoku ve formě dále nerozpustných usazenin, nebo se hmota ztrácela při oplachování před vážením. Ve směsi murakami, jež rozpouštěla vzorek N12, bylo identifikováno skoro nulové množství rozpouštěného pojiva. Zde je opět možný vznik v roztoku nerozpustných usazenin nebo docházelo ke ztrátě hmoty při oplachování před vážením.

Dalším cílem bylo vyhodnocení nebezpečnosti použitých a vzniklých chemikálií. Všechna použitá rozpouštěcí média jsou klasifikována jako žíraviny, které způsobují těžké poleptání kůže a očí. Je zapotřebí používat osobních ochranných prostředků a omezovat dobu vystavování se jejich účinkům. Nejvíce nebezpečnou rozpouštěcí směsí byla vyhodnocena lučavka královská, kdy její účinky na zdraví člověka jsou nejvíce škodlivé. Druhým nejnebezpečnějším rozpouštěcím prostředím byla určena směs murakami. Nejméně nebezpečným rozpouštědlem byla určena kyselina sírová. Látky vznikající při chemické reakci mezi slinutými karbidy a rozpouštědly byly vyhodnoceny jako nebezpečné pro zdraví člověka i pro životní prostředí. Je zapotřebí, aby vzniklé produkty neohrožily život a zdraví lidí i dalších živých organismů, a tak je nutné dodržovat používání ochranných prostředků a likvidovat odpad dle platných předpisů.

Posledním cílem práce bylo zhodnotit vhodná rozpouštěcí média dle ekonomického hlediska, kdy nejlevnějším rozpouštědlem byla kyselina sírová a naopak nejdražším zásaditá směs murakami. Tedy s přihlédnutím k cenám daných chemikálií a rychlosti rozpouštění, by bylo výhodné rozpouštět všechny typy SK kyselinou sírovou.

V navazujících experimentech by bylo vhodné použít namleté vzorky, rozpouštět je v mlýnech a pokusy provádět i za zvýšených teplot. Tím by se zkrátil čas potřebný k rozpouštění. Dále pro měření pH rozpouštěcích prostředí by bylo vhodnější použít indikátory s jemnější stupnicí, aby byly zachyceny i malé změny hodnot pH.

## **Závěr**

Pro chemické rozpouštění slinutých karbidů na bázi kobaltového pojiva byla za zvolených podmínek nejúčinnějším rozpouštědlem kyselina sírová. Zásaditá směs murakami byla nejlepším rozpouštěcím prostředím za zvolených podmínek pro slinuté karbidy s niklovým a kobalt-nikl-chromovým pojivem. Nicméně z ekonomického hlediska je výhodné používat k rozpouštění všech zvolených typů SK kyselinu sírovou z důvodu její nízké ceny. Dalším kladem kyseliny sírové je její menší nebezpečnost oproti směsi murakami. Záporem pro kyselinu sírovou jsou reakční produkty kyseliny sírové se slinutými karbidy tj. hydráty síranů nikelnatého a kobaltnatého, které jsou velmi nebezpečné pro lidské zdraví, kdy mohou vyvolat i rakovinu, a i pro životní prostředí. V reakci směsi murakami se slinutými karbidy se nepodařilo určit vzniklé reakční produkty, tudíž nemohly být hodnoceny.

### **Použitá literatura:**

[1] UPADHYAYA, G. S. *Cemented tungsten carbides: production, properties, and testing*. Westwood, N.J.: Noyes Publications, c1998. ISBN 0815514174.

[2] LEE, Jae-chun, Eun-young KIM, Ji-Hye KIM, Wonbaek KIM, Byung-Soo KIM a Banshi D. PANDEY. Recycling of WC–Co hardmetal sludge by a new hydrometallurgical route. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [online]. 2011, **29**(3), 365-371 [cit. 2016-05-16]. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.01.003. ISSN 02634368. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263436811000187>

[3] ŠOSTÁK, R., KALČOS, V., HÁK, L. *Recycling of hard metal scrap by HMZ-process (recyklace tvrdokovového odpadu HMZ procesem)*. [Http://konsys-t.tanger.cz/](http://konsys-t.tanger.cz/) [online]. [cit. 2015-10-14]. Dostupné z: [http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/metal\\_00/papers/636.pdf](http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/metal_00/papers/636.pdf)

[4] K. B. SHEDD. *Tungsten recycling in the United States in 2000*, chap. R of Sibley, S.F., Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U. S. Geological Survey Circular (2011): R1-R19. Dostupné z: <http://pubs.usgs.gov/circ/circ1196-R>. (Supersedes U.S. Geological Survey Open-File Report 2005–1028.)

[5] HUMÁR, A. *Materiály pro řezné nástroje*. Praha: MM Publishing, s. r. o., 2008. ISBN 978-80-254-2250-2.

[6] EDTMAIER, C., R. SCHIESSER, C. MEISSEL, W.D. SCHUBERT, A. BOCK, A. SCHOEN a B. ZEILER. Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic acid leaching. *Hydrometallurgy*[online]. 2005, **76**(1-2), 63-71 [cit. 2016-05-16]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.09.002. ISSN 0304386x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X04001513>

[7] DEMBEK, J. *Slinuté karbidy a jejich efektivní využití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Anton Humár, CSc.

[10] HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.

[23] *Zákoník práce: zákon č. 262/2006 Sb. ze dne 21.dubna 2006*. Praha: Ústav práva a právní vědy, 2014. Právo a management. ISBN 978-80-87974-02-5.

### **Internetové zdroje:**

[8] <http://www.kohsei.co.jp/english/business/kitakyushu.html>

- [9] [http://www.sczl.cz/dokumenty/k06\\_06.pdf](http://www.sczl.cz/dokumenty/k06_06.pdf)
- [11] <http://www.allaboutcementedcarbide.com/>
- [12] <http://www.itia.info/tungsten-properties.html>
- [13] <http://www.velebil.net/mineraly/prehled#w>
- [14] [http://www.ateam.zcu.cz/praskova\\_metalurgie.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/praskova_metalurgie.pdf)
- [15] [http://www.sandvik.coromant.com/cs-cz/knowledge/materials/cutting\\_tool\\_materials/coated\\_cemented\\_carbide/pages/default.aspx](http://www.sandvik.coromant.com/cs-cz/knowledge/materials/cutting_tool_materials/coated_cemented_carbide/pages/default.aspx)
- [16] <http://www.made-in-china.com/showroom/product-images/China-Ammonium-Paratungstate-2l6dWthZGEc-KTRxBQnymEmV.html>
- [17] [http://www.gemchina.com/en/product\\_info.aspx?id=274](http://www.gemchina.com/en/product_info.aspx?id=274)
- [18] <http://www.prvky.com/27.html>
- [19] <http://www.rsc.org/periodic-table/element/27/cobalt>
- [20] [http://www.ekonoviny.cz/EKO/1416\\_Seminar\\_KS\\_CLP\\_3\\_11\\_PRAHA\\_342539/Narizeni\\_CLP.pdf](http://www.ekonoviny.cz/EKO/1416_Seminar_KS_CLP_3_11_PRAHA_342539/Narizeni_CLP.pdf)
- [21] <http://www.mpo.cz/dokument58129.html>
- [22] <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2254>
- Bezpečnostní listy:**
- [24] [http://www.spolana.cz/CZ/Produkty/Documents/BL\\_Kyselina\\_sirova\\_%20technicka\\_94\\_CZ.pdf](http://www.spolana.cz/CZ/Produkty/Documents/BL_Kyselina_sirova_%20technicka_94_CZ.pdf)
- [25] [http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/a/bezplist\\_666.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/a/bezplist_666.pdf)
- [26] [http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/k/bezplist\\_290.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/k/bezplist_290.pdf)

- [27] [http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/k/bezplist\\_122.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/k/bezplist_122.pdf)
- [28] [http://www.spolana.cz/CZ/Produkty/Documents/BL\\_Hydroxid\\_%20sodny\\_%20technicky\\_%20CZ.pdf](http://www.spolana.cz/CZ/Produkty/Documents/BL_Hydroxid_%20sodny_%20technicky_%20CZ.pdf)
- [29] [www.mach-chemikalie.cz/download.php?id=145](http://www.mach-chemikalie.cz/download.php?id=145)
- [30] <http://www.gentrochema.nl/wp-content/uploads/2012/04/KFCI-en.20120904.pdf>
- [31] [http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/s/bezplist\\_339.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/s/bezplist_339.pdf)
- [32] [http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/s/bezplist\\_239.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/s/bezplist_239.pdf)
- [33] [http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/o/bezplist\\_857.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/o/bezplist_857.pdf)
- [34] [http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/o/bezplist\\_647.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/o/bezplist_647.pdf)
- [35] [http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/ch/bezplist\\_224.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/ch/bezplist_224.pdf)
- [36] [http://www.pentachemicals.eu/bezp\\_listy/ch/bezplist\\_316.pdf](http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/ch/bezplist_316.pdf)
- [37] [http://www.attritor.in/attritor\\_working.html](http://www.attritor.in/attritor_working.html)
- [38] <http://cz.chinaminingepc.com/dry-grinding-ball-mill>