

Analýza housky surového železa z hutí v Sobíňově

Karel Stránský, Antonín Rek, Jarmila Blažíková, Luděk Štěpán

Úvod

Houska surového železa pochází z nálezů u vsi Kocourov na okrese Havlíčkův Brod z roku 1974. Je trojúhelníkového průřezu o základně přibližně rovnoramenného trojúhelníka 190 mm, výšce 170 mm a celkové délce 2900 mm. Původně stála jako sloupek u zahrádky bývalé hájenky postavené v místě objektu rovněž bývalého vodního kujnického hamru, označovaného jako hamr Kocourovský [1]. Hamr zanikl v roce 1740 a patřil panství Nový Studenec, které provozovalo dvě vysoké dřevouhelné pece ve vsi Sobíňově, které byly postaveny na řece Doubravě a využívaly okolních železných rud. Počátky výroby železa v Sobíňově sahají do roku 1590, kdy zde pravděpodobně stála ještě dýmačka (kusová pec), teprve později přestavená na dřevouhelnou vysokou pec. Sobíňovské vysoké pece zanikly v roce 1742. Houska vysokopecního surového dřevouhelného železa pochází nepochybně ze Sobíňova a její existence a dochování je považováno za jedinečné v dějinách českého železářského hutnictví. Nyní je houska uložena v expozici Souboru lidových staveb a řemesel Vysočina, a to před vodním kovacím hamrem v osadě Svobodné hamry [1].

K analýze byl z této housky odlomen její zužující se konec o délce asi 70 mm, šířce asi 100 mm a výšce kolem 50 mm, z něhož byl pro vlastní rozbor odbroušen koncový vzorek ve tvaru nepravidelného čtyřstěnu o hmotnosti 16,1 g. Dále byl z okraje housky, asi z 1/5 až 1/4 její délky, odseknut výstupek (zálitka) o hmotnosti 5,25 g a tloušťce asi 3 mm. Vzorky jsou označovány jako větší vzorek (16,1 g) a menší vzorek (5,25 g).

K rozborům bylo využito metalografického mikroskopu Neophot II, elektronového rastrovacího mikroskopu JSM 840 s energiově disperzním rtg. mikroanalýzátorem Tracor - TN 2000 a mikroanalytického komplexu JXA 8600/KeveX - Delta V, Sesame. Vzorky byly k analýze připraveny jako metalografické výbrusy, a to běžným způsobem, tj. broušením na metalografických brusných papírech za mokra s doleštěním pomocí diamantových past o zrnitosti menší než 1 f. m. Z menšího vzorku byl rozlomením ohybem připraven v laboratoři navíc vzorek k fraktografické analýze. Dále byla na

jednom i druhém vzorku změřena tvrdost podle Vickerse tvrdoměrem Wolpert.

Výsledky analýz

Výsledky prvkových analýz jsou uspořádány v tab. 1. Obsah uhlíku byl stanoven jednak energiově disperzní rtg. spektrální mikroanalýzou, jednak metalografickou analýzou podle Saltykova [2]. Z hodnoty jeho středního obsahu ve větším vzorku, která činí (4,56 ± 0,51) hm. %, lze soudit, že jde o nadeutektické surové železo. Uhlíkový ekvivalent (C_{ekv}) stanovený podle Pluhaře a Koritty [3] pro větší vzorek (analýzovaný podrobně) je

$$C_{\text{ekv}} = C + 0,3(\text{Si} + \text{P}) = 4,82 \text{ hm. \% C} \quad (1)$$

Stupeň eutektičnosti (S_c) podle Hellera a Junglutha daný vztahem podle [3]

$$S_c = C / (4,3 - 0,312 \text{ Si} - 0,275 \text{ P}) \quad (2)$$

má pro větší vzorek hodnotu $S_c = 1,13$. Surové železo, jež může být zároveň považováno za litinu prvního tavení, má tedy nadeutektickou koncentraci.

Pro menší z obou vzorků, tj. pro tenkostěnný výstupek (zálitka) vychází uhlíkový ekvivalent $C_{\text{ekv}} = \% \text{ C}$ a stupeň eutektičnosti $S_c = 0,94$, tj. jde o mírně podeutektické složení. V tomto případě však jde (pokud se jedná o obsah uhlíku) pouze o orientační analýzu.

Výsledky metalografických analýz jsou podrobně doloženy charakteristickými snímky struktur ve zprávě [5]. V tomto příspěvku jsou uvedeny pouze charakteristické příklady struktur.

Větší ze vzorků měl smíšenou perliticko-cementitickou a perliticko-cementiticko-grafitickou strukturu, v níž se vyskytoval lupínkový grafit v růžicovém uspořádání. Šlo převážně o grafit eutektický s maximální délkou lupínků kolem 0,5 mm (obr. 1). Pouze lokálně se vyskytoval grafit nadeutektický a v zakončení lupínků grafit nepravidelného, pavoučkovitého tvaru. Cementit se ve struktuře nacházel jednak jako primární, jednak jako ledeburitický (obr. 2). Přitom primární, kompaktní cementit přecházel spojitě do cementitu ledeburitického s typickými ostrůvky perlitu (obr. 2). Perlit se ve vzorku vyskytoval pouze v lamelární formě (obr. 2).

Volný ferit nebyl ve vzorku nalezen. Menší ze vzorků měl perliticko-cementitickou strukturu s převahou ledeburitického cementitu. Pouze místně se objevovaly masivní útvary primárního cementitu (obr. 3). Perlit se vyskytoval pouze v lamelární formě. Grafit nebyl ve vzorku nalezen, stejně jako volný ferit.

Povrch lomu téhož tenkostěnného vzorku je zobrazen na obr. 4. Lom na tomto obrázku přibližně koresponduje se strukturou na obr. 3, kterou tvoří perlit, ledeburitický cementit a protáhlé jehlice primárního cementitu. Lom na obr. 5 koresponduje přibližně se strukturou, kterou tvoří masivní, nepravidelné útvary primárního cementitu a ostrovy ledeburitických kolonií. Při fraktografické analýze na elektronovém rastrovacím mikroskopu JSM 840 (obr. 4 a 5) byla zároveň analyzována lomová plocha s cílem stanovit její prvkové složení. Analyzátořem Tracor při urychlovacím napětí 25 kV a expozici 200 s bylo stanoveno s vyloučením uhlíku na povrchu lomu složení (hm.%) : 1, 25 Si; 0,34 P; 0,26 S; 0, 13 Sn; 0, 00 Cr; 0,00, Mn a 98, 09 Fe. Za těchto podmínek bylo stanoveno na metalografickém výbruse téhož vzorku prvkové složení (hm. %) : (0,78 ± 0,09) Si, (0,18 ± 0,05) P, (0,18 ± 0,10) S, až 0,10 Mn a (98,92 ± 0,19) Fe. Z porovnání plyne, že lomová plocha probíhá oblastmi, které jsou obohaceny křemíkem, fosforem a sírou a provázeny vysokou segregací cínu, který je na náhodně voleném metalografickém výbruse pod mezí detektovatelnosti použité metody použité metody. Tvrdost podle Vickerse HV 10 byla změřena u každého vzorku v deseti místech ležících na přímce procházející přibližně podélnou osou plochy výbrusu. U většího vzorku byla zjištěna tvrdost (324,5 ± 90,4) HV 10, menší z obou vzorků měl tvrdost (480,4 ± 8, 4) HV 10. Větší vzorek má nižší tvrdost s větší směrodatnou odchylkou, u menšího vzorku je tomu naopak. Tyto rozdíly dobře korespondují se zjištěnou strukturou vzorků, která je u většího vzorku perliticko-cementiticko-grafitická, zatímco u menšího tenkostěnného vzorku pouze perliticko-cementitická. Měkký grafit u většího vzorku způsobuje nižší tvrdost a větší rozptyl měřených hodnot.

Metalurgické zhodnocení

Je pozoruhodné, že analyzované surové železo, pocházející z dřevouhelné vysoké pece, má poměrně vysoký obsah síry (tab. 1). Tak vysoký obsah síry v dřevouhelném surovém železe není obvyklý. Přitom byl stanoven dvěma různými analytickými postupy (mikroanalyzátořem JXA/Kevev a JSM/Tracor), takže lze nalezený obsah

(viz tab. 1 a předchozí kapitola) pokládat za spolehlivý. Je známo, že zdroj síry ve vysokopecním surovém železe je dnes nutno hledat ve vysokopecním koksu, který obsahuje 1 až 1, 25 % síry [4]. Přiměřeně nízkého obsahu síry v surovém železe z "koksové" pece se pak dosahuje přechodem síry z kovu do strusky s vysokou zásaditostí, tj. s vysokým indexem bazicity, zpravidla vyjádřeným poměrem $(CaO)/(SiO_2)$. V dřevouhelné vysoké peci, vytápěné dřevěným uhlím prostým síry, se však může stát zdrojem síry vysoký obsah pyritu (FeS_2) v použitých železných rudách. Při nízké zásaditosti strusek z dřevouhelných vysokých pecí jde v podstatě o strusku kyselou, kdy síra nepřechází do strusky, ale zůstane soustředěna v tekutém kovu. Je proto velmi pravděpodobné, že v daném případě byl ve vysokopecní vsázce Sobiňovské dřevouhelné vysoké pece, vyšší podíl pyritu. Podle Krufova kompendia [6] provázejí pyritu ložiska železných rud na Českomoravské vrchovině dosti často.

Vysoký obsah síry v surovém železe může být též důvodem proč nebyla houska surového železa zpracována (zkujněna) v kujnici výhni na kujné železo, neboť během oxidačního procesu probíhajícího navíc pod kyselou struskou zůstává síra soustředěna v tekutém kovu. Zmíněný důvod je však vázán na negativní zkušenosti hamerníků s houskami z téže tavby (téhož odpichu) vysoké pece. Zkujněné železo s vysokým obsahem síry je křehké za vysokých teplot, takže se obtížně kovářsky zpracovává. Při nízkém obsahu manganu 0, 16 hm. % (tab. 1) je totiž síra vázaná na sulfidy železa a vznikající sulfidická eutektika mají velmi nízkou teplotu tavení (988 °C [7]). Za teplot 800 až 1000 °C tak způsobují sulfidy železa velkou křehkost oceli [8].

Poměrně nízký obsah křemíku a fosforu v analyzovaném surovém železe vedou k závěru, že daná tavba (odpich) vysoké pece patrně nesloužila k výrobě odlitků, tj. jako litina prvního tavení. Houska byla rovněž ztěžší určena k přetavení a k následujícím slévárenským účelům, pro které je zejména obsah křemíku příliš nízký.

Houska vysokopecního surového železa ze Sobiňova tak představuje nejspíše surové železo určené ke zkujnění. Pochází patrně z několika současně odlitých housek, nejméně ze dvou, které po zkujnění poskytl kujné železo nepřilíš dobré jakosti. To mohlo být důvodem, proč byla tato houska odložena stranou, buď k pozdějšímu zpracování, nebo jako polotovar nevyhovující požadavkům na vskutku jakostní kujné železo, které představovalo finální výrobek kujnicí výhně.

Závěr

Analýze byly podrobeny dva vzorky vysokopecního surového železa pocházejícího z housky vyrobené v dřevuhelné vysoké peci v Sobířově. Metodami popsanými v textu byly zjištěny tyto hlavní skutečnosti:

Podle výsledků analýz jde nejspíše o housku surového železa určenou ke zkujnění v kujnici výhni a nikoliv k přetavení a k následujícímu odlévání jako litina II. tavení.

Surové železo má nadeutektické složení a poměrně vysoký obsah síry, který pochází nejspíše z pyritů, doprovázejících ve větším podílu železné rudy použité do vysokopecní sásky. Je pravděpodobné, že po zkušenostech

se zkujněním housky, či housek pocházejících z téhož odpichu vysoké pece, byla sledovaná houska odložena stranou, neboť neskýtala záruku výroby kujného železa požadované jakosti.

Literatura

- [1] Štěpán, L.: Text požadavku na analýzu surového železa ze dne 26. 1. 1993. Soubor lidových staveb a řemesel. Vysočina, Svobodné Hamry 1993
- [2] Saltykov, S. A.: Stereometrická metalografie. Praha, SNTL 1962
- [3] Pluhař, J. - Koritka, J.: Strojírenské materiály, Praha, SNTU/SVTL 1966
- [4] Quadrat, O.: Základy metalurgie železa. Praha, 1953
- [5] Stránský, K. - Rek, A. - Blažková, J.: Rozbor vysokopecního surového železa. Výzkumná zpráva č. 707-30-02. VÚMVCHM O70, Brno, 1993
- [6] Kruta, T.: Moravské nerosty a jejich literatura 1940 - 1965. Brno, Moravské muzeum 1966
- [7] Smithells, C. J.: Metals reference book. Vol. II. London, Butterworths 1967, s. 493

Tab. 1 Výsledky analýz vysokopecního surového železa

Vzorek (g)	C	Si	P	S	Cr	Mn	Fe	Poznámka
větší (16,1)	4,63 ¹⁾ 0,55 0,48 ²⁾ 0,47	0,73 0,07	0,14 0,04	0,28 0,22	0,10 0,01	0,16 0,01	94,11 0,28	analýza šesti oblastí vzorku o ploše vždy 1 x 1 mm ²
menší (5,25)	- - 3,84 ²⁾ 0,34	0,61 0,04	0,13 0,02	0,23 0,03	0,06 0,02	0,13 1,03	95,02 0,43	analýza jedné oblasti vzorku o ploše 1x1 mm ²

Poznámky: - první řádek aritmetický průměr, druhý řádek směrodatná odchylka
 - urychlovací napětí 15 kV, doba jedné analýzy (expozice) 100 s, korekce ZAF (atomové číslo, absorpce, fluorescence)
 1) mikroanalýza uhlíku na mikroanalytickém komplexu JOEL/KEVEX energiově disperzní metodou
 2) metalografická analýza metodou dle Saltykova (2)



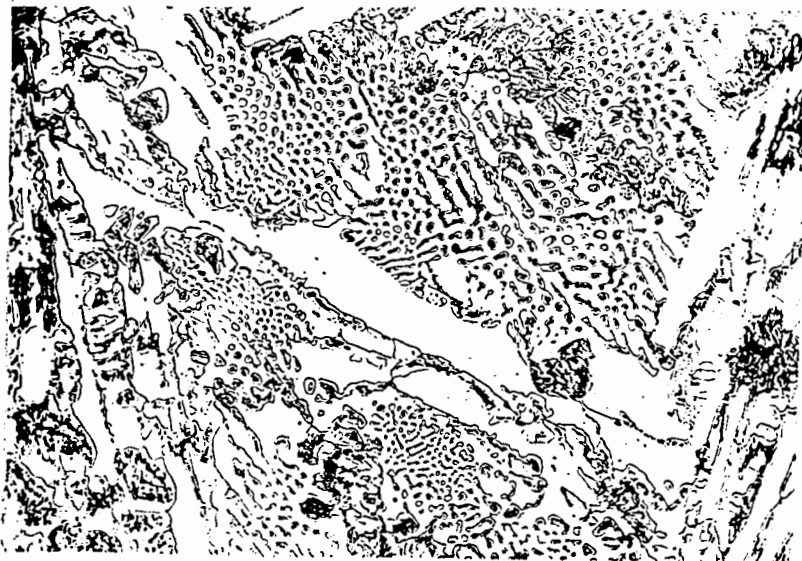
Obr. č. 1 Růžice grafitu ve větším vzorku. Zobrazení: Elektronový rastrovací mikroskop JSM-840 -sekundární elektrony (REM-SE).

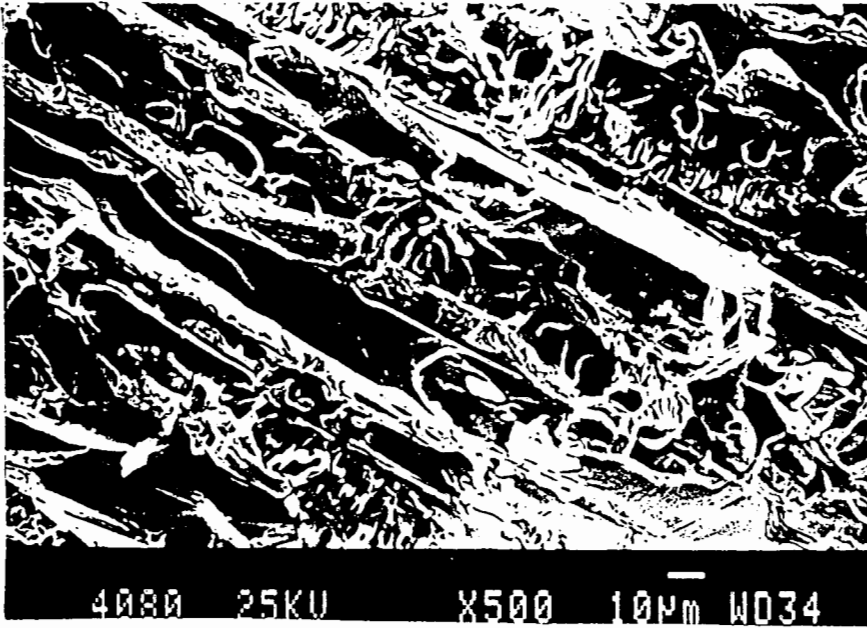


Obr. č. 2 Primární a ledeburitický cementit spolu s lamelárním perlitem ve větším vzorku surového železa. Leptáno nitalem, zvětšeno 200x.

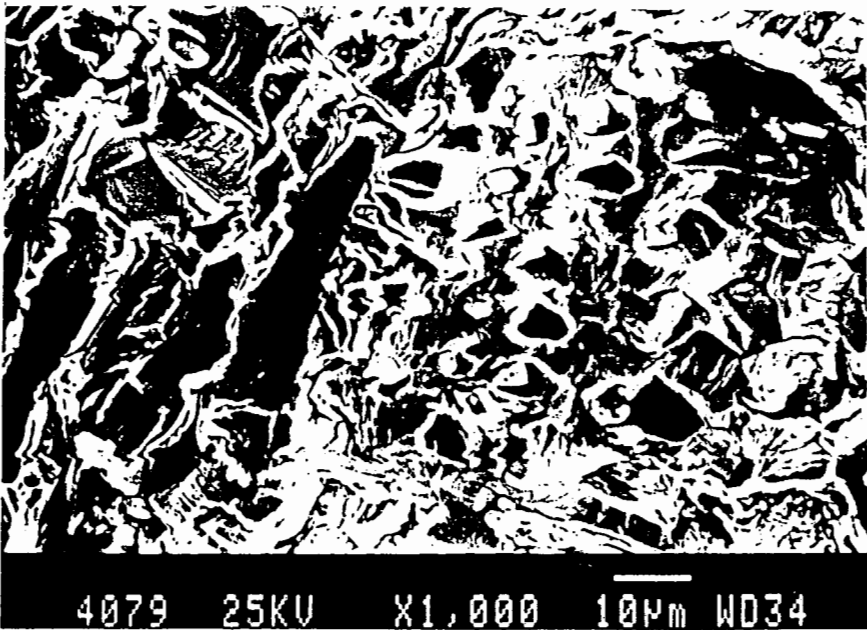


Obr. 3 Jehlice primárního cementitu a ledeburitický cementit spolu s lamelárním perlitem v menším vzorku. Leptáno nitalem, zvětšeno 200x.





Obr. č. 4 Lom menšího vzorku, jehož relief koresponduje se strukturou primárních jehlic cementitu na obr. č. 3. REM-SE.



Obr. č. 5 Lom menšího vzorku, jehož relief koresponduje přibližně se strukturou ledeburitických kolonií na obr. č. 3.