

Redukční tavenina – účinná předúprava při moření vysocelegovaných ocelí

Ing. Pavel Váňa, EKOMOR, s.r.o., Frýdek-Místek

Úvod

Při tváření, žihání a chlazení oceli dochází za vyšších teplot k heterogenním reakcím kovových atomů povrchu především s kyslíkem a k tvorbě oxidických vrstev – okují. Termodynamicky oxidaci kovů charakterizuje snížení volné entalpie ΔG . Veličina představuje energii, kterou 1 mol sloučeniny přijme nebo odevzdá při svém vzniku z prvků za konstantní teploty a tlaku. Čím je ΔG zápornější, tím je daný oxid stabilnější.

Produkty vysokoteplotní oxidace kovů jsou většinou krystalické sloučeniny obsahující strukturní poruchy – vakance, substituční a intersticiální ionty – po nichž dochází k transportu reagujících složek difuzí. Oxidy s větším množstvím těchto poruch rostou rychleji (FeO, NiO, CoO) a naopak oxidy s menším množstvím poruch (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) pomaleji [1].

Oxidační stupeň prvků v okuji koresponduje s jejich afinitou ke kyslíku a právě podle afinity legujících prvků ke kyslíku lze oceli rozdělit na:

- oceli s prvky s nižší afinitou ke kyslíku než má železo – např. Ni, Co, Mo;
- oceli s prvky s vyšší afinitou ke kyslíku než má železo – např. Cr, Si, Mn, Al.

U ocelí druhé skupiny se může oxidovat i jeden z prvků, případně se některý prvek neoxiduje vůbec. Může probíhat i vnitřní oxidace nebo obohacení povrchu matrice nebo oxidu některým z prvků.

Vedle jednoduchých oxidů (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO, NiO, SiO_2) obsahuje okujová vrstva i směsné oxidy spinelového typu (např. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{Cr}_2\text{O}_7)$, Fe_2SiO_4 , NiMn_2O_4). Tyto oxidy jsou známy svou velmi nízkou rozpustností v kyselinách.

Pro představu jsou v tabulce 1 uvedeny obsahy některých prvků v okujové vrstvě a základní matici u vybraných antikoročních ocelí a slitin. Analýzy byly provedeny v laboratoři VŠB-TU Ostrava [2].

Tabulka 1: Obsah prvků (hm. %) v matici a v okujové vrstvě vybraných ocelí a slitin.

	O	Mn	Si	Cr	Fe	Ni	Ti	Al	Cu
AISI 304	-	1,5	0,6	18	70	10	-	-	-
okuj	34,0	1,5	-	14,4	49,6	0,5	-	-	-
AISI 430	-	1,1	0,8	17	80	-	-	-	-
okuj	37,0	2,7	0,4	34,0	22,6	0,9	-	-	-
Ni/Cr/Fe	-	-	-	23	14	61	-	-	-
okuj	42,7	-	-	50,2	1,1	2,9	2,2	0,9	-
Ni/Cu/Fe	-	1,0	-	-	1,5	66	-	-	31,0
okuj	27,8	0,9	-	-	1,3	46,2	-	-	23,8
Ti	-	-	-	-	-	-	99,2	-	-
okuj	48,5	-	-	-	-	-	51,5	-	-

Okuje mají ve srovnání s kovovou maticí rozdílné mechanické vlastnosti – teplotní roztažnost, tvrdost, křehkost a nelze je plasticky deformovat. Proto se před tvářecími postupy i tepelným zpracováním odstraňují, nejčastěji rozpouštěním v anorganických kyselinách – mořením. Rozpustnosti čistých oxidů v kyselinách slouží jako vodítko pro výběr mořicích kyselin. V tabulce 2 jsou uvedeny rozpustnosti některých čistých oxidů v kyselinách, směsích kyselin i alkáliích.

Tabulka 2: Rozpustnosti jednoduchých oxidů kovů v kyselinách a alkáliích.

Oxid	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl+ H ₂ SO ₄	HCl + HNO ₃	HCl + HF + HNO ₃	alkálie
Fe ₂ O ₃	+	+	o	+	+	+	-
Fe ₃ O ₄	+	+	+	+	+	+	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	+	-
CrO ₃		+	+		+	+	o
MoO ₃	-	-	o	-	+	+	+
Mn ₃ O ₄	+			+	+	+	
NiO	+	o	+	+	+	+	o
SiO ₂	-	-	-	-	-	+	o
V ₂ O ₃			+			+	+
V ₂ O ₅	+	+	o	+	+	+	+
WO ₂	o	o		o	o	o	+
WO ₃	-	-	-	-	-	o	+

Legenda: + rozpustné, o - obtížně rozpustné, - nerozpustné

Z jednoduchých oxidů patří k **nejhůře rozpustným SiO₂, Cr₂O₃ a oxidy wolframu a molybdenu**. Díky kompaktní, spinelové struktuře jsou ještě obtížněji rozpustné směsné oxidy. Naproti tomu k okuji přiléhající kovová vrstva, ochuzená o chrom, je rozpustnější než základní kovová matrice.

Složení okuje a základního materiálu ovlivňuje mořitelnost ocelí i používané mořicí lázně. Doby moření u vysocelegovaných ocelí jsou často dlouhé, a proto se **zařazují postupy předúpravy okuje**, které mořicí procesy **usnadní (tryskání, elektrolytické moření, taveniny)**. Významnou roli při volbě předúpravy hraje i druh mořeného produktu – pás, drát, trubky, tyče apod.

Moření ve směsích kyselin

K moření vysocelegovaných ocelí je nejčastěji používána **směs HNO₃ + HF**. Kyselina fluorovodíková je slabá kyselina se silným sklonem k tvorbě komplexních fluoridů kovů a kyselina dusičná je silná kyselina s oxidačními účinky. V první fázi dochází k rozpouštění oxidů kovů a základní matrice kyselinou dusičnou a následuje přechod rozpuštěných kovů do fluoridových komplexů reakcí s HF.

K moření především austenitických ocelí se v posledních 30 – 40 letech využívá směs **H₂SO₄ + HF + H₂O₂**. Rozpouští kovovou vrstvu přiléhající k okuji a tvoří se hustý mořicí kal. Po jeho odstranění vysokotlakým ostříkem (až 80 atm.) se moření opakuje. Směs není vhodná pro kontinuální mořirny. Výhodou je, že nevznikají NO_x a NO₃⁻, nezatěžují odpadní vody. Přesto, že směsi nemají takové rozpouštěcí schopnosti jako HNO₃ + HF, rozšířily se v zemích,

kde místní ekologické podmínky omezují nasazení klasických směsí (Jižní Korea, USA, Itálie, Španělsko). Směsi doplňuje předúprava v redukční tavenině nebo tryskání, není známa kombinace s oxidační taveninou.

Taveniny jako předúprava před mořením

Další část je věnována taveninám a speciálně tavenině redukční. Taveniny jsou používány především před mořením sviteků drátů, trub a plechů z vysocelegovaných ocelí, protože mění strukturu okuje a usnadňují tak domoření v kyselinách. Podle chemického působení se dělí taveniny na oxidační a redukční. Základní chemikálii tvoří NaOH, doplněný následně o oxidační nebo redukční složku. První oxidační taveniny byly použity již v roce 1913 a začátkem čtyřicátých let minulého století pak i taveniny redukční.

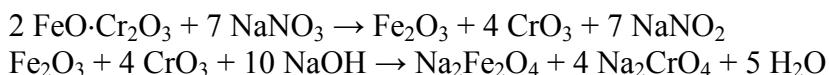
Oxidační taveniny

Původně byly zkoušeny oxidační taveniny [3-5] s různými oxidačními činidly – NaNO₃, KNO₃, KMnO₄, KClO₃, NaClO₃, Na₂O₂. Oxidací okuje dochází k částečné přeměně oxidů železa a chromu na lépe rozpustné železitany a chromany.

Poprvé způsob, označovaný jako EFCO-VIRGO, zavedla americká firma Hooker Elektrochemical Co. Mimo oxidační činidlo se do taveniny přidávaly i katalyzátory urychlující přenášení kyslíku a regenerující oxidační činidlo. Teplota se pohybovala mezi 420 – 550°C.

Další způsob, tzv. Kolene, zavedla firma Kolene Corporation z Detroitu a v Evropě koupila licenci německá firma Degussa. Mimo odokujovací varianty se tavenina využívala i k čištění odlitků a odstraňování laků.

Reakce probíhající v tavenině popisují např. rovnice:



Po expozici v oxidační tavenině (5 – 30 min) se materiál ochladil ve vodě a domořil v anorganických kyselinách. Před taveninu se často předřazovaly kyseliny (solná, sírová nebo dusičná s fluorovodíkovou) a materiál bez oplachu, se zbytky kyselin na povrchu, se přímo zanořoval do taveniny. Tím docházelo k intenzivnějšímu narušení okuje.

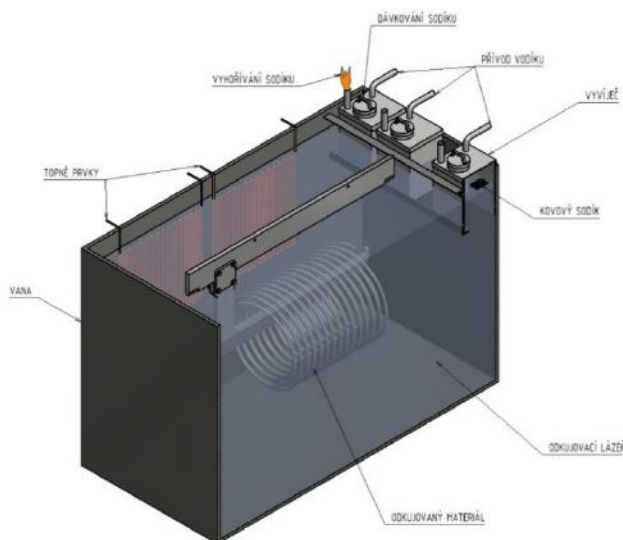
Oxidační taveniny jsou dosud široce využívány. Z oxidačních činidel se používají NaNO₃ a KNO₃, omezilo se přidávání NaCl (pro ovlivnění vizkozity) z důvodu snížení solnosti v oplachových vodách.

Nevýhodou použití oxidačních tavenin jsou odpadní chladicí a oplachové vody, obsahující CrO₄²⁻ a NO₃⁻. Podle našich analýz dosahuje obsah chromanů v tavenině až 3 %, chladicí voda obsahuje až 20 g CrO₄²⁻/l.

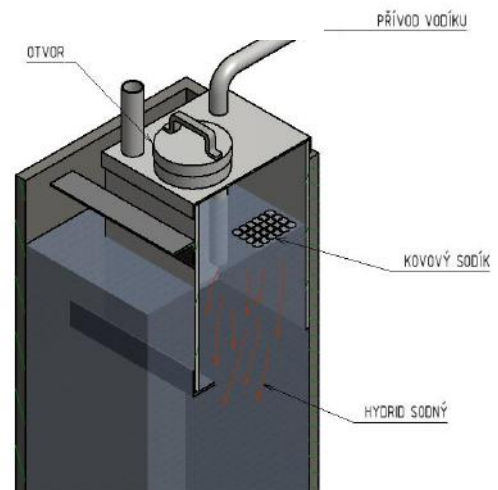
Redukční tavenina

Redukční složkou redukční taveniny je NaH, a proto je označována jako hydridová. První patentová přihláška redukčního moření pochází od Gilberta [6-8] z firmy Du Pont de Nemours, kde hydrid sodný rozpuštěný v hydroxidu sodném se uvádí jako činidlo pro čištění a především odokujování kovových předmětů. První průmyslové použití je z roku 1941 [9,10], ve firmě Rustless Iron and Steel v Baltimoru, kdy příprava redukční taveniny probíhala přímo

ve vaně z nízkouhlíkové oceli naplněné hydroxidem sodným. Ve vaně bylo 6 vyvíječů hydridu sodného, což byly ocelové zvony částečně zanořené v tavenině. Otvorem v horní části se vkládal kovový sodík a do vyvíječe pod hladinu taveniny se přiváděl plynný vodík (štěpený amoniak). Tavenina byla otápěna plynem (žárové roury). Technologický obsah NaH je uváděn mezi 1,5 až 2,5 hm. % a teplota taveniny mezi 370 – 390°C. Autor uvádí spotřebu štěpeného amoniaku (2,26 – 4,52 m³) a sodíku (2,72 – 5.44 kg) na tunu mořeného zboží. Schematicky je vana znázorněna na obr. 1 a vyvíječ na obr. 2.



Obr. 1: Taveninová vana – klasická.



Obr. 2: Detail vyvíječe.

Před taveninovou vanu byl zařazen predehřev zboží a v mořicím úseku kyselina sírová (neutralizační lázeň) a směs kyseliny dusičné a fluorovodíkové.

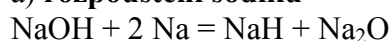
V roce 1946 využívalo hydridovou taveninu v USA 12 linek [11], rozšíření bránil nedostatek sodíku, přednostně používaného k výrobě tetraethylolova. Největší vana [12] k odkuvování tlustých plechů u firmy Lukens Steel Corp. měla rozměry 12,2 x 1,93 x 3,7 m. Ocelový svařenec vany vážil 35 t a obsahoval 147 t taveniny. Tavenina byla ohřívána elektricky zanořenými elektrodami a hydrid sodný se připravoval ve 12 vyvíječích.

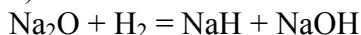
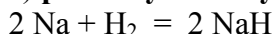
Po válce se technologie rozšířila do Evropy – Anglie, Německa, Francie, Itálie a Japonska [13-17]. Změnila se konstrukce vany i způsob ohřevu. Na podélné stěně ocelového svařence se vytvořila kapsa s roštem, na který byly vkládány cihly sodíku a po jejich rozpuštění dávkován vodík. Na dně vany byly umístěny vaničky, do kterých se usazovala zredukovaná okuj. Vana byla umístěna v ocelovém tunelu, v jehož boční stěně byl otvor pro dávkování sodíku k chemickému odvodnění taveniny. Tavenina se začala ohřívat přes stěny a došlo ke snížení jejího objemu.

Nevýhodou zůstala bezpečnostní rizika, manipulace se sodíkem a vodíkem a závislost na zdroji vodíku (amoniaku). Jsou uváděny nízká životnost ocelového svařence a korozní napadení svařence v prostoru dávkování sodíku a na úrovni hladiny.

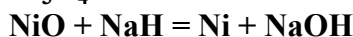
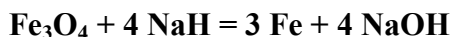
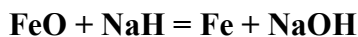
Tvorba hydridu sodného probíhala ve třech stupních:

a) rozpouštění sodíku



b) redukce oxidu sodného vodíkem**c) přímá syntéza hydridu sodného**

Působení redukční taveniny uvádí především heterogenní redukce oxidů kovů na povrchu odokujovaného výrobku, např.:



Z hlediska dalšího vývoje byly významné poznatky Cartera [18,19], který poprvé uvádí přítomnost oxidu alkalického kovu v tavenině zvyšujícího rozpustnost sloučenin železa a chromu.

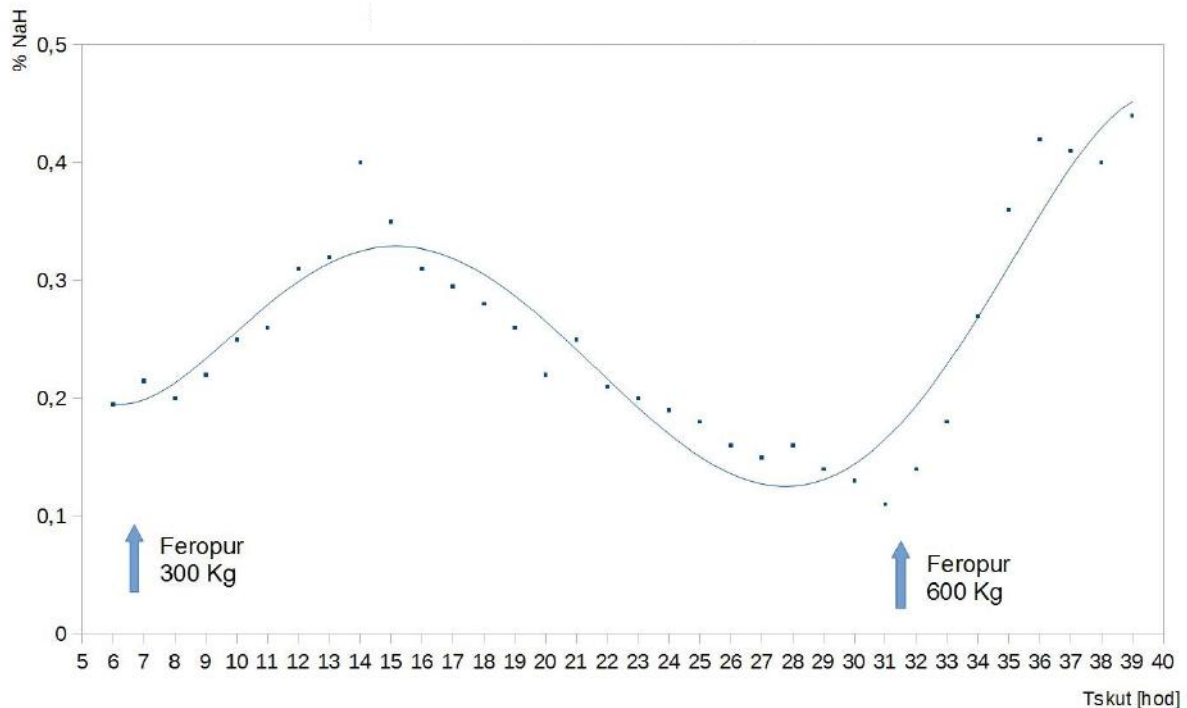
Technologicky významné byly výsledky Dellila [20]. K dávkování použil tuhrou eutektickou směs NaOH a KOH (58 hm. % KOH a 42 hm. % NaOH, t. tání 188°C), obsahující NaH. Směs byla připravena mimo vlastní mořicí linku, vytvořená tavenina byla ale málo stabilní.

Ve stejné době byl celý systém dlouhodobě a intenzivně studován na třech výzkumných pracovištích v Sovětském svazu [21-31]. Z té doby pochází největší množství publikací i patentů. Pravděpodobně špatná koordinace mezi výzkumnými pracovišti a průmyslem neumožnila lepší praktickou aplikaci výsledků výzkumu.

Studium redukční taveniny v Československu

Koncem 60. let minulého století byly na dvou pracovištích v Československu, a to Válcovnách plechu ve Frýdku - Místku a v Lachemě Bohumín, řešeny výzkumné práce zaměřené na vývoj hydridového koncentrátu. Výsledkem výzkumu byl nový způsob přípravy redukční taveniny a postup výroby hydridového koncentrátu (13 – 18 % NaH), který je do současnosti chráněn ochrannou známkou Feropur [32,33]. Zlepšila se bezpečnost, zvýšila se termická stabilita taveniny a pracovní teplota. Snížil se obsah NaH (okolo 0,25 hm. %) v tavenině, přičemž redukční účinky zůstaly srovnatelné.

Na obr. 3 je vidět časový průběh koncentrace NaH v tzv. klidovém režimu taveninové vany, kdy tavenina není využívána k redukcí okuje a křivka slouží k porovnání technologických vlastností jednotlivých taveninových van.



Obr. 3: Časový průběh koncentrace NaH v tzv. klidovém režimu taveninové vany.

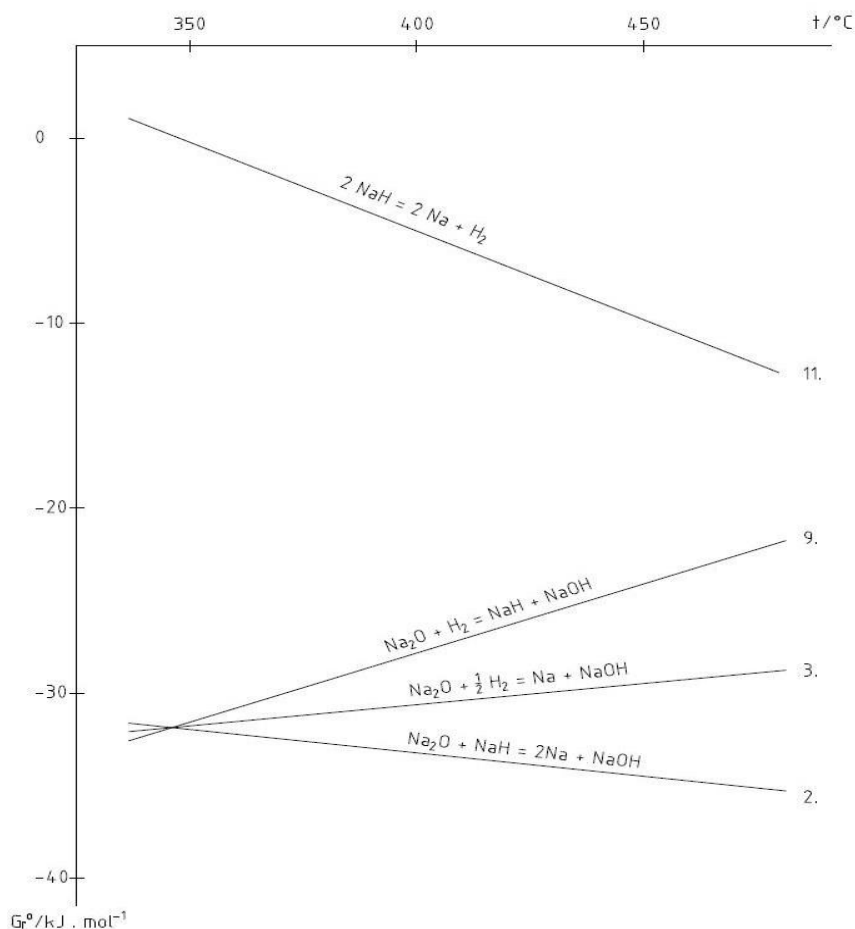
V letech 1971 – 1989 byla redukční tavenina nasazena ve 13 linkách v Československu. Používala se nejen k předúpravě plechů a pásů z vysocelegovaných ocelí, niklových slitin a titanu, ale i polotovarů z uhlíkatých ocelí – silničních svodidel, strojních součástí, litinových dílů nebo sklářských forem. Ve formě licence byla tavenina zavedena k předmoření drátů a plechů z vysocelegovaných ocelí a slitin v NSR, Švédsku a Sovětském svazu. V Německu a Švédsku je technologie využívána dosud.

Přesto, že klasická hydridová tavenina je využívána skoro 80 let (v současnosti ještě 2 linky), publikací o redukci v tavenině bylo málo a ještě méně o dějích probíhajících v tavenině. Důvodem byla skutečnost, že pracovní teplota taveniny je vysoká, tavenina je agresivní a je obtížné studovat její vlastnosti „*in situ*“ (nízké obsahy účinných látek, hydroskopicitu složek, podobné chemické chování přítomných sodných sloučenin, měnící se složení taveniny při tuhnutí atd.).

Faktorem, který zásadně přispěl ke studiu chování taveniny na našem pracovišti, byly tzv. poruchové stavy, způsobující vymizení schopnosti taveniny redukovat. Stav charakterizuje růst obsahu železa a chromu doprovázený nejdříve rozpouštěním kalu, následně svarů a nakonec i samotné ocelové vany. Přídavek hydridového koncentrátu nezvyšuje koncentraci NaH v tavenině, ale naopak zhoršuje negativní symptomy lázně.

Nový pohled na redukční taveninu.

Koncem 80. let byly společně s katedrou chemie VŠB v Ostravě studovány procesy probíhající v tavenině a hledaly se metody ke stanovení NaH, Na a Na₂O [34-37]. Tavenina byla označena jako soustava **NaOH (l)**, **NaH (l)**, **Na₂O (l)**, **H₂ (g)** a **Na (l)** a hodnotilo se její termodynamické chování. Z výpočtů vyloučily rozhodující chemické reakce ovlivňující chování soustavy (obr. 4).

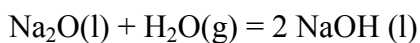


Obr. 4: Chemické reakce v systému NaOH – Na₂O – NaH.

Ve studované soustavě se uplatňují **acidobazické** a **oxidačně-redukční** vlastnosti.

Acidobazický charakter redukční taveniny

Roztavené hydroxidy se považují za neutrální prostředí, v němž se uplatňuje autoprotolýza [38,39].



Rovnovážná konstanta této reakce je analogií iontového součinu vody. V roztaveném alkalickém hydroxidu má **voda charakter silné kyseliny** a ionty **O²⁻ představují silnou zásadu**. Vypočtená rovnovážná konstanta při teplotě 400°C má hodnotu $K = 1,4 \cdot 10^{11}$. Prakticky to znamená, že v tavenině NaOH jsou vždy přítomny H₂O a Na₂O ve vzájemné rovnováze, a lze spočítat, že neutrálního prostředí odpovídající podmínce

$$x(\text{Na}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 10^{-7}$$

se dosáhne při relativním tlaku **p(H₂O) = 1,4 Pa**. Bude-li tlak vodní páry nad roztaveným hydroxidem sodným větší, pak se rovnovážný stav ustaví v "kyselé" oblasti, v opačném případě bude v **tavenině přebytek volných iontů O²⁻** a tavenina bude "**zásaditá**".

V zásadité oblasti dochází např. k výraznému zvýšení **rozpuštěnosti oxidů železa** a tvorbě **aniontových železnatanových a železitanových komplexů**. Důkazem jsou např. rozpustnosti oxidů v termicky odvodněném NaOH a NaOH s 3 % Na₂O (tabulka 3).

Tabulka 3: Obsah železa (hm. %) v odvodněném NaOH při 400 °C a s přidavkem 3 % Na₂O po době 30 min.

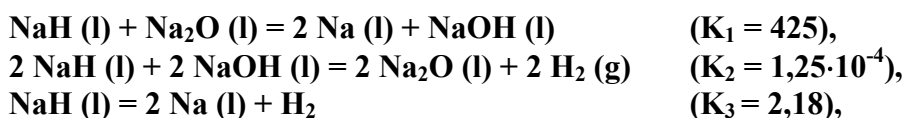
Oxid	Obsah železa v tavenině (hm. %) po 30 min	
	NaOH	NaOH + 3 % Na ₂ O
Fe ₂ O ₃	0,008	1,003
Fe ₃ O ₄	0,006	0,738

V termicky odvodněné (neutrální) tavenině je rozpustnost oxidů minimální. V zásadité oblasti je rozpustnost o 2 řády vyšší, což potvrzuje i tlumivý účinek oxidů železa na aktivitu Na₂O v redukční tavenině.

Zásaditá tavenina se vytváří za nízkých teplot (pod -10°C) a nízké vzdušné vlhkosti. Vznik poruchy je podpořen intenzitou odsávání nad taveninou a nevhodným konstrukčním řešením taveninové vany. Vznikající peroxid sodný je příčinou poruchového chování taveniny.

Oxidačně redukční vlastnosti taveniny

Chování lázně řídí chemické reakce



kteří jsou doplněny o rovnovážné konstanty (400°C). Vysoká hodnota K₁ znamená, že v tavenině není obsažen **pouze NaH**, ale i **rozpuštěný Na**, což dodatečně potvrdily analýzy [40].

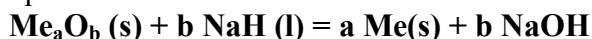
Rozpuštěný sodík slouží jako **zásoba účinných látek** (NaH, Na₂O) a **stabilizuje** lázeň proti rozkladu a rychlému vyčerpání. Jeho obsah je **řádově vyšší** než obsah NaH. Dojde-li v průběhu odokujování ke snížení obsahu NaH nebo k poklesu Na₂O při rozpouštění oxidů, proběhne reakce (K₁) doleva a funkce lázně se obnoví. Pro správnou funkci taveniny je nutný vhodný poměr obsahu hydridu a oxidu sodného.

Soustavu ovlivňuje i **termický rozklad NaH**. Proto je limitován přestup tepla přes topené stěny vany. Stabilitu taveniny ovlivňuje i její výška. S výškou taveniny se snižuje termický rozklad NaH, ale dochází k usazování Na₂O na dně vany a k reakci s kalem.

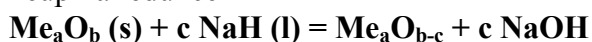
Mechanismus redukce oxidů v redukční tavenině NaOH - NaH

Klíčová role redukční taveniny spočívá v redukcí oxidů v okuji. I tady byly provedeny termodynamické výpočty možnosti redukce jednotlivých oxidů kovů (Fe, Co, Ni, Mn, Cr, V, Ti) podle obecných rovnic:

úplná redukce



neúplná redukce



Pro výpočty byly použity tabelované hodnoty termodynamických údajů [34,35] a pro vybrané teploty vypočteny standardní změny Gibbsovy energie ΔG_r^0 .

Z obecného vztahu

$$\Delta G_T = G_T^0 - RT \ln \frac{a(\text{NaH})}{a(\text{NaOH})}$$

byly vypočteny poměry aktivit $a(\text{NaH}) : a(\text{NaOH})$ pro rovnovážný stav ($\Delta G_T = 0$). Za předpokladu $a(\text{NaOH}) = 1$, pak aktivita NaH znamená **minimální aktivitu NaH** v hydroxidu sodném, která je **nutná k průběhu uvažované redukce jednotlivých oxidů** (tabulky 4 a 5). Bude-li $a(\text{NaH})$ menší než vypočtená, **nemůže k redukci oxidu dojít**, bude-li větší, k redukci dojde. Termodynamický výpočet však nedává žádné informace o rychlosti příslušného děje a v provozních podmínkách nemusí redukce proběhnout úplně.

Tabulka 4: Vypočtené hodnoty změny Gibbsovy energie ΔG_r^0 .

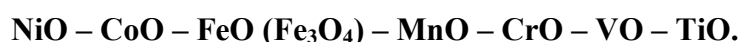
Pořadové číslo	Reakce	$\Delta G_r^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
		350°C	400°C	450°C
1	$\text{NiO(l)} + \text{NaH(l)} = \text{Ni(s)} + \text{NaOH(l)}$	-150,314	-150,944	-151,800
2	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 3\text{CoO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-248,415	-253,618	-259,090
3	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4\text{NaH(l)} = 3\text{Co(s)} + 4\text{NaOH(l)}$	-675,840	-680,443	-686,005
4	$\text{CoO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Co(s)} + \text{NaOH(l)}$	-142,475	-142,275	-142,305
5	$3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaOH(l)}$	-175,985	-178,912	-182,206
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 3\text{FeO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-93,557	-95,743	-97,981
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4\text{NaH(l)} = 3\text{Fe(s)} + 4\text{NaOH(l)}$	-426,107	-426,943	-428,542
8	$\text{FeO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Fe(s)} + \text{NaOH(l)}$	-110,850	-110,400	-110,187
9	$3\text{Mn}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaOH(l)}$	-285,645	-285,849	-286,263
10	$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 3\text{MnO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-181,245	-183,840	-186,669
11	$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4\text{NaH(l)} = 3\text{Mn(s)} + \text{NaOH(l)}$	-164,352	-166,407	-169,419
12	$\text{MnO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Mn(s)} + \text{NaOH(l)}$	+5,631	+5,811	+5,750
13	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{CrO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-55,851	-57,286	-58,586
14	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{NaH(l)} = 2\text{Cr(s)} + 3\text{NaOH(l)}$	-38,419	-40,076	-42,416
15	$\text{CrO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Cr(s)} + \text{NaOH(l)}$	+8,716	+8,605	+8,085
16	$2\text{VO}_2\text{(s)} + \text{NaH(l)} = \text{V}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaOH(l)}$	-177,698	-177,429	-177,392
17	$\text{V}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{VO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-20,128	-20,343	-20,792
18	$\text{V}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{NaH(l)} = 2\text{V(s)} + 3\text{NaOH(l)}$	+62,420	+61,251	+59,436
19	$\text{VO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{V(s)} + \text{NaOH(l)}$	+41,274	+40,797	+40,114
20	$2\text{TiO}_2\text{(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Ti}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaOH(l)}$	-16,639	-17,514	-18,707
21	$\text{Ti}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{TiO(s)} + \text{NaOH(l)}$	+71,909	+70,064	+68,031
22	$\text{TiO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Ti(s)} + \text{NaOH(l)}$	+135,641	+135,491	+135,121

Tabulka 5: Vyjádření poměry aktivit $a(\text{NaH})/a(\text{NaOH})$ pro rovnovážný stav ($\Delta G_T = 0$).

Pořadové číslo	Reakce	log [a(NaH)/a(NaOH)]		
		350°C	400°C	450°C
1	$\text{NiO(l)} + \text{NaH(l)} = \text{Ni(s)} + \text{NaOH(l)}$	-12,600	-11,713	-10,965
2	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 3\text{CoO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-20,823	-19,680	-18,714
3	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4\text{NaH(l)} = 3\text{Co(s)} + 4\text{NaOH(l)}$	-14,163	-13,200	-12,388
4	$\text{CoO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Co(s)} + \text{NaOH(l)}$	-11,943	-11,040	-10,279
5	$3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaOH(l)}$	-14,752	-13,883	-13,161
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 3\text{FeO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-7,842	-7,429	-7,077
7	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4\text{NaH(l)} = 3\text{Fe(s)} + 4\text{NaOH(l)}$	-8,929	-8,282	-7,739
8	$\text{FeO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Fe(s)} + \text{NaOH(l)}$	-9,292	-8,567	-7,959
9	$3\text{Mn}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{Mn}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaOH(l)}$	-23,945	-22,181	-20,677
10	$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 3\text{MnO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-15,193	-14,265	-13,483
11	$\text{Mn}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4\text{NaH(l)} = 3\text{Mn(s)} + \text{NaOH(l)}$	-3,444	-3,228	-3,059
12	$\text{MnO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Mn(s)} + \text{NaOH(l)}$	+0,472	+0,451	+0,415
13	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{CrO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-4,682	-4,445	-4,232
14	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{NaH(l)} = 2\text{Cr(s)} + 3\text{NaOH(l)}$	-1,074	-1,037	-1,021
15	$\text{CrO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Cr(s)} + \text{NaOH(l)}$	+0,731	+0,668	+0,584
16	$2\text{VO}_2\text{(s)} + \text{NaH(l)} = \text{V}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaOH(l)}$	-14,895	-13,768	-12,813
17	$\text{V}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{VO(s)} + \text{NaOH(l)}$	-1,687	-1,579	-1,502
18	$\text{V}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{NaH(l)} = 2\text{V(s)} + 3\text{NaOH(l)}$	+1,744	+1,584	+1,431
19	$\text{VO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{V(s)} + \text{NaOH(l)}$	+3,460	+3,166	+2,898
20	$2\text{TiO}_2\text{(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Ti}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaOH(l)}$	-1,395	-1,359	-1,351
21	$\text{Ti}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{NaH(l)} = 2\text{TiO(s)} + \text{NaOH(l)}$	+6,028	+5,437	+4,914
22	$\text{TiO(s)} + \text{NaH(l)} = \text{Ti(s)} + \text{NaOH(l)}$	+11,370	+10,514	+9,760

Aktivita NaH v hydroxidu sodném nutná k průběhu redukce jednotlivých oxidů.

Z vypočtených hodnot vyplynulo, že redukovatelnost oxidů $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ klesá v řadě



NiO a CoO se redukuje na kov již při nepatrné aktivitě NaH a snadno redukovatelné jsou i oxidy železa. Přelom tvoří mangan, jehož vyšší oxidy se sice snadno redukuje na MnO, redukce na mangan by však proběhla pouze s čistým hydridem. U chromu se předpokládá vznik CrO, za reálných technologických podmínek však k vyredukování na kov nedojde. Na základě chemických analýz je Cr_2O_3 v okujích redukován zhruba z jedné třetiny na CrO. Ještě hůře redukovatelné jsou oxidy vanadu a nejhůře redukovatelné oxidy ze sledovaných kovů vytváří titan. V oblasti podmínek reálných redukčních tavenin se ani TiO_2 neredukuje.

Výpočty se týkají čistých oxidů. Redukovatelnosti jednotlivých oxidačních stupňů se mohou měnit u těch prvků, jejichž oxid vytvoří s hydroxidem sodným příslušnou sodnou sůl, případně s Na_2O směsný oxid. V tomto případě se redukovatelnost obecně sníží a průběh reakcí bude ovlivňován nejen hydridem ale i oxidem sodným.

Experimentální část

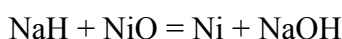
V další části budou uvedeny některé praktické experimenty, které potvrdily poznatky výzkumů.

Kontinuální sledování odokujovací schopnosti redukční taveniny

Ke sledování odokujovací schopnosti redukční taveniny byla vyvinuta potenciometrická metoda založená na měření EMN galvanického článku



Indikační železná elektroda reaguje svým potenciálem na změnu obsahu aktivních látek v tavenině a referenční niklová elektroda zaručuje stálý srovnávací potenciál. Zdrojem EMN je chemická reakce

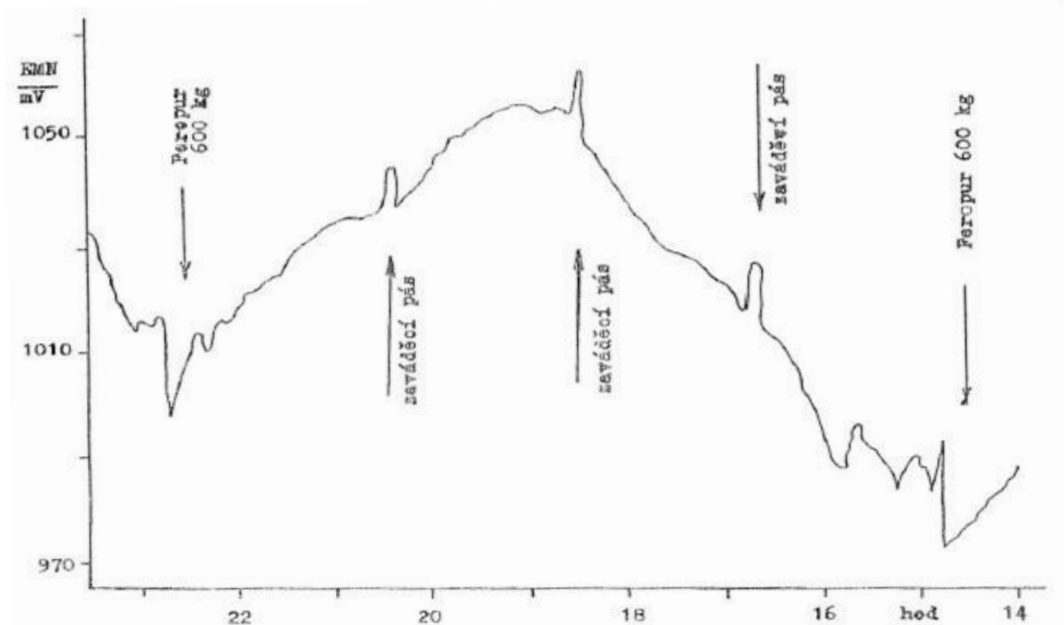


EMN galvanického článku se řídí rovnicí

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln x(\text{NaH}) \cdot x(\text{Na}_2\text{O})$$

a dává obraz o obsahu aktivních látek v redukční tavenině.

Metoda umožnila **kontinuální sledování** stavu taveniny. Byla dlouhodobě testována na vaně se 70 t taveniny sloužící k předúpravě pásu z křemíkových, elektrotechnických ocelí a ocelí vysocelegovaných. Obr. 5 znázorňuje typickou závislost EMN v průběhu jedné směny. Je vidět, kdy byl do taveniny dávkován Feropur a jak se měnil obsah redukčních složek.



Obr. 5: Závislost EMN v průběhu jedné směny.

Předmoření v redukční tavenině, redukce oxidů v okuji

U ocelí AISI 304 a AISI 430, slitin Ni/Cr/Fe a Ni/Cu/Fe a kovového Ti proběhla redukce okuje v tavenině při koncentraci 0,2 – 0,3 hm. % NaH. Obsahy kyslíku v okuji před a po redukci v tavenině pro výše uvedené materiály jsou shrnuty v tabulce 6.

Tabulka 6: Obsahy kyslíku (hm. %) v okuji před a po redukci v tavenině.

Materiál	Okuj	Po redukci	Relativní snížení
AISI 304	34,0	25,0	26,47 %
AISI 430	37,0	22,8	38,38 %
Ni/Cr/Fe	42,7	34,4	19,44 %
Ni/Cu/Fe	27,8	0,7	97,48 %
Ti	48,5	49,3	-

U AISI 304 a AISI 430 stupeň redukce závisí na obsahu Cr a Fe v okuji. Okuj na feritické oceli obsahuje více oxidů železa, je lépe redukovatelná, v praxi to potvrzuje i vyšší spotřeba Feropuru. Nejhůře redukovatelná okuj a zároveň nejhůře mořitelná je slitina Ni/Cr/Fe. Okuj tvoří kompaktní, oxidická fáze, tvořená převážně oxidy Cr.

Slitina obsahující 66 % Ni, 31 % Cu a 1,5 % Fe má okuj zcela odlišného složení. Změna obsahu kyslíku u přítomných oxidů (NiO, CuO) potvrzuje takřka úplnou redukci.

Titan je naprosto odlišný. Jeho oxidy nejsou redukovatelné ani redukční taveninou ani čistým NaH.

Měřením změn obsahu kyslíku v okuji zároveň potvrdilo, že jak délka expozice v tavenině tak i o řád vyšší koncentrace NaH neovlivní stupeň redukce okujové vrstvy. Mimo jiné to znamená, že tradiční redukční tavenina a varianta s Feropurem jsou technologicky zaměnitelné.

Vliv předúpravy v redukční tavenině na dobu moření

Proběhlo praktické porovnání dvou variant moření svitků drátů. Část svitků stejné jakosti a stejné tavby se mořila pouze ve směsné kyselině a další svitky byly před mořením v jiné vaně směsné kyselině exponovány 17 min v redukční tavenině. Jakosti svitků, průměrné doby moření jednotlivých jakostí a počty omořených svitků uvádí tabulka 7.

Se sycením lázně kovy se doba moření v obou případech prodlužuje (tabulka 8).

Tabulka 7: Soupis mořených ocelí a průměrné expozice v kyselinách (v min).

Druh oceli AISI	Po tavenině		Bez taveniny	
	expozice	počet svitků	expozice	počet svitků
304	38,30	26	79,60	15
304 HC	65,20	6	0,00	0
304 L	57,70	18	93,00	11
316 L	43,90	8	98,20	5
316 L	38,30	6	77,00	3
420	63,00	1	0,00	0
410	2,00	1	0,00	0
310 ER	28,00	1	0,00	0
303	18,00	1	0,00	0

Tabulka 8: Průměrná expozice v jednotlivých dnech (v min).

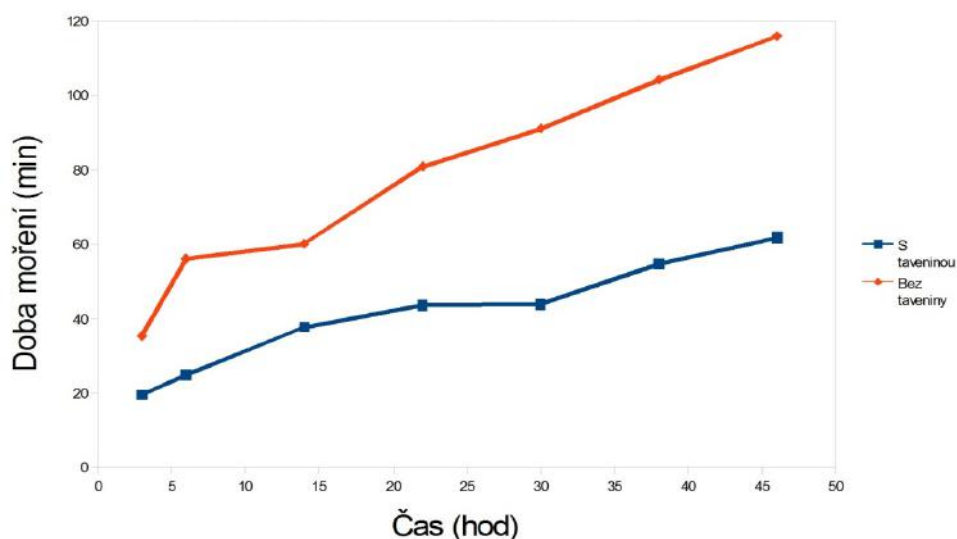
Doba	1 den		2. den			3. den	
	18:00- 21:00	21:00- 00:00	00:00- 08:00	8:00- 16:00	16:00- 00:00	00:00- 08:00	08:00- 16:00
Po tavenině	19,6	24,8	37,7	43,6	43,9	54,6	61,7
Bez taveniny	35,3	56,0	60,1	80,8	91,0	104,1	115,8

Je zřejmé, že předúprava v redukční tavenině zkracuje expozici v kyselině o více než 50 % a snižuje se i spotřeba kyselin a množství odpadů (tabulka 9). V průběhu testu v kyselině po tavenině bylo omořeno 68 svitků a bez taveniny 34 svitků.

Tabulka 9: Závěry testů.

	S taveninou	Bez taveniny
obsahy kovů v kyselině	0-25,9 g/l	0-15,8 g/l
prům. expozice (HNO ₃ +HF)	51 min	110 min
množství omořeného zboží	2,35 t/vana·hod	1,02 t/vana·hod
rychlost moření (%)	100	43,4
ztráta mořením (kg/t)	3,24	4,2
spotřeba HNO ₃ (60%)	21,25 l/t	27,71 l/t
spotřeba HF (23%)	16,25 l/t	21,20 l/t

Testy proběhly v provozních podmínkách a závěry jsou velmi průkazné. Potvrdila se zkušenost, že rychlost domoření v kyselinách výrazně urychlí předřazení redukční taveniny (obr. 6).



Obr. 6: Doby moření ve směsné kyselině po redukční tavenině a pouze ve směsné kyselině.

Porovnání předúpravy v oxidační a redukční tavenině

Zahraniční dodavatel zařízení pro povrchové úpravy si objednal porovnání moření polotovaru ze stejných druhů vysocelegovaných ocelí předupravených v redukční a oxidační tavenině u české, nezávislé výzkumné organizace [41]. Domořovací operace byly bohužel rozdílné, protože testy se prováděly v mořárnách ve VP Frýdku - Místku a ŽJF Chomutov.

Složení tavenin a lázní použitých pro domoření

Oxidační tavenina – složení: NaOH (63 %), KOH (15 %), NaNO₃ (12 %), NaCl (10 %) (Chomutov) teplota 480°C

Domořovací kyseliny:

HCl I	100 – 120 g·l ⁻¹ HCl
HCl II	120 – 150 g·l ⁻¹ HCl
HNO ₃ + HF	130 – 150 g·l ⁻¹ HNO ₃ + 20 – 30 g·l ⁻¹ HF
HNO ₃	300 g·l ⁻¹ HNO ₃

Redukční tavenina – složení: 0,15 – 0,25 hm. % NaH (Frýdek-Místek) teplota 390 – 405 °C

Domořovací lázně:

HCl	30 – 150 g·l ⁻¹ HCl
NaOH + KMnO ₄	30 – 35 g·l ⁻¹ NaOH + 25 g·l ⁻¹ KMnO ₄
HNO ₃ + HF	150 – 170 g·l ⁻¹ HNO ₃ + 10 – 20 g·l ⁻¹ HF
HNO ₃	250 g·l ⁻¹ HNO ₃

Srovnávací kritéria:

- výsledná kvalita povrchu po moření a hmotnostní úbytky u jednotlivých lázní,
- ekonomická náročnost daného způsobu moření,
- univerzálnost postupu pro jednotlivé druhy ocelí,
- ekologické hledisko.

Tabulka 10: Přehled průměrných úbytků ocelí v g/m^2 při technologii moření s oxidační taveninou a technologii moření s redukční taveninou. Pozn. (P – plech, D – drát, T – tyč)

Jakost	Materiál	Zaokujení ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	Oxid. tavenina ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	Red. tavenina ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
3 H 14	P	76,0	303,4	81,2
H 17	P	65,4	393,6	71,2
4 H 17	D	99,0	814,7	109,0
1 H 18 N 9 T	P	61,0	104,2	60,6
1 H 18 N 9 T	T	314,8	282,3	362,2
H 18 N 10 MT	D	89,3	114,0	111,2
H 23 J	P	41,7	868,5	93,0
4 H 13	P	169,4	302,6	170,3
H 25 T	T	54,6	309,2	55,7
H 25 T	D	38,2	275,2	60,6
1 H 13	D	104,5	274,1	111,4
1 H 18 N 9	P	50,7	100,4	64,7
1 H 18 N 9	D	146,3	143,5	157,4
AH 18 N 9	T	348,6	208,6	342,1
00 H 17 N 14 M 2	T	84,1	118,7	112,1

Hodnocení

U jednotlivých druhů ocelí bylo katodickou polarizací laboratorně stanoveno střední zaokujení povrchu. Povrchy vzorků byly hodnoceny mikroskopicky a metalograficky.

Stupeň omoření dosáhl v jednom stupni u **redukční technologie** u všech ocelí téměř **100 %**, zatímco u **oxidační technologie** kolísal mezi **70 – 90 % u austenitických ocelí** a **20 – 60 % u feritických ocelí**.

Tabulka 10 dokládá **rozdíly v hmotnostních úbytcích** pro stejné druhy ocelí. Při **průměrném zaokujení $117,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$** činil celkový průměrný úbytek po moření (včetně úbytku v domořovacích kyselinách) u **redukční technologie $143,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$** a u **oxidační technologie $394 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$** . V rámci objektivit je nutné poznamenat, že **složení domořovacího úseku** bylo u obou technologií odlišné a proto **závěry o hmotnostních úbytcích nelze hodnotit absolutně**.

Ukázalo se, že např. **výnos taveniny** je u **redukční technologie mírně vyšší** (nižší teplota), naopak **několikanásobně větší je podíl uvolněné okujové vrstvy po ochlazení**.

Množství **vynášených chromanů** činilo u oxidační technologie asi **$8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$** omořené plochy, u redukční technologie je obsah pod mezí stanovitelnosti.

Významný je rozdíl ve složení oplachových vod po expozici v oxidační tavenině. Mimo chromany obsahuje chladicí voda dusičnany a chloridy. Složky přítomné v redukční tavenině tvoří s vodou roztok hydroxidu sodného a kalový podíl (kovy, nízkovaleční oxidy). Roztok po oddělení kalů lze využít např. k neutralizaci kyselých oplachových vod a kyselin a kaly pro metalurgické účely.

Jiný případem porovnání obou tavenin jsou údaje v tabulkách 11 a 12. Při zavedení technologie moření plechů si zákazník sám 6 měsíců porovnával hmotnostní úbytky a kvalitu povrchu u vybraných značek ocelí a slitin při použití oxidační a redukční taveniny v provozních podmínkách. Výsledky byly součástí předávacího protokolu.

Oxidační tavenina – složení: 65 % NaOH, 20 – 25 % KNO₃, 10 – 15 % NaCl
t = 500 – 520°C

Redukční tavenina – složení: 0,22 – 0,30 % NaH
t = 400°C

Domořovací kyseliny – společný úsek

H ₂ SO ₄ (18 – 25%), 5 % NaCl, 5 % NaNO ₃ ,	t = 90°C
H ₂ SO ₄ (12 – 18%), 5 % NaCl, 5 % NaNO ₃ ,	t = 70°C
NaOH + KMnO ₄ (60 – 80 g.l ⁻¹ NaOH + 50 g.l ⁻¹ KMnO ₄)	t = 90 – 95°C
HCl (8 – 15%)	t = 40°C
HNO ₃ (6 – 10%)	t = 20°C

Taveniny byly umístěny vedle sebe a domořovací úsek byl totožný. V tabulkách se uvádí průměrné hmotnostní úbytky a potřebné doby moření u vybraných značek ocelí. Počet druhů vyráběných vysocelegovaných ocelí a slitin pouze u plechů činil u zákazníka cca 120.

Potvrdilo se, že hlavně oceli s vyšším obsahem chromu jsou v oxidačních taveninách obtížněji mořitelné. Zajímavé je i atypické složení mořicích lázní.

Tabulka 11: Porovnání hmotnostních úbytků po moření plechů v oxidační a redukční tavenině.

Značka oceli	Hmotnostní úbytek [%]		rozdíl [%]	rozdíl [kg/t]
	Po oxidační tavenině	Po redukční tavenině		
15X25T	1,23	0,42	0,81	8,1
ЭИ654	1,08	0,44	0,64	6,4
20X13	1,13	0,66	0,47	4,7
ЭИ835	0,76	0,40	0,36	3,6
ЭИ708	0,80	0,46	0,34	3,4
ЭИ602	0,73	0,30	0,43	4,3
ЭП199	0,61	0,29	0,32	3,2
ЭИ925	0,96	0,64	0,32	3,2
ЭП648	0,71	0,31	0,40	4,0
ЭИ703	0,81	0,57	0,24	2,4
ЭИ100	1,02	0,65	0,37	3,7
ЭП609	0,93	0,60	0,33	3,3
ЭИ435	0,63	0,32	0,31	3,1
ЭП288	1,10	0,39	0,71	7,1
ЭП693	0,78	0,50	0,28	2,8
ЭИ943	0,73	0,24	0,49	4,9
12X18H10T	1,01	0,60	0,41	4,1
15X28	1,18	0,66	0,53	5,3

Tabulka 12: Porovnání časových expozic v tavenině a kyselinách.

Oceli	Oxidační tavenina					Redukční tavenina				
	Expozice (min.)				Úbytek hmot. (kg/t)	Expozice (min.)				Úbytek hmot. (kg/t)
	Tavenina	H ₂ SO ₄ + NaCl + NaNO ₃	HNO ₃	Celkem		Tavenina	HCl	HNO ₃	Celkem	
Plechý 1.4001 1.4006 1.4021 1.4031 1.4109	20-25	10-15	5	40	11,3	15	5	1	21	6,6
Plechý 1.4016 1.4510 1.4746	15-20	5-10	5	29	12,3	15	3	1	19	4,2
Dráty 1.4057 1.4310	10-20	8-10	5	28	11,0	15	5	4	24	3,9
Plechý, dráty 1.4301 1.4332 1.4546 1.4539	10-20	10-20	5	35	7,6	15	5	5	25	4
Plechý 2.4630 2.4626 2.4869 2.4697	15-20	15/20	5	40	4,7	15	5	4	24	3

Univerzálnost redukční technologie potvrzuje dlouholetá zkušenost, že pro následné domoření austenitických, feritických a martenzitických ocelí i vysocelegovaných slitin jsou použitelné jak směsné kyseliny na bázi kyseliny dusičné a fluorovodíkové, směsi kyseliny sírové s přísadou anorganických solí, tak i roztoky Cleanoxu nebo kyseliny solné.

Závěr

Předložený materiál je jen stručným shrnutím poznatků, které byly získány v průběhu více než 40ti leté profesní dráhy, kdy jsem se věnoval redukční tavenině jako výzkumný pracovník a následně společník firmy, která jako jediná na světě tuto technologii zaváděla a zavádí. Naše dodávky zařízení pro redukční taveninu činily cca 500 mil. Kč.

Ekonomicky významný byl doprovodný prodej hydridového koncentráту Feropuru, jehož doposud vyrobené množství činí cca 72 000 t.

Je zajímavé, že kromě ruského partnera zůstala zachována tavenina u všech zahraničních zákazníků. Na základě svých zkušeností jsem přesvědčen, že předúprava v redukční tavenině je chemicky nejúčinnější a nejuniverzálnější způsob úpravy okuje před mořením.

Technologie je nyní aplikována především u **výrobců drátů z korozi-vzdorných ocelí a slitin**. Není výhodná pro kontinuální moření pásů a drátů, i když v minulosti bylo několik realizací (moření pásu s obsahem Si a pásů z CrNi ocelí).

Předúpravu v redukční tavenině využívají největší světoví výrobci drátu v Asii i Evropě.

Na závěr jsou uvedeny alespoň některé z referencí:

1. Mořicí linka s taveninovým úsekem – VIRAJ Profiles Limited, Indie;
2. Taveninové úseky mořiren drátů a tyčí, Dongbei Special Steel, Co., Ltd., Čína;
3. Taveninové úseky mořiren drátů, Baoshan Iron and Steel Co., Ltd., Čína;
4. Taveninový úsek mořírny drátů, Poscon Specialty Steel, Jižní Korea;
5. Taveninový úsek mořírny drátů – Cogne Acciai Speciali S.p.a, Aosta, Itálie;
6. Taveninový úsek mořírny drátů – Olarra Bilbao, S.A., Bilbao, Španělsko;
7. Taveninový úsek mořírny drátů, S.A.,(Acerinox Group), Ponferrada, Španělsko;
8. Taveninový úsek mořírny drátů Talley Metals Technology, Hartsville, South Carolina, USA;
9. Mořicí linka s taveninovým úsekem – BGH Edelstahl, Lugau , Německo;
10. Mořicí linka svitků drátů s taveninovým úsekem – Outokumpu Stainless, Sheffield, Velká Británie;
11. Taveninový úsek mořírny drátů, Fagersta Stainless AB, Švédsko;
12. Taveninový úsek mořírny drátů, Edelstahlprofile Hagen, Německo.

Literatura

- [1] Číhal, V.: Korozivzdorné oceli a slitina, Academia Praha, 1999
- [2] Váňa, P. , Váňová, P., Pěňčík, R., Koláček, R.: Influence of reducing salt bath to stainless steels pickling, STEEL STRIP 2011, The 8th International Conference, October 4th - 6th 2011, Stará Lesná, Slovak Republic
- [3] Rituper, R.: Beizen von Metallen, Leuze Verlag, Saulgau/Württ. 1993
- [4] Malyk, E.: Moření ocelí v alkalických taveninách, Mořirenská konference, Ústí n. L. 1971
- [5] Štunc, J. a kol.: Moření oceli, SNTL, Praha 1985
- [6] Gilbert, H. N.: Metal Finishing, December 1945, 492-495, 533
- [7] U.S. Patent 237787886 (1940) Du Pont de Nemours
- [8] Gilbert, H. N.: Chem. Eng. News (1948), No. 36, 2604-2606
- [9] Albin, J.: The Iron Age, November 1945, 58-63
- [10] Townend, L. W.: Steel (1945), 20, 117, 122-123
- [11] Cady, E. L.: Material and Methods (1946), 23, 1278-1283
- [12] Morris, J. S.: Ind. Heating (1948), 25, 59
- [13] Evans, N. L.: Corros. Technol. (1956), 2, 47-51
- [14] N.N.: The Railway Gazette (1954), 16, 433-434
- [15] Drever, H.: Ind. Heating (1948), 15, 40
- [16] Lewis, K. G.: Metal Treatment and Drop. Forging (1954), 21, 207
- [17] Frydlander, J. H.: Rev. Prod. Chim. (1948), 51, 37-40
- [18] U.S. Patent 2796366 (1960), Du Pont de Nemours
- [19] Patent NSR 1078404 (1960)
- [20] Delille, J.: Stahl und Eisen (1964), 27, 1865-1872
- [21] Berdičevskij, N. I., Moračevskij A. G., Ž. prikl.chim., 41, 1021 (1968)
- [22] Moračevskij, A. G., Berdičevskij N. I., Ž. prikl.chim., 42, 597 (1968)
- [23] Mitkevič, E. M., Šichov B. A., Ž. neorg. Chim., 11, 633 (1966)
- [24] Mitkevič, E. M., Šichov B. A., Ž. neorg. Chim., 11, 639 (1966)
- [25] Šichov, B. A., Ž. neorg. Chim. 12, 1035 (1967)
- [26] Voroběv, G. A., Kubasov V. L., Zareckij S. A., Ž. neorg. Chim. 9, 2333 (1972)
- [27] Micheeva, V. J., Škrabkina M. M., Ž. neorg. Chim. 7, 2411 (1962)

- [28] Micheeva, V. J., Dymova T. N., Škrabkina M. M., Ž. neorg. Chim. 4, 709 (1959)
- [29] Knigavko, I. P., Karpenko, V. G., chim. Promislovist' 1, 29 (1965)
- [30] Šichov, B. A., Karpenko, V. G., Taran, N. M., Čub, G. D.: Ukr. chim. ž. 35, 213 (1969)
- [31] Šichov, B. A., Karpenko, V. G., Čub G. D., Taran, N. M., Ž. prikl. Chim. 47, 514 (1974)
- [32] Patent ČSSR 135780 (1970)
- [33] Patent ČSSR 140179 (1971)
- [34] Tomík, B., Ullrych, J., Tržil, J., Měření v soustavách tavenin NaOH – Na₂O – NaH, VŠB – VPFM, HS 1985
- [35] Tomík, B., Ullrych, J., Tržil, J., Sledování redukčních schopností hydridové odokujovací lázně, VŠB - VPFM, HS 1986 a 1987
- [36] Lux, M., Kuhn, R., Niedermaier T., Z. anorg. allg. Chem., 298, 285 (1959)
- [37] Tomík, B., Tržil, J., HS 34-84 VŠB VP FM
- [38] Goret, J., Trémillon, B.: Electrochim. Acta, 12 (1967), 1065-1083
- [39] Goret, J., Trémillon, B.: Bull.Soc.Chim.,9(1966),2872-2877
- [40] Danihelka, P., Tržil, J., Ullrych, J., Váňa, P., XVI. Konference o moření oceli, duben 1989, Malenovice
- [41] Kos, J., Srovnávací studie moření legovaných korozivzdorných ocelí v taveninách, květen 1991, SVÚOM Praha