

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI POVRCHOVÝCH ÚPRAV KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

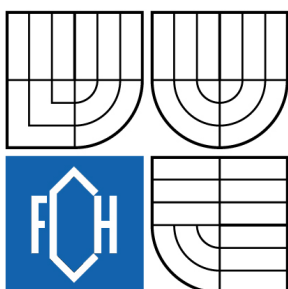
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVEL MACH

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI POVRCHOVÝCH ÚPRAV KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ

POSSIBILITIES OF SURFACE TREATMENT OF STAINLESS STEELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

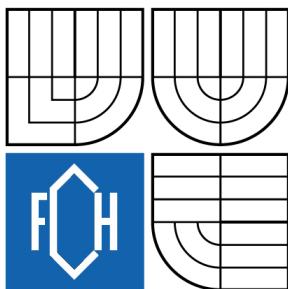
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVEL MACH

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce

FCH-BAK0010/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie materiálů

Student(ka)

Mach Pavel

Studijní program

Chemie a chemické technologie (B2801)

Studijní obor

Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)

Vedoucí bakalářské práce

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

Konzultanti bakalářské práce

Název bakalářské práce:

Možnosti povrchových úprav korozivzdorných ocelí

Zadání bakalářské práce:

Shrnutí v současnosti využívaných technologií, teoretický rozbor možností povrchových úprav různých druhů nerezových ocelí

Návrh povrchové úpravy austenitické oceli.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Pavel Mach
student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce je orientovaná na korozivzdorné oceli. V úvodu jsou shrnuty jejich typy, vlastnosti a principy samotné koroze. Další kapitoly jsou věnovány povrchovým úpravám převážně austenitických korozivzdorných ocelí. V experimentální části byly vzorky ocelí vystavovány různým roztokům při elektrolýze (H_3PO_4 , H_2SO_4 , CrO_3 , HNO_3) a radiofrekvenčním plasmatickým výbojům v argonu, kyslíku a dusíku za účelem zlepšení povrchových vlastností.

KLÍČOVÁ SLOVA

Austenitická korozivzdorná ocel, koroze, povrchová úprava, radiofrekvenční plasmatický výboj.

ABSTRACT

The work is focused on stainless steels. Introduction contains types of steels, properties and principles of corrosion. Next chapters deal with surface treatments mainly of austenitic stainless steels. In experimental part specimens were exposed to electrolytic processes in different solutions (H_3PO_4 , H_2SO_4 , CrO_3 , HNO_3) and to radiofrequency plasma discharges in argon, oxygen and nitrogen in order to improve surface properties.

KEYWORDS

Austenitic stainless steel, corrosion, surface treatment, radiofrequency plasma discharge.

MACH, P. *Možnosti povrchových úprav korozivzdorných ocelí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 50 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Za ochotu bych rád poděkoval panu Mgr. Radkovi Přikrylovi, Ph.D.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	KOROZIVZDORNÁ OCEL A JEJÍ ROZDĚLENÍ	8
2.1	VÝROBA	8
2.2	DIAGRAM $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$	8
2.3	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	9
2.4	TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ	10
2.5	DRUHY OCELÍ.....	11
2.5.1	<i>Kalitelné martenzitické korozivzdorné oceli</i>	<i>12</i>
2.5.2	<i>Feritické korozivzdorné oceli</i>	<i>12</i>
2.5.3	<i>Austenitické korozivzdorné oceli</i>	<i>13</i>
2.5.4	<i>Austeniticko-feritické korozivzdorné oceli</i>	<i>16</i>
3	ZÁKLADY TEORIE KOROZE KOVŮ	17
3.1	KOROZE V ELEKTROLYTECH	17
3.1.1	<i>Elektrochemický článek.....</i>	<i>17</i>
3.1.2	<i>Elektrický proud a elektrodový potenciál.....</i>	<i>18</i>
3.1.3	<i>Korozní článek</i>	<i>21</i>
3.1.4	<i>Korozní diagramy.....</i>	<i>22</i>
3.1.5	<i>Úplná polarizační křivka – pasivita</i>	<i>24</i>
3.1.6	<i>Teorie pasivního stavu</i>	<i>26</i>
3.2	KOROZE KOVŮ V PLYNECH.....	26
3.2.1	<i>Tvorba oxidových vrstev.....</i>	<i>27</i>
3.2.2	<i>Vlastnosti oxidových vrstev</i>	<i>28</i>
3.2.3	<i>Charakter oxidových vrstev na železe</i>	<i>29</i>
3.3	DRUHY KOROZNÍHO NAPADENÍ	31
3.3.1	<i>Rovnoměrná koroze.....</i>	<i>32</i>
3.3.2	<i>Bodová koroze (pitting).....</i>	<i>32</i>
3.3.3	<i>Štěrbínová koroze.....</i>	<i>32</i>
3.3.4	<i>Mezikrystalová koroze.....</i>	<i>32</i>
3.3.5	<i>Koroze při namáhání.....</i>	<i>32</i>
4	POVRCHOVÉ ÚPRAVY	33
4.1	CHEMICKÉ ÚPRAVY	33
4.1.1	<i>Moření austenitických ocelí</i>	<i>33</i>
4.2	MECHANICKÉ ÚPRAVY	34
4.2.1	<i>Pískování.....</i>	<i>34</i>
4.2.2	<i>Mechanické broušení a leštění</i>	<i>34</i>
4.3	ELEKTROCHEMICKÉ ÚPRAVY.....	34
4.3.1	<i>Elektrolytické leštění</i>	<i>34</i>

4.4	TEPELNÉ ÚPRAVY	35
4.4.1	<i>Cementace</i>	35
4.4.2	<i>Nitridace</i>	35
4.5	VAKUOVÉ ÚPRAVY	35
4.5.1	<i>PVD</i>	35
4.5.2	<i>CVD</i>	36
4.5.3	<i>PA CVD (PE CVD)</i>	36
4.6	VÝSLEDKY POSLEDNÍCH VÝZKUMŮ V OBLASTI POVRCHOVÝCH ÚPRAV KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ....	36
5	CÍLE PRÁCE	38
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
7	ZÁVĚR.....	40

1 ÚVOD

S jistotou nelze říct, kdy byla poprvé pozorována koroze kovů, ale první písemné zprávy o korozních dějích nám zanechal řecký filozof Platón, který popsal rez jako sloučeninu železa. Teprve kolem roku 1412 se s rozvojem vodních staveb vynořují nové zprávy o rozrušování kovů, které vedly k uplatňování ochrany proti korozi cínováním. Další kroky k ochraně železa vedly až v 17. století, kdy se začal povrch pokrývat povlakem mědi a až v 19. století bylo poukázáno na odolnost slitin železa a chromu. Objevení nalezišť chromitu, tedy hlavního zdroje chromu, a snížení obsahu uhlíku redukcí dalo na začátku 20. století podnět k rozsáhlému metalurgickému výzkumu slitin železa s chromem. Největší rozmach vývoje a výroby korozivzdorných ocelí probíhal v letech 1925 až 1935 s postupným rozvojem až do současnosti. Korozivzdorné oceli a jejich použití jsou dnes široce probádány, přesto však ne všechny jevy a vlastnosti jsou již dokonale vysvětleny a známy [1].

Systematické rozšiřování poznatků o korozi je tedy z mnoha důvodů nezbytným předpokladem pro to, aby kovy mohly být hospodárně využívány. Základem ovšem vždy zůstávají rozsáhlé znalosti o chování materiálu v různých korozních podmínkách. Správná volba kovových materiálů snižuje škodlivý vliv koroze, a to je nutno zdůraznit právě s ohledem na stále se zhoršující dostupnost řady surovin, zvyšování jejich cen a klesající zásobu kovů v celosvětovém měřítku. Snižování spotřeby kovů u strojírenských výrobků je proto životní i ekonomickou nutností, přičemž zatím je tento požadavek jen v omezeném rozsahu řešitelný náhradou kovů jinými materiály. Z tohoto důvodu nejsou dnes žádoucí nejen předčasná znehodnocování kovových zařízení korozí, ale ani postupy, kdy se např. dlouhodobé požadavky na pevnost konstrukcí řeší při jejich dimenzování tzv. přídávky na korozi. To je v přímém rozporu se současnými snahami o snižování hmotností konstrukcí a strojů [2].

Jelikož potřeby lidstva i ve 21. století si žádají další rozvoj a nové metody ochrany nejvíce používaného konstrukčního materiálu, je pojem korozivzdorná ocel velice široký. Následující kapitoly rozdělí druhy korozivzdorných ocelí a nastíní princip korozní odolnosti. Další prostor je věnován povrchovým úpravám. Tato kapitola je ovšem také velice rozsáhlá a tak největší pozornost je věnována nejnovějším poznatkům z tohoto odvětví.

2 KOROZIVZDORNÁ OCEL A JEJÍ ROZDĚLENÍ

2.1 Výroba

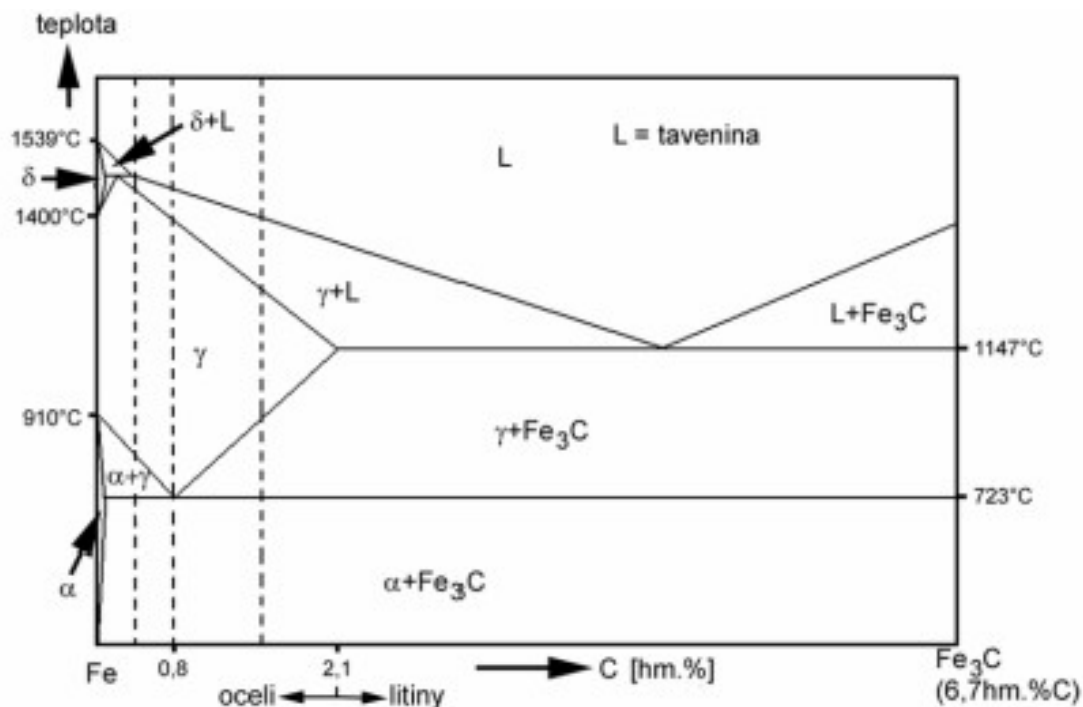
Výroba železa probíhá ve vysoké peci, kde při vysokých teplotách dochází k redukci oxidů železa v železné rudě oxidem uhelnatým a uhlíkem. Surové železo z vysoké pece má vysoký obsah uhlíku a nadměrné množství síry, fosforu, křemíku, případně manganu. Základem je aglomerační ruda přímo vykopaná z dolu, která má kovatost 50 až 68 %. Z ní je pak připravován koncentrát (65 až 75 %), který vzniká tím, že se na magnetických separátorech odseparovává z rudy kovová část. Třetí formou jsou pelety. Koncentrát projíždí spékacím pásem, kde se z něho odtaví železo.

Dalším krokem je tzv. zkujňování surového železa, což je snížení obsahu nežádoucích prvků, při kterém se surové železo mění na tvárnou a kujnou ocel. Zkujňování spočívá v reakci roztaveného surového železa s kyslíkem v tzv. kyslíkovém konvertoru nebo v elektrické obloukové peci (EOP). Procesy v konvertoru pokrývají 2/3 výroby oceli a zbývající 1/3 pak obstarávají EOP.

Po zkujnění a odsíření má roztavené železo poměrně vysoký obsah kyslíku, proto je následně nutno provést dezoxidaci.

Produktem uvedených procesů je slitina železa s uhlíkem případně s dalšími legujícími prvky definovaného složení s nízkými obsahy nečistot – ocel [3].

2.2 Diagram Fe–Fe₃C



Obrázek 1. Stavový diagram: plné čáry oddělují oblasti existence fází, přerušované čáry definují oceli s obsahem uhlíku 0,4; 0,8 a 1,5 hm. % C

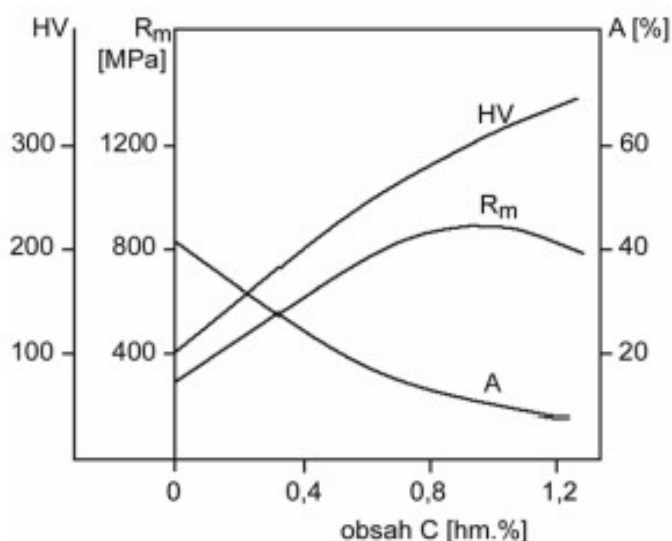
V mikrostruktuře oceli je uhlík přítomen ve formě tvrdé intermediální fáze se železem (Fe_3C) – cementit. Vzhledem k existenci karbidu ve slitinách železa s uhlíkem jsou tyto slitiny popisovány stavovým diagramem, kde plné čáry oddělují oblasti různých fází (viz obr. 1). Označení α má takzvaný α -ferit stabilní do teploty 910°C , což je tuhý roztok uhlíku v α (Fe) – struktura kubická prostorově centrovaná (bcc). V rozmezí teplot 910 až 1400°C je stabilní tuhý roztok uhlíku v γ (Fe) a s názvem austenit – struktura kubická plošně centrovaná (fcc). Při vyšších teplotách (1400 až 1539°C) pak existuje tzv. δ -ferit (bcc). Kromě jednofázových oblastí tuhých roztoků jsou na diagramu patrné rovněž oblasti společného výskytu dvou fází (např. $\alpha + \gamma$).

Důležitým bodem v diagramu je bod, jemuž odpovídá teplota 1147°C a obsah uhlíku $2,1\%$. Tento bod charakterizuje maximální rozpustnost uhlíku v austenitu. Zároveň rozděluje slitiny Fe–C na **oceli**, mající obsah uhlíku nižší než $2,1\%$, a **litiny** s vyšším obsahem uhlíku.

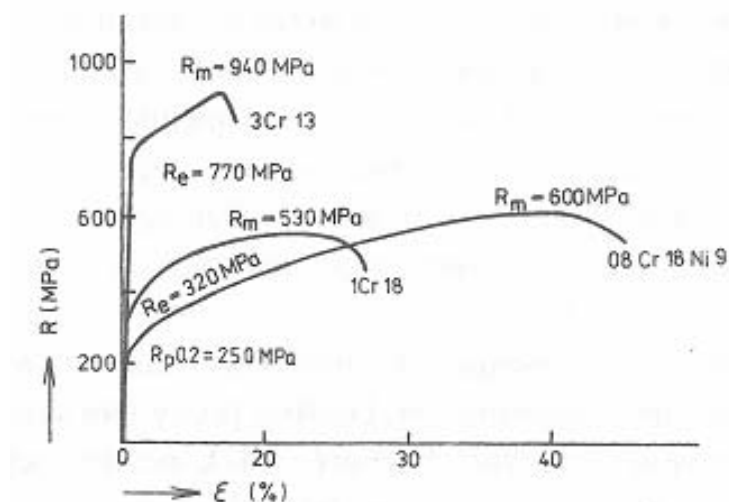
Pojem ocel můžeme definovat dvěma způsoby: je to slitina železa s uhlíkem případně s dalšími legujícími prvky, která je za vysokých teplot tvárná nebo je to slitina s obsahem uhlíku nižším než je jeho maximální rozpustnost v austenitu (tzn. s obsahem až $2,1\%$) [3].

2.3 Mechanické vlastnosti

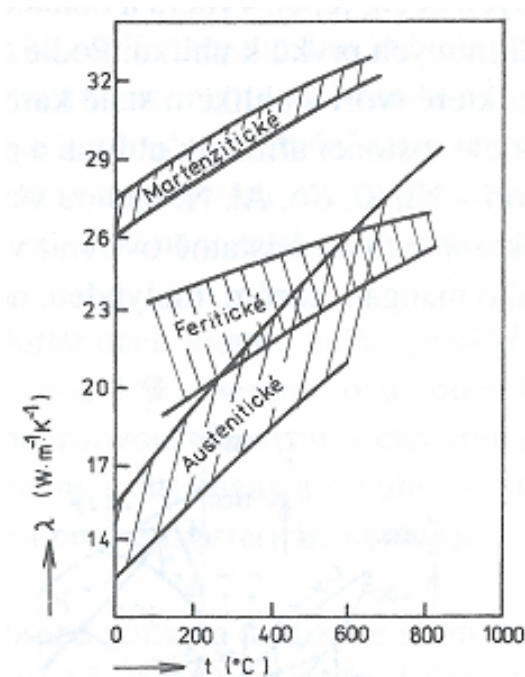
Mechanické vlastnosti uhlíkových ocelí jsou v první řadě ovlivněny obsahem samotného uhlíku. S rostoucím obsahem uhlíku roste podíl tvrdého a křehkého cementitu v mikrostruktuře, což znamená, že zároveň roste tvrdost a klesá tažnost ocelí. Mez pevnosti v tahu dosahuje určitého maxima při obsahu uhlíku cca $0,8$ až $1,1\%$ (viz obr. 2). Austenitická ocel dosahuje v porovnání s martenzitickou nižší hodnoty meze pevnosti v tahu (viz obr. 3) a tepelné vodivosti (viz obr. 4). U legovaných ocelí závisejí mechanické vlastnosti rovněž na obsazích legujících prvků. Nejvýraznější vliv mají tzv. karbidotvorné prvky, kterými jsou zejména Cr, Mo, V a W, které způsobují výrazný nárůst tvrdosti ocelí [3].



Obrázek 2. Informativní hodnoty tvrdosti (HV), tažnosti (A) a meze pevnosti v tahu (R_m) uhlíkových ocelí v závislosti na obsahu uhlíku



Obrázek 3. Příklady tahových křivek ocelí martenzitických, feritických a austenitických



Obrázek 4. Porovnání tepelné vodivosti v závislosti na teplotě

2.4 Tepelné zpracování

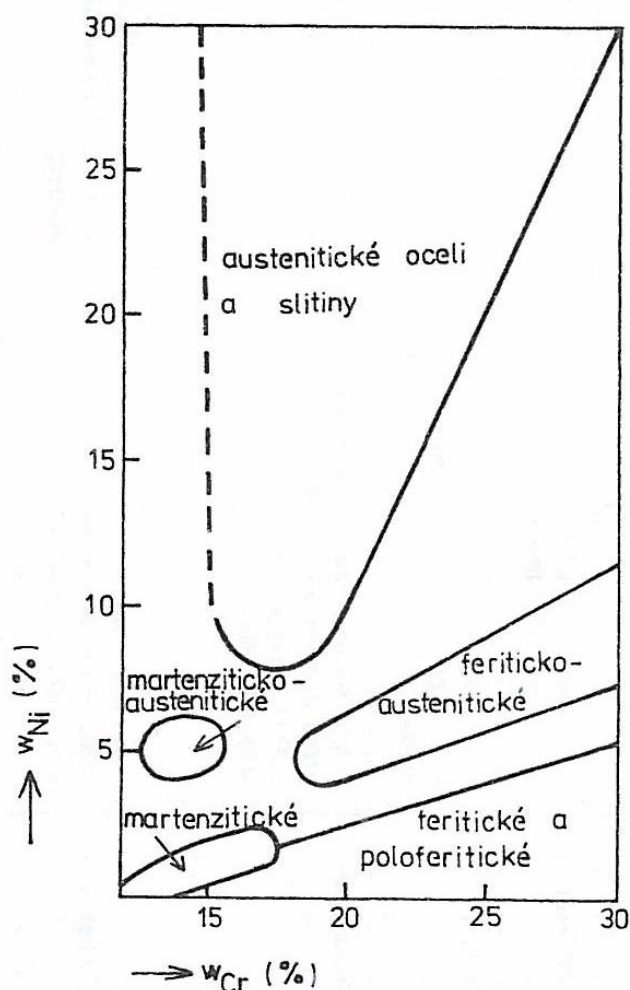
Toto zpracování slouží k získání optimálních vlastností. Kromě různých postupů žíhání se u ocelí často provádí zušlechťování (kalení a popouštění). Z řady režimů žíhání aplikovaných na oceli stojí za zmínku žíhání k odstranění vnitřního pnutí a homogenizační žíhání sloužící k odstranění lokálních rozdílů v chemickém složení. Prvním krokem zušlechťování je tzv. austenitizace, což je ohřev na teplotu, kdy je stabilní fází austenit (γ). Následuje určitá výdrž na této teplotě. Při této přeměně dochází k rozpouštění cementitu v austenitu, čímž se austenit nasycuje uhlíkem. Následuje vlastní kalení, což je rychlé ochlazení. Cementit se nestačí znovu v mikrostruktuře vyloučit. Fáze

s krystalickou strukturou vzniklá po zakalení se nazývá martenzit – přesycený tuhý roztok uhlíku v α (Fe). Dochází k distorzi kubické mřížky na tetragonální a díky napjaté struktuře jde o fázi velmi tvrdou a křehkou. Vzhledem ke křehkosti následuje po kalení vždy popouštění, což znamená ohřev na teplotu nižší, než byla teplota austenitizace, s potřebnou výdrží na této teplotě. Při něm se z martenzitu začnou vylučovat velmi jemné částice cementitu [3].

2.5 Druhy ocelí

Korozivzdorné oceli jsou všeobecně rozdělovány podle jejich chemického složení a struktury do několika základních skupin, a to na martenzitické (kalitelné), feritické a austenitické s některými přechodovými skupinami (viz obr. 5). Podle chemického složení jsou to oceli chromové, chromniklové a chrommanganové, které mohou obsahovat ještě další slitinové prvky, jako molybden, křemík, měď, titan, niob, dusík apod.

Korozivzdorné oceli jsou chromové slitiny se železem obsahující 12 až 30 % chromu, až 30 % niklu nebo do 24 % manganu při malém množství ostatních prvků. Druh oceli, respektive jeho složení neovlivňuje pouze korozní odolnost, ale také vlastnosti jako žáruvzdornost, žárovevnost, svařitelnost, obrobitelnost, houževnatost a jiné.



Obrázek 5. Vyznačení oblastí chemického složení různých typů korozivzdorných ocelí

Ačkoliv chróm, nikl, mangan a další slitinové prvky jsou u korozivzdorných ocelí zastoupeny v poměrně velkém množství, základní strukturní fází je stále tuhý roztok uhlíku v α železe, tzn. ocel. Zásadní vliv přísady chrómu záleží v posílení pasivního stavu a v potlačení austenitické fáze v soustavě železo–uhlík. Slitina s více než 18 % chrómu je při sníženém obsahu uhlíku v rovnovážném stavu zcela feritická. Sledujeme-li jednotlivé slitinové prvky ve vztahu k železu v soustavě Fe–C, můžeme je rozdělit na dvě hlavní skupiny:

- **feritotvorné** – prvky, které zvětšují oblast existence feritu (Cr, Mo, Si, Ti, Al, Nb, Be, V, W). Při jejich vyšším obsahu mohou vznikat nežádoucí intermediální fáze. Typickým příkladem je křehká fáze sigma FeCr.
- **austenitotvorné** – prvky, které rozšiřují a otevírají oblast austenitu (Ni, C, N, Mn, Cu) [1].

2.5.1 Kalitelné martenzitické korozivzdorné oceli

Kalitelné martenzitické korozivzdorné oceli jsou kaleny z teploty rozpouštěcího žhání okolo 1 000 °C, což vede k fázové přeměně z austenitické struktury (fcc) na martenzitickou strukturu (bcc). Kalitelné chromové oceli jsou magnetické a mohou být tepelně zpracovány do vysoké pevnosti v závislosti na obsahu uhlíku, chrómu (12 až 20 %) a dalších slitinových prvků. Korozní odolnost těchto ocelí je nízká v porovnání s austenitickými oceli. Velmi rozšířená je ocel obsahující 0,15 % C, 12 % Cr bez niklu (ČSN 17 021). 2 až 4 % přísady niklu dovolují zvýšit obsah chrómu až na 18 %, aniž by se ve struktuře objevil ferit, a dosáhnout tak velmi příznivého kompromisu mezi mechanickými vlastnostmi a korozní odolností.

Při určitém složení a zpracování se dostanou chromové oceli při vyšších teplotách do oblasti se smíšenou strukturou feritu a austenitu, který je schopen přeměny na martenzit. Získáme tak poloferitické oceli s vlastnostmi kalitelných i feritických ocelí. V žháném stavu má čistě feritickou strukturu s malým množstvím karbidů. Při ohřevu nad 900 °C dochází k částečné přeměně feritu na austenit a při prudkém ochlazení vzniká martenzit. To se projevuje především při svařování.

Nejvyšší korozní odolnosti kalitelných martenzitických korozivzdorných ocelí se dosáhne zakalením a popouštěním při 200 až 350 °C. Druhá oblast možných popouštění leží mezi 600 až 700 °C. Po zakalení a popouštění při vyšších teplotách korozi lépe odolávají oceli s obsahem uhlíku do 0,15 %. Kalitelné oceli legované niklem vykazují nejlepší korozní odolnost [1].

2.5.2 Feritické korozivzdorné oceli

V nízkouhlíkových slitinách je existence Fe–Cr austenitické fáze omezená cca 12 % chrómu. Od této koncentrace jsou všechny slitiny feritické v celém rozmezí teplot až do bodu tavení. Ve feritických korozivzdorných ocelích je 12 až 30 % chrómu a nízký obsah uhlíku. Vyšší obsah chrómu zvyšuje jejich korozní odolnost, která v oxidačních prostředích je vyšší než u kalitelných martenzitických ocelí a u některých typů dosahuje při legování molybdenem odolnosti austenitických ocelí. Mají bcc mřížku, jsou magnetické a dostatečně tažné. Pevnostní hodnoty lze u těchto ocelí zvýšit tvářením za studena, nikoliv však tepelným zpracováním.

Tepelné zpracování feritických ocelí spočívá v ohřevu na 750 až 900 °C s následujícím ochlazováním. Cílem je jednak potlačit vliv zpevnění za tepla i za studena, jednak získat dostatečnou odolnost oceli proti mezikrystalové korozi homogenizací obsahu chrómu na hranicích zrn. Je nutno se

vyhnout zpracování nad 900 °C, které by vedlo k zhrubnutí zrna a v případě oceli asi do 17 % chrómu k vytvrzení vlivem vzniku marenzitu.

Feritické oceli s obsahem chrómu nad 18 % jsou náchylné k vrubovému účinku a křehké při výrobě klasickými prostředky, což dosud omezuje jejich použití v oblasti žárovzdorných popř. žáropevných ocelí, i když mají vysokou korozní odolnost při teplotách do 350 °C, (jako korozivzdorné oceli), obzvláště odolnost proti praskání korozi za napětí.

Vysoká celková korozní odolnost chromových tažných feritů nesouvisí jen s jejich strukturou. Vyplývá z jejich vysokého obsahu chrómu a přilegování molybdenem. Ocel Cr26Mo vykazuje vynikající celkovou korozní odolnost v nejrůznějších prostředích. Hlavní předností této oceli je odolnost proti praskání korozi za napětí v prostředích chloridů, ve kterých austenitické chromniklové oceli vykazují velmi vážné nedostatky [1].

2.5.3 Austenitické korozivzdorné oceli

V uvedených ocelích byl chrom jediným slitinovým prvkem ve větším množství. Přísada niklu, manganu, popř. dusíku, ke slitinám železa s chromem ve vhodně vyváženém množství vytváří základ dalšího typu ocelí, zvaných austenitické, protože si udržují austenitickou strukturu za normální teploty i za velmi nízkých minusových teplot. Nepřítomnost fázových přeměn činí tyto oceli citlivými k růstu zrna za vysokých teplot, jako je tomu u feritických ocelí, bez možné regenerace tepelným zpracováním. Zhrubnutí zrna však nevede u austenitických ocelí ke zkřehnutí. Tažnost a houževnatost austenitických korozivzdorných ocelí je jejich velmi významnou vlastností.

Základní člen řady těchto ocelí dnes obsahuje 18 % chrómu a 9 % niklu při obsahu uhlíku kolem 0,08 % (ČSN 17 240), popř. mangan v rozmezí 9 až 19 %, v kombinaci s možnou přísadou dusíku (až 0,5 %) jako náhrady niklu. Oceli legované manganem a dusíkem lze použít za zvláštních podmínek (prostředí chloridů a sirných sloučenin nebo v syntéze močoviny). Za účelem získání různých vlastností se základní složení oceli upravuje co do obsahu základních a doprovodných prvků a přisazovaných slitinových prvků s cílem zvýšení:

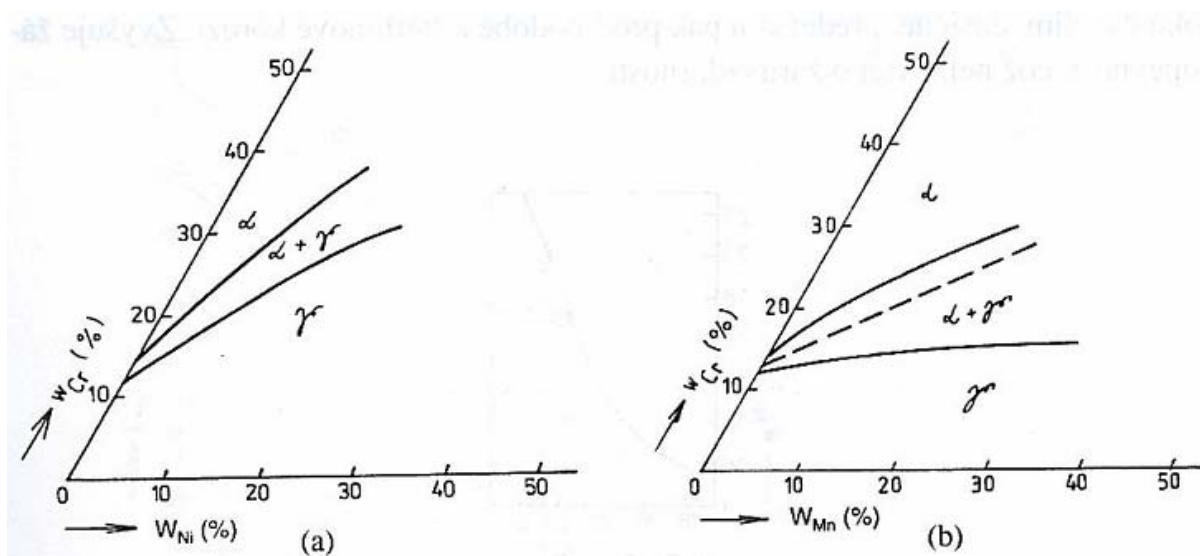
- celkové korozní odolnosti (chrom, molybden, měď, křemík, nikl),
- odolnosti proti mezikrystalové korozi (titan, niob),
- mechanických vlastností (dusík),
- obrobitelnosti (síra, selen, fosfor, olovo, měď),
- odolnosti proti praskavosti svárů (mangan),
- odolnosti proti bodové a štěrbinové korozi (molybden, křemík, dusík),
- odolnosti proti koroznímu praskání (omezení obsahu fosforu, arsenu, antimonu, popř. cínu),
- pevnosti při tečení (molybden, titan, niob, bór),
- žáruvzdornosti (chrom, hliník, křemík, nikl, vzácné zeminy).

Desítky typů austenitických korozivzdorných ocelí lze podle obsahu základních slitinových prvků rozdělit na:

- **chrómniklové** – oceli s 12 až 25 % chrómu, 8 až 38 % niklu, 0,01 až 0,15 % uhlíku, popř. legované dále dusíkem a molybdenem, mědí, křemíkem, popř. stabilizované titanem a niobem pro zvýšení mechanických vlastností a korozní odolnosti;
- **chrómmanganniklové** – oceli s 12 až 22 % chrómu, 5 až 12 % manganu, 3 až 8 % niklu, 0,02 až 0,15 % uhlíku, dále též legované dusíkem, molybdenem a mědí (popř. stabilizované titanem a niobem) s vyššími mechanickými charakteristikami a odolností proti korozi za specifických podmínek;
- **chrómmanganové** – oceli s 10 až 18 % chrómu, 14 až 25 % manganu, 0,02 až 0,08 % uhlíku, dále legované dusíkem, molybdenem, mědí, popř. stabilizované titanem a niobem.

Slitinové prvky v austenitických ocelích je třeba rozlišovat podle jejich vlivu na strukturu – austenitotvorné a feritotvorné – a na mechanické, korozní a jiné vlastnosti.

- **Mangan** – austenitotvorný prvek, asi nad 3 % přispívá k potlačení praskání svarů. Úloha manganu při vyšších obsazích v korozivzdorných ocelích je odlišná od niklu, neboť nerozšiřuje austenitickou oblast za vysokých teplot (viz obr. 6). Hranice oddělující oblast austenitu a austenitu s feritem při teplotě 1 000 °C, která leží mezi 13 až 15 % chrómu, nezávisí na obsahu manganu. Naopak zvýšení obsahu niklu dovoluje zvýšit obsah chrómu, a tak dosáhnout čistě austenitickou strukturu. Není proto možné získat čistě austenitickou chrómmanganovou ocel s obsahem chrómu vyšším než 15 %.



Obrázek 6. Průmět části diagramu Fe-Cr-Ni při teplotách nejširší oblasti austenitu kolem 1 100 °C (a) a Fe-Cr-Mn s obsahem uhlíku 0,1 hm. % při teplotě 1 000 °C (b)

- **Chrómu** – feritotvorný prvek, je základní přísadou všech korozivzdorných ocelí pro dosažení pasivovatelnosti a odolnosti proti oxidaci za vyšších teplot. Zvyšuje výrazně korozní odolnost v oxidačních prostředích.
- **Nikl** – austenitotvorný prvek, stabilizuje austenit za normální teploty, za nízkých teplot a za plastické deformace. Zvyšuje korozní odolnost v redukčních kyselinách.
- **Uhlík** – silně austenitotvorný prvek, zvyšuje pevnostní vlastnosti a stabilizuje austenit po deformaci za studena. Vyvolává však náchylnost k mezikrystalové korozi, takže je nežádoucí.

- **Dusík** – silně austenitotvorný prvek, zvyšuje také pevnostní charakteristiky, aniž snižuje odolnost k mezikrystalové korozi při jeho obsazích do 0,2 %. Stabilizuje austenit při tváření za studena. Spolu s molybdenem zvyšuje odolnost proti bodové a štěrbinové korozi.
- **Křemík** – feritotvorný prvek vyvolávající praskavost svarů a snižující odolnost ocelí. V množství 3 až 4 % odstraňuje náchylnost k mezikrystalové korozi.
- **Molybden** – feritotvorný prvek podporující tvorbu intermediálních fází, zvyšuje výrazně korozní odolnost ve všech prostředích s výjimkou vroucích roztoků kyseliny dusičné, především pak proti bodové a štěrbinové korozi. Zvyšuje žárovečnost, což nelze říci o žáruvzdornosti.
- **Měď** – slabě austenitotvorný prvek, zvyšuje odolnost v prostředí kyseliny sírové. Při obsazích 3 až 4 % zlepšuje obrobitelnost.
- **Titan, niob** – karbidotvorné prvky vázající uhlík a potlačující náchylnost k mezikrystalové korozi. Oba prvky zvyšují žárovečnost, niob vyvolává praskavost svarů.
- **Hliník** – feritotvorný prvek a vydatný dezoxidační prostředek; zvyšuje žáruvzdornost.
- **Síra, selen, fosfor, olovo** – doprovodné prvky, při zvýšených obsazích zvyšují obrobitelnost, avšak za cenu snížené korozivzdornosti.
- **Bór** – přísazovaný ve velmi malých množstvích (20 až 40 ppm) zlepšuje tvařitelnost a zvyšuje žárovečnost, avšak v koncentracích nad 40 ppm tvařitelnost zhoršuje a vyvolává praskavost svarů.

Nejčastěji přidávaným prvkem do austenitických korozivzdorných ocelí je molybden, který výrazně zvyšuje korozní odolnost v prostředí neoxidujících kyselin a solných roztoků. Molybden však rozšiřuje oblast výskytu feritu a jeho přísada do oceli vyžaduje zvýšit obsah niklu nebo jiného austenitotvorného prvku, má-li být zachována čistě austenitická struktura.

Stále trávající snaha po zvýšení pevnostních vlastností austenitických ocelí je do jisté míry řešena zavedením dusíku do oceli tak, že se při tavení používá dusíkatého ferochromu. Do oceli 03Cr18Ni10 tak můžeme vpravit 0,20 až 0,25 % dusíku, aniž by odlitky měly abnormální pórovitost. Obvykle přidávána množství dusíku se pohybují mezi 0,10 až 0,20 % a zvyšují výrazně hodnoty meze kluzu u ocelí s nízkým obsahem uhlíku. Plastické vlastnosti – tažnost, zúžení, vrubová houževnatost – zůstávají přibližně na stejné úrovni jako u ocelí bez zvýšeného obsahu dusíku. Zvýšení obsahu dusíku v nízkouhlíkových austenitických ocelích nemění korozní odolnost v prostředích, v nichž se s výhodou používají, a ani odolnost proti mezikrystalové korozi není nijak oslabena. Pouze u ocelí s velmi sníženým obsahem uhlíku (pod 0,01 %) se vliv dusíku na náchylnost k mezikrystalové korozi projeví při zvýšeném obsahu dusíku. Vzhledem k tomu, že dusík stabilizuje austenit i po značném zpevnění deformací, lze získat tažením nebo válcováním za studena nemagnetickou ocel s hodnotami meze pevnosti 1 500 až 2 000 MPa, aniž by zkřehla následkem martenzitické přeměny. Zvýšení meze kluzu je plynule závislé na obsahu dusíku. Do chromniklové oceli nelze však vpravit více než 0,20 až 0,25 % dusíku, mají-li být odlitky bez vad.

Účelem základního tepelného zpracování austenitických korozivzdorných ocelí je získat homogenní tuhý roztok a optimální korozní odolnost rozpuštěním karbidů, popř. dalších fází, v austenitu; potlačit zpevnění vyvolané tvářením za tepla nebo za studena; vyvážit co největší

množství uhlíku (popř. dusíku) na stálé karbidy (popř. nitridy) za účelem omezit dlouhodobý tepelný vliv na stabilitu struktury a korozní odolnost.

Tepelné zpracování spočívá v ohřevu na 950 až 1 150 °C podle druhu oceli, s následujícím rychlým ochlazením, kterým se vyhneme vylučování karbidů; nazývá se rozpouštěcí žíhání. U ocelí legovaných titanem nebo niobem, ocelí tzv. stabilizovaných, se doplňuje rozpouštěcí žíhání podle potřeby ještě stabilizačním žíháním při 850 až 950 °C po dobu 2 až 4 hodin, popř. zvláštními způsoby tepelného zpracování při snížených teplotách, s cílem dosáhnout optimální korozní odolnosti při zvýšených pevnostních charakteristikách. Tato zpracování mohou být uplatněna i u ocelí se sníženým obsahem uhlíku určených pro použití za zvýšených teplot.

Základní fyzikální vlastnosti austenitických korozivzdorných ocelí odvozených a blízkých typu oceli s 18 % chrómu a 9 % niklu se týkají hustoty, tepelné vodivosti, měrného tepla, teplotní roztažnosti, elektrického odporu a termoelektrických vlastností. Zdůraznit je třeba pokles bodu tání za přítomnosti niklu v oceli a jejich nízkou tepelnou vodivost, měrné teplo a podstatně vyšší součinitel teplotní roztažnosti v porovnání s kalitelnými a feritickými korozivzdornými ocelmi. Austenitické oceli po rozpouštěcím žíhání jsou nemagnetické [1].

2.5.4 Austeniticko-feritické korozivzdorné oceli

Austeniticko-feritické oceli jsou odvozeny od klasických austenitických ocelí zvýšením obsahu chrómu a snížením obsahu niklu; nové rovnovážné složení tak vede k přítomnosti určitého podílu feritu ve struktuře. Tato skupina ocelí má tři významné výhody: lepší mechanické vlastnosti než u austenitických ocelí, pozoruhodná odolnost proti mezikrystalové korozi a proti koroznímu praskání, lité součásti ocelí jsou bez trhlin.

Podíl feritu v dané oceli se mění v závislosti na tepelném zpracování. Obecně lze říci, že tyto oceli musí být zpracovány při teplotách nad 1 000 °C, obvykle mezi 1 050 až 1 150 °C. Významné je, že po svařování není nutné provádět nové tepelné zpracování, což představuje jednu z velkých předností těchto ocelí [1].

3 ZÁKLADY TEORIE KOROZE KOVŮ

Koroze je proces zhoršování vlastností konstrukčního materiálu vyvolaný působením vnějších vlivů. Definice koroze je tak široká, že všechny tyto jevy není možno vystihnout jednotnou teorií. Korozi kovů je možno rozdělit do tří hlavních skupin:

Korozní pochody vyvolané roztoky elektrolytů (obvykle vodnými roztoky, ačkoliv může jít i o jiné roztoky, kde rozpuštěná látka je ionizovaná). Podstatou je zde elektrochemická oxidace kovu, která musí být doprovázena ekvivalentní redukcí jiných složek systému. Teorie těchto pochodů je nejlépe rozpracována a opírá se o termodynamiku a kinetiku elektrochemických reakcí.

Koroze kovů plyny, a to obvykle za zvýšené teploty. Typickými příklady jsou oxidace kovů kyslíkem, černání stříbra působením sirovodíku atd. Teorie těchto pochodů používá podobných představ jako v předcházejícím případě, je však komplikovaná tím, že je nutno vzít v úvahu i defekty krystalové mřížky (vodíková koroze).

Koroze způsobena fyzikálním rozpouštěním železa (např. roztaveným hliníkem). Na rozdíl od předcházejících druhů nejde o oxidaci. Zde neexistuje dosud jednotná teorie. Tendenci ke korozi by ovšem bylo možno vyjádřit pomocí termodynamických pojmů, ale potřebná data nejsou zpravidla k dispozici.

Z rámce elektrochemické teorie se rovněž vymykají některé pochody zhoršování vlastností kovů, které nelze dobře zařadit do předcházejících skupin, jako křehnutí oceli působením vodíku (zvláště za vyšších teplot a tlaků) [5].

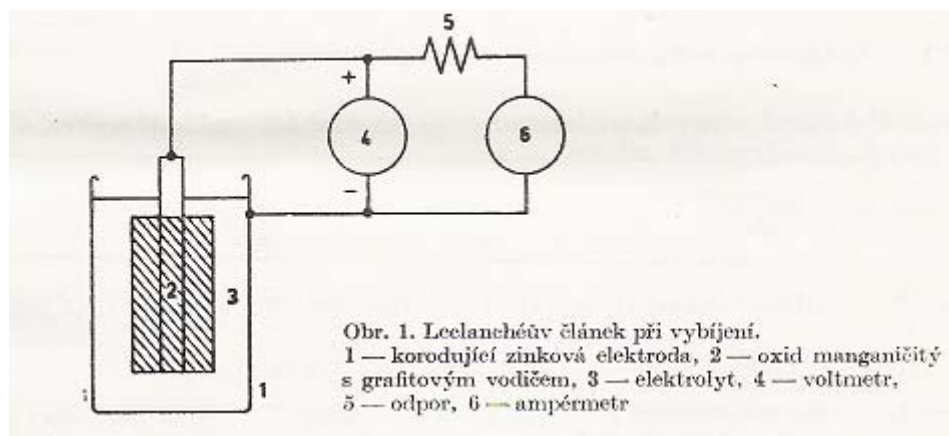
3.1 Koroze v elektrolytech

3.1.1 Elektrochemický článěk

Elektrochemická povaha reakcí při korozi kovů ve vodných roztocích elektrolytů byla zřejmá již před 170 lety. De la Rive vyslovil svou teorii korozních **mikročlánků** v souvislosti s tehdejšími zkoumáním galvanických článků jako zdrojů elektrického proudu. S rozvojem teoretické elektrochemie byly tyto představy upřesněny, ale v podstatě zůstávají v platnosti.

Pro názornou představu lze použít analogie korozního článku s činností Leclanchéova elektrolytického článku při vybíjení (viz obr. 7). V tomto článku dochází k elektrochemické oxidaci – korozi kovového zinku při redukcí MnO_2 jako oxidačního činidla. Korodující kov Me představuje anodu, na níž probíhá anodická reakce a která vysílá do roztoku kladně nabitě kationty Me^{z+} podle zjednodušené reakce:





Obrázek 7. Leclanchéův článek při vybíjení

V anodě se touto reakcí hromadí elektrony, jež nemohou samy vstoupit do elektrolytu a anodě udělají zápornější potenciál – **polarizují ji**. Kovovým spojením tyto elektrony proudí ke katodě, kde způsobují redukci oxidačního činidla neboli **depolarizátoru**. Tato reakce se proto nazývá depolarizace. Obě reakce jsou na sebe vázány tím, že množství produkovaných a spotřebovaných elektronů musí být stejné. Elektrický okruh je uzavřen jednak kovovým vodičem, kterým prochází elektrický proud, jednak elektrolytem, jímž jsou přiváděny ionty s elektrickým nábojem. Popsanému článu velmi blíže odpovídá činnost korozního **makročlánku**, který se může vytvořit spojením součástí ze dvou odlišných kovů v elektrolytu obsahujícím polarizátor.

Podle teorie elektrodového potenciálu není však nutné, aby anodická a katodická reakce probíhaly na oddělené anodě a katodě. Pokud je povrch kovu zcela homogenní, anodická i katodická reakce probíhají současně na tomtéž povrchu kovu a funkce anody a katody splyne. Obě tyto dílčí reakce probíhají při společném stejném potenciálu kovové elektrody, jenž se pak označuje jako smíšený korozní potenciál. Opět jsou vázány podmínkou produkce a spotřeby téhož množství elektrického náboje. Ve skutečných podmínkách ovšem povrch technických kovů není nikdy zcela homogenní, a proto dílčí anodická a katodická reakce probíhají alespoň s částečnou lokalizací přednostně na určitých místech povrchu [2].

3.1.2 Elektrický proud a elektrodový potenciál

V teoretických úvahách odpovídá elektrický proud ve smyslu Faradayova zákona rychlosti reakce:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{M \cdot I}{z \cdot F}, \quad (2)$$

kde $\frac{m}{\tau}$ je **rychlost reakce**, tj. materiálový efekt zkorodovaného kovu m za čas τ , $[\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}]$,

I proud $[\text{A}]$

M molární hmotnost atomu kovu $[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$

z počet elementárních nábojů nesených ionty kovu,

F Faradayova konstanta, $96\,494\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Protože proud vztažený na jednotku plochy povrchu kovu je **proudová hustota** $J [\text{A}\cdot\text{m}^{-2}]$, celková rychlost reakce je pak přímo úměrná procházejícímu proudu (proudové hustotě).

Základní příčinou koroze kovů je termodynamická nestabilita kovu v korozním prostředí. Ponoří-li se kov do vodného prostředí, stává se elektrodou. **Potenciál** $E [\text{V}]$ této kovové elektrody má charakter termodynamické veličiny a je závislý na změně Gibbsovy energie $\Delta G [\text{J}]$ při průběhu elektrodové reakce:

$$-\Delta G = z \cdot F \cdot E. \quad (3)$$

Pro každou rovnováhu elektrochemické reakce existuje její **rovnovážný potenciál** $E_r [\text{V}]$. Je-li hodnota potenciálu E rovna hodnotě potenciálu rovnovážného E_r , je reakce v rovnováze a probíhá oběma směry shodnou rychlostí. Rovnovážný potenciál kovu závisí na jeho elektrochemické (termodynamické) ušlechtilosti, vyjádřené standardním potenciálem E^0 a na aktivitě (koncentraci) iontů kovu přítomných v roztoku podle Nernstova vztahu:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,303 \cdot z \cdot F} \cdot \log a_{Me}^{z+}. \quad (4)$$

Rovnovážný potenciál oxidačně – redukční reakce je vyjádřen Nernstovým – Petersovým vztahem:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,303 \cdot z \cdot F} \cdot \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (5)$$

kde R je molární plynová konstanta, $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,

T teplota $[\text{K}]$,

a aktivita iontů v roztoku $[\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$.

Je-li potenciál elektrody E rozdílný od hodnoty rovnovážného potenciálu E_r , pak jejich rozdíl

$$E - E_r = \eta, \quad (6)$$

kde η je **přepětí** $[\text{V}]$ určující směr reakce následovně:

je-li $\eta > 0 \rightarrow$ reakce probíhá ve směru oxidace,

$\eta < 0 \rightarrow$ reakce probíhá ve směru redukce.

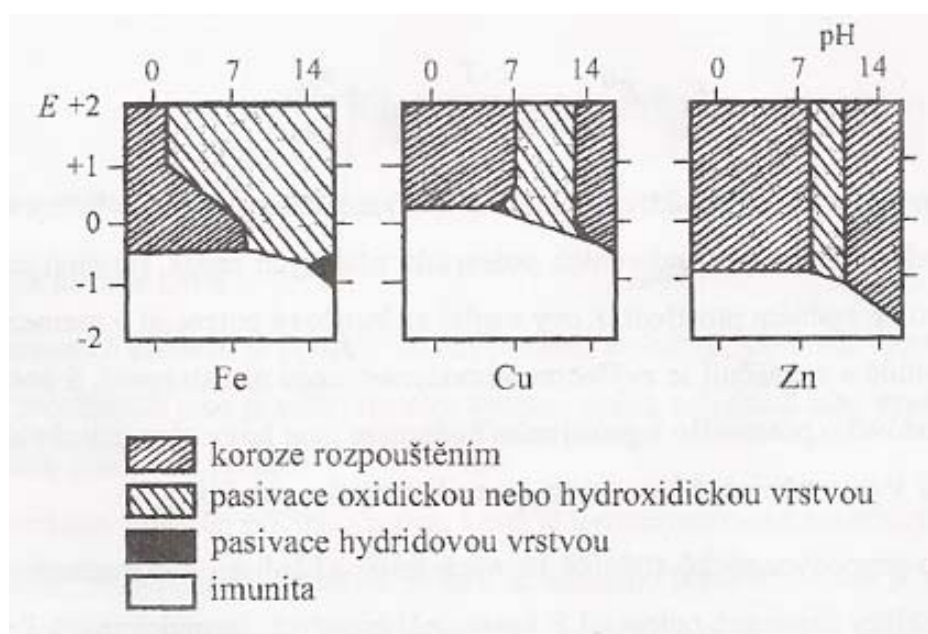
Potenciálový rozdíl, vyjádřený hodnotou přepětí, současně charakterizuje hnací sílu příslušné korozní reakce. Obecně lze podmínky korozního procesu vyjádřit pomocí rovnice:

$$\text{rychlost koroze} = \frac{\text{hnací síla procesu}}{\text{zpomalování procesu}}.$$

Ponoří-li se dva termodynamicky rozdílné kovy do vodního prostředí, dochází u obou nezávisle ke koroznímu procesu za tvorby korozních produktů. V tabulce jsou uvedeny hodnoty standardních

potenciálů některých redoxních systémů teoreticky možných při korozi kovů ve vodném prostředí (viz tab. 1). Kovy mající elektrodový potenciál v rozmezí od -3,0 V do -0,4 V, jsou neušlechtilé a vyznačují se zvýšenou termodynamickou nestabilitou. S postupným vzrůstem hodnoty elektrodového potenciálu k pozitivním hodnotám jsou kovy více ušlechtilé a při hodnotách větších jak +1,5 V jsou příslušné kovy zcela termodynamicky stabilní.

Další informace o termodynamické stabilitě různých kovů z hlediska elektrochemické koroze lze získat na základě analýzy diagramů potenciál E kovů– pH prostředí, formulovaných Pourbaixem [17] (viz obr. 8). Diagramy se skládají z ohraničených oblastí, odpovídajících stavu termodynamické rovnováhy a to v oblastech **aktivního rozpouštění** kovu (koroze), dále **pasivity** (kov je termodynamicky nestabilní, ale díky tvorbě nerozpustných produktů reakce je jejich vlivem v řadě prostředí korozní proces prakticky zastaven) a oblastí **imunity** (kde je průběh korozního procesu termodynamicky nemožný).



Obrázek 8. Diagramy potenciál E – pH pro vybrané systémy voda – technicky významné kovy

Je zřejmé, že vlivem sklonu některých kovů přecházet do pasivního stavu je sice jejich koroze teoreticky možná, ale přesto neodpovídá zařazení podle elektrochemické ušlechtilosti. Proto údaje o termodynamické stabilitě kovu jsou významné především v těch případech, kdy je znám stupeň náklonnosti kovu se v korozním prostředí pasivovat – stát se v korozním prostředí stabilním. To je jedna z klíčových charakteristik složitosti a mnohotvárnosti korozních procesů. Materiálová rozmanitost a široké spektrum korozních prostředí vytváří korozní systémy, u kterých tato předpověď je obtížná a v některých případech je nezbytné korozní chování kovu v těchto systémech posuzovat pouze experimentálně [4].

Tabulka 1. Standardní potenciály vybraných redoxních systémů

Kov	Elektrodová reakce	E^0 [V]
Mg	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 e^-$	-2,37
Al	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 e^-$	-1,66
Ti	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 3 e^-$	-1,21
V	$\text{V} \rightarrow \text{V}^{2+} + 2 e^-$	-1,18
Zn	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$	-0,76
Cr	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 e^-$	-0,74
Fe	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$	-0,44
Ni	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 e^-$	-0,25
Mo	$\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3 e^-$	-0,2
Fe	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 e^-$	-0,04
Cu	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$	0,34
Cu	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$	0,52
Ag	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$	0,8
Pt	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{3+} + 3 e^-$	1,19
Au	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + e^-$	1,69

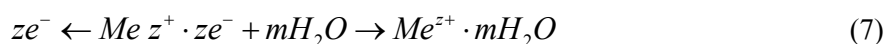
3.1.3 Korozní článek

Korozní článek, vznikající kontaktem dvou různých kovů (makročlánek) nebo strukturních složek jednoho materiálu (mikročlánek), se projevuje nepříznivě buď celkovým zvýšením korozní rychlosti, nebo jejím soustředěním do anodických míst.

Při spojení ušlechtilějšího a méně ušlechtilějšího kovu (měď, železo) se anodická reakce soustředí na méně ušlechtilý kov, zatímco katodická reakce probíhá na obou. Je-li anoda relativně malá proti katodě, bude korodovat podstatně intenzivněji než bez spojení. To může nastat při ochraně méně ušlechtilého základního kovu (oceli) povlakem kovu ušlechtilějšího (nikl, měď apod.) v místě porušení povlaku pórem. Základní kov na dně póru vytváří malou anodu a okolní povlak velkou katodu. Podobné poměry vznikají též při bodové korozi a dalších typech lokální koroze pasivních kovů. Jako katoda pracuje celý povrch pasivního kovu, zatímco anodická reakce se soustřeďuje do malé plochy aktivního důlku, štěrbinu nebo dna trhliny. Při činnosti korozního článku přispívá její intenzitě a dosahu (vzdálenosti) dobrá vodivost korozního prostředí. Proto i neagresivní elektrolyty v roztoku podporují činnost korozních článků zvýšením vodivosti prostředí [2].

Elektrochemická koroze kovů je proces, skládajícího se zjednodušeně ze dvou základních elektrodových dějů:

- **anodického děje** – tvorby hydratovaných iontů kovu v elektrolytu a volných elektronů na anodických místech podle schématu:



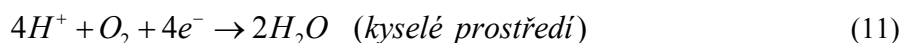
- **katodického děje** – asimilace elektronů ionty nebo molekulami roztoku (depolarizátory D), které se redukují na katodických místech dle reakce [4]:



Při korozních procesech jsou nejčastějšími depolarizátory vzdušný kyslík nebo vodíkové ionty – protony. Hovoří se proto o kyslíkové či vodíkové depolarizaci [2]. Jmenovitě v případě koroze železa ve vodném prostředí dochází na anodických místech k přechodu kovového železa na železnaté ionty za současné ztráty dvou elektronů. Pokud koroze probíhá v kyselém roztoku, je průběh koroze charakterizován na anodě aktivním rozpouštěním železa za současného přechodu vodíkových kationů po asimilaci elektronů na vodík. Koroze probíhá s tzv. **vodíkovou depolarizací**:



V neutrálním prostředí dochází po přechodu železa na železnaté ionty k jejich další reakci s hydroxylovými ionty na hydroxid železnatý a následnou reakci s kyslíkem rozpuštěným ve vodě na korozní zplodiny. Katodickou reakcí je v tomto prostředí asimilace čtyř uvolněných elektronů, kdy reakcí kyslíku a vody vznikají podle podmínek např. hydroxylové ionty (tzv. **kyslíková depolarizace**) [4]:



3.1.4 Korozní diagramy

Jak již bylo uvedeno, přepětí η charakterizuje hnací sílu korozního procesu, ale současně s jeho vzrůstem se urychluje i elektrodová reakce v příslušném směru, a to podle exponenciálních funkcí:

Anodický děj:

$$J_A = J_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{2,3 \cdot R \cdot T}\right) \quad (13)$$

Katodický děj:

$$J_K = -J_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{2,3 \cdot R \cdot T}\right), \quad (14)$$

kde J_A, J_K jsou anodická, resp. katodická, proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$],

J_0 výměnná proudová hustota, charakterizující rychlost dílčího děje,

α koeficient přenosu náboje,

η přepětí [V],

z počet elementárních nábojů nesených ionty kovu,

F Faradayova konstanta,

T teplota [K],

R je molární plynová konstanta.

Oba hlavní dílčí děje korozního procesu – anodický a katodický probíhají rychlostí podle výše uvedených rovnic, musí však přitom být splněna podmínka elektroneutality tím, že součet dílčích proudových hustot je roven nule:

$$J_A + J_K = 0 \quad (15)$$

Přitom potenciál E se samovolně posune na hodnotu, aby se obě rychlosti dílčích dějů vyrovnaly – ustaví se smíšený, tzv. **korozní potenciál** E_{kor} .

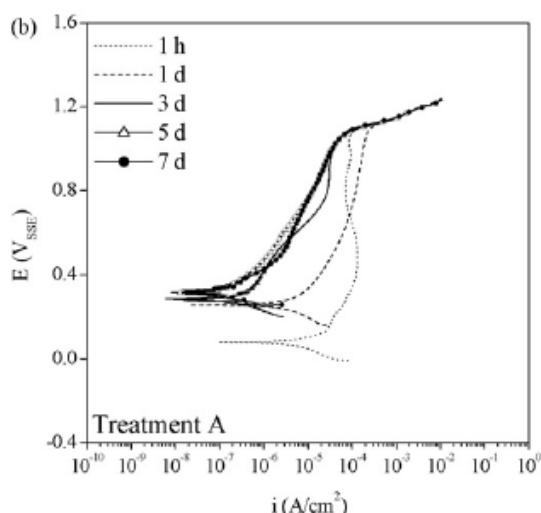
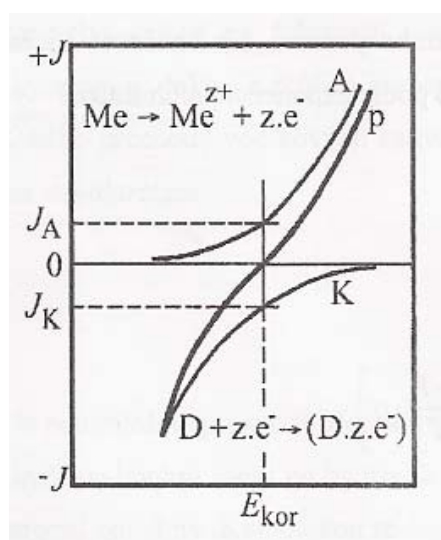
Vyjádřením potenciálu E ve formě přepětí η s použitím rovnic anodického děje a katodického děje se získá Butlerova–Volmerova rovnice, popisující rychlost elektrodové reakce vyjádřenou proudovou hustotou J v závislosti na hodnotě potenciálu E :

$$J = J_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{2,3 \cdot R \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{2,3 \cdot R \cdot T}\right) \right] \quad (16)$$

Grafickým vyjádřením vzájemných vztahů mezi potenciálem elektrody a rychlostí koroze vyjádřené proudovou hustotou je **polarizační křivka**. Na obr. 9a je znázorněno obecné vyjádření průběhu anodického dílčího děje – ionizace kovu (koroze) – křivka A a katodického dílčího děje – redukce depolarizátoru D – křivka K. Výsledná polarizační křivka p je v souladu s Butlerovou–Volmerovou rovnicí charakterizována vždy pro každou hodnotu potenciálu E určitou hodnotou proudové hustoty J . Korozní potenciál E_{kor} systému se ustaví na hodnotě, při které platí

$$J_A = -J_K = J_{kor} \quad (17)$$

tj. na hodnotě **korozní proudové hustoty** J_{kor} .



Obrázek 9a, b. Korozní diagramy

V grafickém vyjádření závislosti $E = f(J_{kor})$, označovaném velmi často jako **korozní diagram** (viz obr. 9b), je potenciál mírou hnací síly a korozní proudová hustota mírou rychlosti korozního procesu [18].

Z uvedeného popisu základů teorie elektrochemické koroze kovů vyplývá i definice: **Elektrochemická koroze kovů** je samovolný proces vzájemné interakce kovu s elektrolyticky vodivým prostředím, při kterém ionizace atomu kovu (oxidace) a redukce oxidační složky korozního prostředí (depolarizátoru) probíhají současně a jejich rychlosti závisejí na hodnotě elektrodového potenciálu korodujícího kovu [4].

3.1.5 Úplná polarizační křivka – pasivita

Na obr. 9 byly znázorněny poměry odpovídající korozi kovu pouze v aktivním stavu, kdy jako korozní produkt vznikají jednoduché nebo komplexní ionty kovu rozpuštěné v korozním prostředí. V závislosti na složení kovu, prostředí a na potenciálu mohou však vznikat též tuhé korozní produkty, které podle své povahy mohou intenzivně potlačovat průběh dílčí anodické reakce kovu, a tím učinit povrch tohoto kovu pasivním proti další korozi – převést jej do pasivního stavu [2].

Pasivita je jev, při kterém dochází k výraznému zpomalování anodického děje (koroze) u daného kovu, a to za podmínek, kdy podle hodnoty termodynamické ušlechtilosti by kov měl být v korozně aktivním stavu. V závislosti na podmínkách procesu (teplota, typ korozního prostředí, přítomnost iontů vyvolávajících pasivní stav kovu nebo naopak porušujících pasivitu aj.) se postavení kovů v řadě podle zvyšování jejich pasivního stavu může významně odlišovat od postavení v řadě elektrochemické (termodynamické) ušlechtilosti [4].

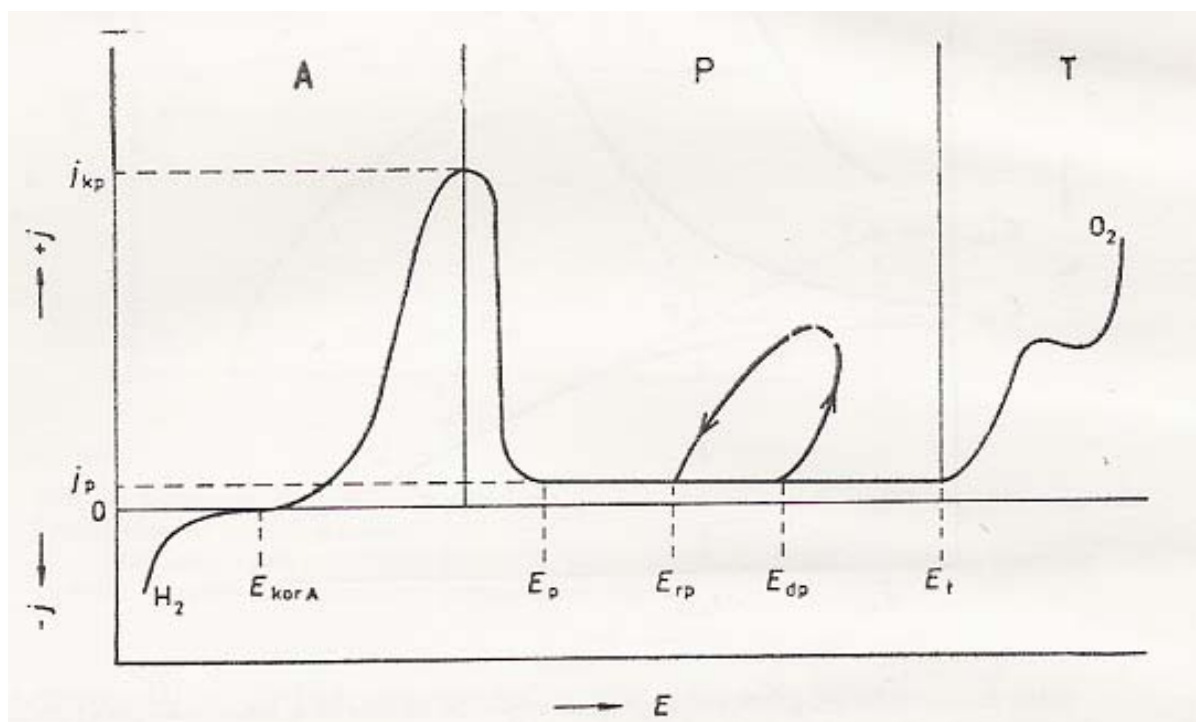
Na obr. 10 je schématická polarizační křivka korozivzdorné oceli typu Cr18Ni9 ve zředěné kyselině sírové. V potenciálové oblasti A polarizační křivky se kov vyskytuje v aktivním stavu, tj. bez přítomnosti tuhých korozních produktů; $E_{kor A}$ odpovídá příslušnému koroznímu potenciálu. Při potenciálech zápornějších než $E_{kor A}$ se dále zpomaluje dílčí anodická reakce a kov přechází do imunního stavu, do potenciálové oblasti katodické ochrany. Má-li se využít odolnosti kovu v imunním stavu, je třeba zamezit posun jeho potenciálu ke kladnějším hodnotám, zejména odstraněním všech oxidujících složek prostředí, popř. účinkem vnějšího proudu posunout jeho potenciál do oblasti katodické ochrany.

V této oblasti se naopak urychluje dílčí katodická reakce – vylučování vodíku redukcí vodíkových iontů nebo vody. Poloha katodické části křivky tedy informuje o přepětí reakce vylučování vodíku. Vyšší přepětí této reakce je při korozi v aktivním stavu výhodné. Přepětí vodíku je závažné též z hlediska volby ochranného potenciálu při katodické ochraně, kdy se snažíme vyhnout nadbytečné spotřebě proudu pro vylučování vodíku.

Úsek polarizační křivky směrem pozitivním od $E_{kor A}$ odpovídá přepětí anodické reakce v aktivním stavu. Čím je u daného materiálu toto přepětí větší (křivka posunuta k pozitivnějším hodnotám E), tím lepší má kov odolnost v aktivním stavu. U slitin mají příznivý vliv přísady elektrochemicky ušlechtilějších kovů; u korozivzdorných ocelí nikl, molybden a měď. Při proudovém maximu na rozhraní aktivního A a pasivního P stavu se již vytvářejí podmínky pro vznik tuhých korozních produktů a pasivních vrstev. Při pasivačním potenciálu E_p je dosaženo plné pasivity a u kovů typicky pasivních přitom klesá korozní rychlost k velmi nízkým hodnotám, jež odpovídají prakticky úplné odolnosti kovu. Přesto se udržuje určitá malá korozní rychlost J_p , která nezávisí na

potenciálu výše uvedenou exponenciální funkcí, ale v jednodušších případech má v pasivní oblasti konstantní hodnotu.

K přechodu do pasivního stavu je třeba překonat kritickou pasivační proudovou hustotu J_{kp} . Čím je její hodnota menší, tím snáze přechází kov do pasivního stavu. U slitin se tato hodnota snižuje přísadou dobře pasivovatelných kovů; u korozivzdorných ocelí je to především chróm v obsahu nad 12 % hmotnostních, dále též molybden a nikl.



Obrázek 10. Potenciokinetická polarizační křivka kovu. A – oblast aktivity, P – oblast pasivity, T – oblast transpasivity, H_2 – větev odpovídající vylučování vodíku, O_2 – větev odpovídající vylučování kyslíku; význam ostatních znaků uveden v textu

Podmínkou samovolné pasivace účinkem oxidačních vlastností roztoku je, aby při pasivačním potenciálu E_p mohl být v daném prostředí dílčí katodický proud J_K větší než J_{kp} . Z tohoto důvodu je pro pasivovatelnost kovu příznivá též zápornější hodnota jeho pasivačního potenciálu. U kovů, jako je hliník, titan, zirkonium a též oceli s obsahem chrómu přes 25 % hmotnostních, leží E_p záporněji než při reakce vylučování vodíku, takže se mohou samovolně pasivovat i na úkor redukce samotné vody. Pasivaci pak usnadňuje legování těmito kovy, které urychlují redukci snížením přepětí (platina a palladium do titanu nebo do FeCr25).

Má-li se využít odolnosti kovu v pasivní oblasti, je třeba udržet jeho potenciál mezi E_p a E_t . Toho se dosahuje často samovolně přítomností vhodného oxidačního činidla (např. vzdušného kyslíku) v korozním prostředí. Je třeba zabránit posunu potenciálu zejména do zápornějších hodnot a přechodu do aktivního stavu, k němuž může dojít např. kontaktem s kovem korodujícím při zápornějších potenciálech.

Korozní proudová hustota J_p se zvětšuje a stabilita pasivního stavu je porušována extrémními hodnotami pH, vysokou teplotou a také přítomností iontů halogenů, zejména chloridů.

U koroziivzdorných ocelí se v oblasti pasivity za přítomnosti Cl^- začnou při překročení depasivačního potenciálu E_{dp} navíc tvořit důlky (bodová koroze, pitting). Vzniku bodové koroze proto přispívá přítomnost chloridů a současně oxidačních činidel. K zastavení růstu důlků dojde naopak poklesem potenciálu na hodnotu repasivačního potenciálu E_{rp} . Ocel je proto odolná proti bodové korozi za daných podmínek teprve při potenciálech zápornějších než E_{rp} . Kovové materiály, u nichž E_{dp} a E_{rp} leží pozitivněji, vykazují lepší či úplnou odolnost proti bodové korozi.

Využitelnou oblastí pasivity se z korozního hlediska vyznačují jen některé kovy, jako je chrom a jeho slitiny, hliník, titan, zirkonium, hořčík. Jiné kovy jsou pasivní jen v omezené oblasti pH (jako nelegované železo, nikl, cín, zinek). Pasivní vrstvy u těchto kovů mají vesměs oxidický charakter. V jiných případech vznikají též solné vrstvy; např. na olovu v kyselině sírové a na ocelích v koncentrované kyselině sírové vznikají vrstvy špatně rozpustných síranů. Odolnost kovu v pasivním stavu pak v podstatě závisí na rychlosti rozrušování pasivní vrstvy v daném prostředí a podmínkách.

Při dalším růstu potenciálu a překročení transpasivačního potenciálu E_t dochází u slitin s obsahem chromu nebo molybdenu ke korozi v transpasivním stavu T, kde vznikají šestimocné sloučeniny těchto kovů, opět dobře rozpustné ve vodě. Ještě výše se na pasivních kovech vylučuje kyslík [2].

3.1.6 Teorie pasivního stavu

Nejvíce teoreticky podložená a současně odpovídající i vyskytující se projevům pasivity kovů je **teorie pasivity adsorpčně-bariérová**. Ta vychází z důkazů experimentálních prací, že podstatné zpomalení anodického děje rozpouštění kovu v řadě případů vzniká už při adsorpci méně než jedné vrstvy atomů kyslíku na povrchu kovu.

Vysvětluje se to tím, že dochází k blokování aktivních center povrchu. Ovšem v řadě případů bylo prokázáno, že pasivita je způsobena tvorbou ne pouze adsorbovaných filmů kyslíku, ale i vrstev oxidů, případně jiných chemických sloučenin, jejichž tloušťka se pohybuje v rozmezí od 1 nm do 10 nm. Zvláštností těchto vrstev je, že mají amorfní nebo ne zcela jednoznačně krystalický charakter a množství kyslíku v těchto vrstvách neodpovídá stechiometrii stavby oxidu, což jim dává polovodičové vlastnosti. Mnohé případy pasivity železa, chromu, niklu, koroziivzdorných ocelí, titanu a jeho slitin vznikají právě působením takových tzv. bariérově-pasivačních vrstev [4].

3.2 Koroze kovů v plynech

Nejvíce rozšířená a technicky významná je chemická koroze kovů v plynech za vyšších teplot. K ní dochází nejen v prostředích obsahujících kyslík, vzduch, oxidy uhlíku, síry, ale i účinkem jiných plynů (halogeny, dusík apod.) [4].

Koroze kovů reakcí s plyny je velmi častá. Byla známa a studována již dlouho, ale teprve nedávno se zjistilo, že její podstata je rovněž elektrochemická jako je koroze kovů v prostředí elektrolytů. Podstatným rozdílem je tu ovšem to, že zde úlohu kapalného elektrolytu přebírá sám korozní produkt. Mechanismus tohoto typu koroze je komplikovanější než je tomu u běžné elektrochemické koroze, a proto je nutno omezit se jen na výklad základních principů [5].

Prvky nebo sloučeniny reagují vzájemně tím snadněji a poskytují tím stálejší reakční zplodiny, čím více tepla se při jejich reakci uvolní (tzv. exotermní reakce). Stabilita sloučenin je tedy tím vyšší, čím méně obsahují energie. Pokud se pro vznik a průběh některé reakce musí dodat energie, vzniká

sloučenina se značným obsahem energie – jde o reakce endotermické a vzniklé sloučeniny nejsou příliš stálé. Podle toho i výsledné sloučeniny korozních chemických reakcí, korozní produkty, které jsou stálejší než výchozí složky reakce, vznikají převážně při exotermických reakcích.

Chemické reakce probíhají pouze tehdy, jestliže systém spěje k rovnovážnému stavu. Pro potřeby vysokoteplotní oxidace je možno použít jako kritéria spontánnosti volnou entalpii [2]:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS, \quad (18)$$

kde G je volná entalpie,

H entalpie,

T termodynamická teplota,

S entropie.

3.2.1 Tvorba oxidových vrstev

Téměř každý čistý povrch kovu vystavený působení vzduchu se pokrývá časem reakčními produkty. Za normální teploty u většiny kovů vzniká pouze tenká, zpravidla neviditelná vrstvička, která kov chrání. V některých případech, jak je tomu u vápníku však reakce pokračuje, až se veškerý kov na suchém povrchu zoxiduje. U jiných kovů, jako hliníku, se reakce brzy zastaví. Důvod tohoto rozdílného chování je v tom, že v druhém případě je specifický objem oxidu větší než objem kovu, takže se může vytvořit neporézní pokrývka, která další reakci omezuje. Jakmile se povrch zoxidoval, rychlost dalších reakcí závisí na fyzikálních a elektrických vlastnostech korozního produktu.

Komplikovanější jsou problémy mechanismu dalšího růstu těchto vrstev. Je totiž nutno vysvětlit jakým způsobem roste jednou vytvořená homogenní vrstva oxidu, sulfidu nebo jiného korozního produktu, která pokrývá kov takovým způsobem, že přímý styk korodujícího plynu s kovem je vyloučen. Přitom je nutno vysvětlit některé těžko pochopitelné jevy, jako např. to, že oxidaci měděných drátků vzduchem za zvýšené teploty vzniknou duté trubičky o větším vnějším průměru než byl výchozí drát. Jednoduchý předpoklad, že další oxidace byla způsobena kyslíkem procházejícím již oxidovanou vrstvou, pro vznik dutiny zřejmě nelze použít. Alespoň pro jednodušší případy dala uspokojivou odpověď teorie německého fyzika Wagnera. Její základní představou je to, že korozní vrstvou procházejí ionty reagujících látek, tedy nikoliv atomy nebo molekuly.

Tato teorie rozděluje pochod oxidace na tyto dílčí pochody: na povrchu kovu probíhá oxidace, kdy se uvolňují kovové ionty a současně s nimi jim odpovídající valenční elektrony (nelze tvrdit, že se tam vytvořili ionty kovu, protože ty jsou přítomny již v elementárním kovu). Uvolněné elektrony putují z povrchu kovu k rozhraní mezi korozními zplodinami a plynem, který funguje jako katoda. Elektrony, které dospěly na fázové rozhraní, reagují s molekulami plynu za tvorby příslušných iontů. Nastává přechod vzniklých iontů k příslušným elektrodám, tedy kationtů ke katodě (fázovému rozhraní), resp. aniontů k anodě (povrchu kovu).

Který z pochodů uvedených v předchozí větě nastane, závisí na povaze korozního produktu, resp. na tom, jaký typ elektrické vodivosti u něho převládá. Korozní produkty jsou iontové sloučeniny, u kterých elektrický proud může být transportován nejen elektrony, ale i kationty nebo anionty. Rozhodnutí, který typ iontové vodivosti převládá, závisí na tom, zda v látce je nedostatek kationtů

nebo aniontů proti teoretickému složení. Většina korozních produktů má nedostatek aniontů, a proto je u nich proud veden kationty (díky kationtovým vakancím se kationty mohou volně pohybovat).

K objasnění mechanismu tvorby oxidových vrstev bylo vypracováno několik základních teorií, s jejichž pomocí je možno dále zpracovávat a zobecňovat konkrétní poznatky získané při experimentálním sledování vysokoteplotní oxidace.

Wagnerova teorie [19] předpokládá, že se vrstvou oxidů mohou pohybovat (difundovat) nezávisle na sobě ionty a elektrony. Teorie byla odvozena na základě termodynamiky bez uvažování možnosti vzniku elektrického pole ve vrstvě korozních produktů. Na základě Wagnerovy teorie lze tedy vysvětlit vznik trubiček oxidu měďnatého při oxidaci měďnatého drátu jednoduše tím, že ionty mědi putují z vnitřku k povrchu, kde se slučují s kyslíkovými ionty. Uvedeným mechanismem je možno vysvětlit i dávno pozorovaný fakt, že rychlost oxidace kovů značně závisí na přítomnosti některých stopových nečistot. Faktory, které zvyšují koncentraci volných míst (vakance) krystalové mřížky, zvyšují i rychlost koroze. Látky, které odstraňují vakance tuto vodivost snižují a snižují tak i rychlost koroze. Tím se vysvětluje značný vliv stopových nečistot na stálost kovů za zvýšených teplot. Wagnerova teorie podává vysvětlení i známého jevu, že přítomnost poměrně malých množství cizích plynů, může značně ovlivnit průběh koroze. Reakční produkty těchto nečistot mohou totiž ovlivnit složení korozních produktů a již v malém množství pozměnit jejich elektrickou vodivost, která rozhoduje o intenzitě korozního proudu. Kromě toho na základě Wagnerovy teorie lze snadno pochopit, že koroze silně agresivními plyny jako je koroze železa chlorovodíkem nastává až při poměrně vysokých teplotách, asi při 200 až 300 °C, zatímco při normálních teplotách suchému chlorovodíku zcela odolává.

Gulbransen a Andrew [20] vycházeli při vypracování své teorie z obdobných úvah jako Wagner. Podle nich se může koncentrace intersticiálních nebo kationtových vakancí v nestechiometrických krystalech vyjádřit změnou standardní volné entalpie disociace kovového oxidu a difúzní koeficient kationtů a aniontů může být zjištěn z klasické teorie difúze.

Mott a Cabrera [21] vypracovali svou teorii oxidace za předpokladu vzniku elektrického pole, které existencí potenciálu mezi kovem a oxidem silně ovlivňuje charakter růstu tenkých filmů v závislosti na jejich tloušťce. Teorie úspěšně vyřešila otázku tvorby tenkých vrstev při nižších teplotách. Řešení vychází z představy elektrické dvojvrstvy, která umožňuje přechod iontů za podmínek, kdy je jejich aktivační energie ještě nízká. Výsledkem těchto úvah je odvození logaritmické závislosti růstu vrstev.

Agresivita vlhkých plynů je pak v první řadě závislá na tom, zda zařízení pracuje pod teplotou rosného bodu nebo nad touto teplotou. Jestliže má totiž vlhkost možnost při teplotách pod teplotou rosného bodu kondenzovat, nastává elektrochemická koroze, která zcela převládá. Koroze podle mechanismu udaného Wagnerem může tedy nastat až nad teplotou rosného bodu. Z toho také vyplývá, že přehřátá vodní pára působí oxidačně a koroze probíhá dle Wagnerova mechanismu [5].

3.2.2 Vlastnosti oxidových vrstev

Již při teplotách okolo 20 °C existují téměř na všech kovech vrstvičky korozních produktů (oxidy, sulfidy aj.). Jejich růst je obvykle spojen se ztrátou lesku, se vznikem závoje nebo i duhových náběhových barev. Tyto vrstvy jsou velmi tenké [2].

Vlastnosti vznikajících vrstev oxidů jsou určovány řadou činitelů, z nichž významná je tloušťka vrstvy. Podle tloušťky se vrstvy oxidů rozdělují na tři skupiny:

- tenké (neviditelné) tloušťky od 0,1 nm do 40 nm,
- střední (tvořící někdy barevné zabarvení), jejichž tloušťka je od 40 nm do 500 nm,
- tlusté (viditelné) s tloušťkou více jak 500 nm dosahující v mnoha případech technicky významných hodnot (např. okuje na oceli).

Ochrannými vlastnostmi se mohou vyznačovat pouze takové vrstvy, které rovnoměrně pokrývají celý povrch kovu. Možnost tvorby těchto vrstev je dána **Pillingovým–Bedworthovým** poměrem P-B. Pokud je poměr P-B menší než 1, nestačí vrstva dokonale pokrýt celý povrch kovu, reagující plynná složka má k povrchu trvalý přístup, vrstva praská a nemá ochranné vlastnosti. Je-li poměr P-B větší než 1, může vrstva vykazovat ochranné vlastnosti, často v ní však dochází k vnitřním pnutím. Pro poměr větší než 2,5 se oxidická vrstva odlupuje [4].

$$P - B = \frac{M_O \cdot \rho_M}{M_M \cdot \rho_O}, \quad (19)$$

kde M_O, M_M je molekulová hmotnost oxidu, resp. atomová hmotnost materiálu,

ρ_M, ρ_O hustota materiálu, resp. hustota oxidu.

3.2.3 Charakter oxidových vrstev na železe

Na povrchu čistého železa se v oxidujícím plynném prostředí tvoří oxidová vrstva nepatrné tloušťky. Se stoupající teplotou se zvětšuje rychlost převádění železa do formy oxidů a povrchová vrstva korozních produktů roste. Oxidace železa tedy stoupá se zvyšující se teplotou.

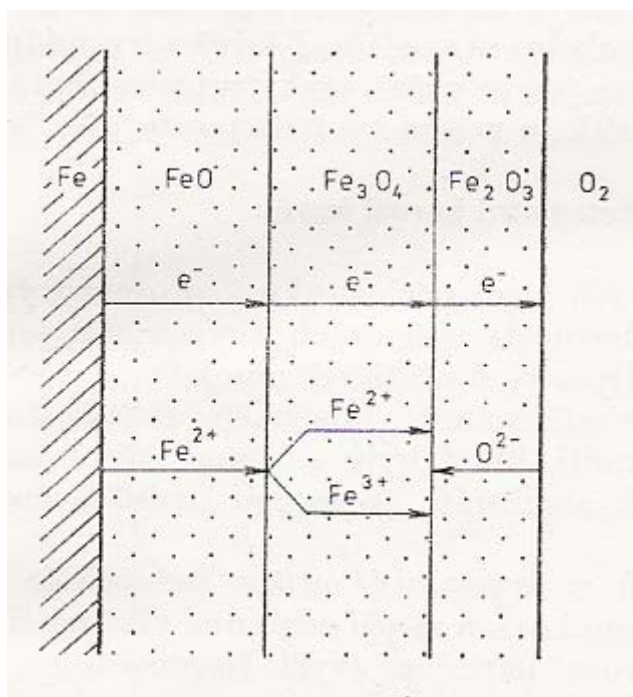
Oxidové vrstvy na železe se skládají ze tří sloučenin: na vnějším povrchu vzniká tenká vrstva **Fe₂O₃ (hematit)**, někdy i ve formě jehliček, střední část tvoří **Fe₃O₄ (magnetit)**, a nejbližší kovu je **FeO (wüstit)**. Na rozhraní železo–wüstit se tvoří ionty Fe²⁺, uvolněné elektrony procházejí vrstvami až na rozhraní magnetit–hematit, popř. i hematit–vzduch, kde dojde k ionizaci kyslíku na oxidový aniont O²⁻. Vytvořené železnaté ionty difundují vrstvou FeO k rozhraní wüstit–magnetit, kde se jich část spotřebuje na tvorbu mřížky FeO po reakci s kyslíkem, který vzniká disociací Fe₃O₄. Zbývající část železnatých iontů difunduje až k rozhraní magnetit–hematit, kde se zabudují s oxidovými ionty do mřížky Fe₃O₄. Na tomto rozhraní také probíhá oxidace iontů Fe²⁺ na Fe³⁺ kyslíkem, který prodifundoval vrstvou Fe₂O₃. Ionty Fe³⁺, vzniklé na rozhraní magnetit–hematit, tvoří jednak s ionty Fe²⁺ mřížku Fe₃O₄, jednak samy mřížku Fe₂O₃. Na rozhraní hematit–kyslík se chemisorbuje kyslík, který difunduje vrstvou Fe₂O₃ k rozhraní hematit – magnetit.

Z toho plyne, že kyslík, popř. jeho ionty mají malou difúzní schopnost a dostanou se pouze k rozhraní magnetit–hematit, dále že vrstva FeO přirůstá na rozhraní wüstit–magnetit a vrstvy Fe₃O₄ a Fe₂O₃ narůstají na rozhraní magnetit–hematit (viz obr. 11).

Při teplotách do 560 °C se vrstva okují na železe skládá hlavně z magnetitu, při teplotách nad 560 °C je tvořena převážně wüstitem. Přítomnost hematitu (α-Fe₂O₃) a při teplotách pod 400 °C maghemitu (γ-Fe₂O₃) na povrchu okují je sice termodynamicky nutná v prostředích s dostatečně

vysokým parciálním tlakem kyslíku, kinetiku oxidace však vzhledem ke své nehomogenitě a malé tloušťce výrazněji neovlivňuje.

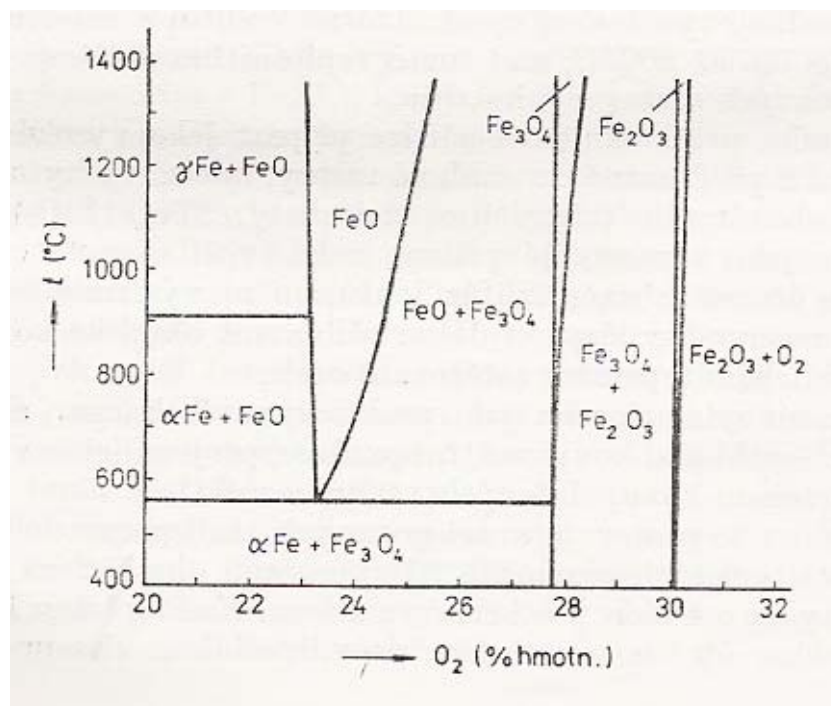
Magnetit má ve své krychlové mřížce typu inverzního spinelu (viz obr. 13) dobře obsazené polohy oxidových aniontů, zatímco některé kationtové polohy zůstávají ionty železa neobsazeny (vakance). Vznik vakancí se děje v důsledku oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} . Difúze iontů železa vrstvou magnetitu je poměrně pomalá; magnetit může tedy fungovat jako částečná difúzní bariéra. Pokud se magnetit ve vrstvě okují vyskytuje, zpomaluje se rychlost oxidace železa růstem jeho tloušťky; příznivý vliv magnetitu však působí pouze do určité mezní tloušťky vrstvy; při jejím překročení se již vlivem zvýšené poruchovosti ochranný účinek nezlepšuje. V krychlové mřížce wüstitu zůstává v závislosti na teplotě a parciálním tlaku kyslíku v okolí trvale neobsazen větší počet kationtových míst. Wüstit patří do skupiny nestechiometrických oxidů (polovodivého charakteru) s nedostatkem kationtů. Vzhledem ke značné poruchovosti své mřížky působí wüstit jako špatná ochranná vrstva, protože ionty železa jím snadno difundují.



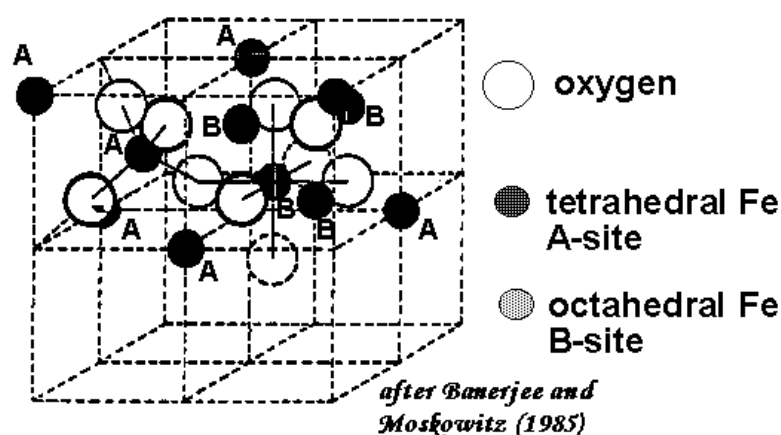
Obrázek 11. Schéma dějů při oxidaci železa

Z termodynamických důvodů není wüstit pod teplotou 565 °C stálý (viz obr.12), a tak dochází při teplotě jeho vzniku (565 °C) k výraznému zhoršení oxidace železa a tím i ke zlomu na křivkách závislosti koroze na teplotě. Další menší zlomy na křivce se objevují při Curieově teplotě magnetitu (579 °C) a železa (755 °C) a při změně modifikace železa α na γ (910 °C).

Charakteristický zlom na křivce závislosti koroze–teplota, tj. zvýšení oxidace železa při teplotě 565 °C, je možno posunout vlivem slitinových prvků směrem k vyšším teplotám (zvyšují stabilitu magnetitu), takže oxidace ocelí i s malými množstvími legovacích prvků je v oblasti s teplotou asi 600 °C většinou o něco nižší než oxidace čistého železa [2].



Obrázek 12. Rovnovážný diagram železo–kyslík



Obrázek 13. Struktura magnetitu $[Fe^{3+}]_A [Fe^{3+}, Fe^{2+}]_B O_4$ – inverzní spinel

3.3 Druhy korozního napadení

V mnoha prostředích dává pasivita ocelím vynikající odolnost proti celkové (rovnoměrné) korozi. Za zvláštních podmínek může však být pasivita místně porušena a potom velká katodová pasivní plocha bude naopak urychlovat korozi malých anodových míst, což se projeví některým z významných místních druhů koroze – šterbinovou, bodovou, mezikrystalovou, korozním praskáním a korozní únavou. Dalšími druhy jsou nitková koroze, vibrační, extrakční, vodíková křehkost, kavitace aj. [1, 2].

3.3.1 Rovnoměrná koroze

Při celkové korozi koroduje povrch oceli rovnoměrně a koroze má většinou konstantní rychlost. Korozní rychlost může být někdy dosti vysoká, ale i tak je nejméně nebezpečným druhem koroze v porovnání s místními druhy, neboť napadení je rozprostřeno na celý povrch a rozsah korozního poškození lze obvykle předpovídat [1].

3.3.2 Bodová koroze (pitting)

Pro její vznik musí být v prostředí dostatečná koncentrace agresivních aniontů, dále pak oxidačních činidel a korozní potenciál musí být vyšší než kritický pro iniciaci bodové koroze. Dochází k ní především v roztocích obsahujících chlór, bróm, fluór nebo jód, jejich soli, zejména halogenidy těžkých kovů nebo chlornany. Ionty těchto halogenů pronikají snadno ochranným pasivním filmem a následuje místní anodové rozpouštění v aktivním stavu rychle pronikající do hloubky [1].

3.3.3 Štěrbínová koroze

S bodovou korozí do značné míry souvisí štěrbinová koroze probíhající v jemných kapilárách nebo i v místech se špatným oběhem prostředí (kovová nádoba se stojatou hladinou vody). Tím vznikají koncentrační články, urychlující korozi v aktivním stavu. Rozdíly v obsahu kyslíku na povrchu kovu mohou vyvolat koncentrační článek, v němž je anodová oblast rozpouštění uvnitř štěrby (diferenční aerace). To je zvláště charakteristické pro korozivzdorné oceli. Koncentrační články jsou typické při vypařování vody při hladině nebo na okraji kapky, které vede k růstu koncentrace v okolí hladiny. Kyslík má při hladině nebo na okraji kapky snadnější přístup než pod hladinu nebo do středu kapky vody na povrchu kovu. Maximální korozní napadení probíhá bezprostředně pod meniskem [5].

3.3.4 Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze probíhá za jistých podmínek přednostně mezi krystaly (zrny) podél jejich rozhraní. Podléhají jí zejména slitiny, u kterých dochází při stárnutí, ohřevu, při zpracování nebo při svařování ke změnám struktury na hranicích zrn. Ohrožuje zejména korozivzdorné oceli, ale i niklové a jiné slitiny. Oceli správně tepelně zpracované ve většině prostředí mezikrystalové korozi nepodléhají. Na rozdíl od jiných druhů koroze nezasahuje mezikrystalové napadení celý povrch, ani libovolná místa povrchu slitiny. Probíhá výhradně podél rozhraní zrn nebo dvojčat, neboť jí podléhá jen úzká oblast, která má vlivem strukturních změn podstatně zmenšenou odolnost proti korozi. Proniká do značné hloubky, popř. i celým průřezem. Tím je porušena soudržnost zrn a slitina postupně ztrácí pevnost a houževnatost, pozbývá kovového zvuku při úderu a v krajním případě ji lze rozetít na prášek, tzn. na jednotlivá zrna (př. u feritických ocelí se chróm segreguje do karbidu, což zapříčiňuje ochuzení povrchu zrn od chrómu – zhoršení korozivzdorné odolnosti) [2].

3.3.5 Koroze při namáhání

Jde o zvláštní druh mezikrystalové koroze, který je významný zvláště svojí nebezpečností, protože se při ní materiál náhle zhroutí. Nastává tehdy, když korodovaný materiál je současně namáhán, a to zvláště v tahu a zejména cyklicky. Je jedno, zda toto namáhání bylo vyvoláno vnějšími silami nebo je výsledkem vnitřního pnutí. Doba, za kterou dojde ke zhroutení materiálu je celkem nezávislá na tom, zda namáhání působilo již na počátku koroze nebo až později. Mechanismus této koroze je úplně analogický mezikrystalové korozi [5].

4 POVRCHOVÉ ÚPRAVY

Povrchové úpravy zahrnují řadu postupů aplikovaných velmi často jako finální operace výroby kovových součástí. Mezi hlavní cíle povrchových úprav patří zejména: zvýšení korozní odolnosti výrobku, dosažení požadovaného vzhledu či zlepšení mechanických vlastností (tvrdosti) povrchu. Podle metod použitých pro povrchové úpravy materiálů rozlišujeme povrchové úpravy mechanické, chemické, elektrochemické, tepelné, vakuové, případně jejich kombinace.

Oxidové vrstvy, kterými se zabarvují například sváry, se dají odstranit mechanickým broušením brusivy neobsahujícími železo, místním pískováním nebo kartáčováním kartáči z korozivzdorné oceli. Používá se též způsobu pro místní moření – mořící pasty, elektrolytické moření. Rezavé tečky a skvrny lze odstranit roztokem 10% citranu sodného. Částice železa, uhlíkové oceli, které se mohou usadit na povrchu korozivzdorných ocelí, mohou být odstraněny po odmaštění ponořením do roztoku kyseliny dusičné zředěné asi třemi až devíti objemy vody. Nejnižší koncentraci kyseliny volíme pro oceli s nízkým obsahem chromu, nejvyšší pro austenitické chromniklové oceli. Pasivujeme takto vždy všechny broušené výrobky a je účelné pasivovat i obráběné a chemicky mořené povrchy, neboť si tím zajistíme nejlepší korozní odolnost [1].

4.1 Chemické úpravy

Mezi chemické povrchové úpravy patří moření, odmašťování, barvení, chromátování, fosfátování, případně bezproudové pokovování. Mytí mýdlem, čistícími prostředky nebo rozpouštědly dovoluje odstranit tuky, oleje a stopy po prstech a je ho třeba ukončit oplachem čistou vodou a sušením. Důležité je používat k mytí nekovových kartáčů, aby nedošlo k poškrábání povrchu a zanesení železa do rýh, což by mohlo vést ke vzniku rzi. Ocelové kartáče musí být z korozivzdorné oceli. Odmaštění lze provádět na bázi rozpouštědel v jedno- i víceetapovém uspořádání, popř. s použitím ultrazvuku, nebo v parách trichlóretylenu (chlorované činidla jsou kvůli nepříznivému vlivu na životní prostředí již nahrazovány vodou ředitelnými alkoholovými prostředky) [1].

4.1.1 Moření austenitických ocelí

Oxidové vrstvy pokrývající povrch korozivzdorných ocelí během tváření za tepla, tepelného zpracování, svařování apod., musí být bezpodmínečně odstraněny, má-li být zaručena dobrá korozní odolnost. Dosahuje se toho mořením, a to chemickým, termochemickým nebo elektrolytickým.

Chemické moření se nejčastěji provádí v lázních kyselin chlorovodíkové, sírové, dusičné, fosforečné a fluorovodíkové. K moření stačí doba 10 minut. Moření musí být ukončeno pečlivým omytím teplou vodou, popř. neutralizací a oplachem vodou. Po něm s výhodou následuje pasivace v lázni kyseliny dusičné o koncentraci 10 až 50 % při teplotě až do 70 °C po dobu několika minut až hodiny. Součásti musí být před pasivací dokonale odmaštěny, zbaveny maziva, oleje, ale i otisků prstů, neboť za přítomnosti bílkovin může ponor do kyselé lázně kyseliny dusičné způsobit vznik pevně lnoucích hnědých skvrn.

Elektrolytické moření využívá elektrického proudu, který urychluje mořící proces. Mořený kov je střídavě zapojován jako katoda a anoda. Působnost proudu spočívá zvláště v mechanickém uvolňování oxidů v důsledku vývoje plynů, vodíku nebo kyslíku podle zapojení. Elektrolytem bývá roztok kyseliny sírové, chlorovodíkové nebo roztok síranu sodného [1].

4.2 Mechanické úpravy

Mechanické postupy upravují povrch mechanickým působením. Do této skupiny patří např. otryskávání, které spočívá ve zpracovávání povrchu proudem tvrdých částic (pískování). Dalšími skupinami jsou mechanické broušení a leštění. Metody se používají k odstranění nečistot z povrchu nebo k získání požadovaného vzhledu [1].

4.2.1 Pískování

Ačkoliv je pískování běžným postupem při zpracování v podstatě všech ostatních druhů ocelí, pro korozivzdorné oceli se příliš nedoporučuje. Přichází v úvahu nejvýše jako pomocná úprava před mořením pro předběžné odstranění a narušení vrstvy okují, čímž se zkrátí doba vlastního moření. Pro konečnou úpravu povrchu korozivzdorných ocelí se pískování nehodí, protože se jím povrch oceli zdrsňuje a zpevní, což zhoršuje vlastní odolnost proti korozi. Používá se např. k docílení místního matování povrchu pro dekorační účely. Písek musí být čistý a prostý železa [1].

4.2.2 Mechanické broušení a leštění

Broušení a leštění se používá jednak pro zvýšení korozní odolnosti a dále pro zlepšení vzhledu a snadné možnosti čištění a údržby hotového výrobku z korozivzdorné oceli. Je nutné především u chromových ocelí s méně než 16 % chromu k zajištění potřebné korozní odolnosti, u jiných druhů všude tam, kde to vyžadují pracovní podmínky.

Technologické postupy při broušení a leštění korozivzdorných ocelí musí respektovat vlastnosti těchto ocelí, zejména sníženou tepelnou vodivost, vyšší koeficient tepelné roztažnosti a vyšší pevnost. Proto je nutné dodržovat některé zásady. Materiál se má udržovat co možno nejchladnější. Broušení je nutné provádět stále v rovnoběžném směru a při přechodu na další stupeň broušení změnit směr broušení o 90° [1].

4.3 Elektrochemické úpravy

Elektrochemické povrchové úpravy zahrnují zejména galvanické pokovování, elektrolytické leštění, elektrolytické barvení a anodickou oxidaci [1].

4.3.1 Elektrolytické leštění

Elektrolytické leštění spočívá v tom, že se leštěný polotovar zapojí jako anoda ve vhodném leštícím elektrolytu. Katody jsou nerozpustné a většinou bývají z korozivzdorné oceli. Někdy může být jako katoda použita vodivá vana, která je naplněna elektrolytem. Elektrolytů k leštění je celá řada a jejich základem je jednak kyselina sírová a fosforečná (elektrolyty s dobrou vodivostí), jednak kyselina chloristá a octová (s nízkou vodivostí). Elektrolyty s kyselinou fosforečnou, sírovou, popř. s přísadou oxidu chromového, glycerinu, alkoholů, éterů nebo anilinu, kyseliny mléčné, pracují při teplotách okolo 65 až 80 °C při napětí 25 V a proudových hustotách 50 až 100 A.dm⁻². Vysoká proudová hustota je podmínkou úspěšného leštění, neboť při nízké podkritické proudové hustotě se ocel pouze rozpouští bez lesku. Elektrolytická leštění dovolují získat celou řadu vyleštěných povrchů, od matového do lesklého odstínu s vysokou odrazivostí světla. Leštění poskytuje povrchy bez vnitřních pnutí. Aby se získal vyleštěný povrch, musí se ubrat 25 až 50 nm (Bailbyho vrstva).

Chemické a elektrochemické leštění nahrazuje leštění mechanické tam, kde je potřeba dosažení kovového lesku bez kontaminace nebo napětí na povrchu kovu. Výhodou elektrolytického leštění je, že anodický proud (potenciál) pomáhá rozpouštět a pasivovat kov. Jednou z možností je využití oxidačního roztoku CrO_3 a H_2SO_4 , původně používaného pro elektrochemické barvení. Kvalita dosažené vrstvy silně závisí na podmínkách. Pro komerčně využívanou korozivzdornou ocel AISI–304 (ČSN 17 240) byly ideální podmínky pozorovány při teplotě 45 °C, proudové hustotě asi 25 A.dm⁻² a 10 minut dlouhé elektrolýze [1].

4.4 Tepelné úpravy

Tepelné povrchové úpravy se provádějí za zvýšených teplot a řadíme sem např. žárové pokovení, plasmatické nástřiky, dále smaltování, případně chemicko–tepelné zpracování jako jsou nitridace a cementace [3].

4.4.1 Cementace

Proces obohacování povrchové vrstvy uhlíkem. Provádí se např. v plynném prostředí, kdy je výrobek umístěn při poměrně vysokých teplotách (900 °C) v atmosféře bohaté na uhlovodíky. Využití nalézají cementované součásti všude tam, kde jsou vystaveny dynamickému namáhání a současně namáhání třením (hřídele, ozubená kola) [3].

4.4.2 Nitridace

Pokud sytíme povrchovou vrstvu oceli dusíkem, dochází rovněž ke zvýšení její tvrdosti, tentokrát však v důsledku vzniku tvrdých částic nitridů. Nitridace se realizuje v atmosféře amoniaku při teplotách okolo 500 °C. Nitridované vrstvy mají vyšší tvrdost než vrstvy cementované, jsou však tenčí. Nitridace se využívá např. pro získání tvrdého povrchu obráběcích nástrojů, čímž se výrazně zvyšuje jejich životnost [3].

4.5 Vakuové úpravy

Povlakování ve vakuu slouží zejména k získání velmi tvrdých povrchových vrstev (TiN, TiC, TiAlN atd.) na kovových součástkách. Využívá se ke zvyšování životnosti obráběcích nástrojů. Metody se dělí do dvou hlavních skupin na CVD (chemical vapour deposition) a PVD (physical vapour deposition) [3].

4.5.1 PVD

Mezi metody PVD patří např. tzv. reaktivní katodové naprašování, u kterého jsou povlakované předměty umístěny ve vakuové komoře a zapojeny jako anoda. Katodou je terč např. z čistého titanu a do komory je za nízkého tlaku přiváděna směs $\text{Ar} + \text{N}_2$. Mezi katodou a anodou hoří doutnavý výboj, ve kterém se ionizují atomy Ar za vzniku iontů Ar^+ . Tyto ionty dopadají s vysokou kinetickou energií na titanový terč a odprašují z něj atomy titanu. V plynné fázi tyto atomy reagují s dusíkem a na povlakových předmětech se deponuje vrstva TiN. PVD probíhá zpravidla při teplotách do 500 °C. Výhodou je, že povlakování probíhá až po finálním zušlechtní nástroje. [3].

4.5.2 CVD

Technologie CVD je chemická depozice povlaků z par, která v konvenčním provedení probíhá za vysokých teplot (cca 1 000 °C a výše), takže po povlakování nástrojů musí následovat zušlechťování na požadovanou tvrdost. Nástroje s povlaky CVD mají výrazně vyšší životnost než PVD, ale vzhledem k objemovým změnám při následném zušlechťování nástrojů, nelze metodu CVD použít pro některé tvarově náročné a vysoce přesné nástroje [16]. Metody CVD jsou realizovány v reaktoru, ve kterém jsou umístěny povlakované součástky a do kterého jsou za nízkého tlaku přiváděny vhodné plynné látky. Vlastní tvrdé sloučeniny vznikají vysokoteplotními chemickými reakcemi plynných látek a jsou deponovány na povrch součástek [3].

4.5.3 PA CVD (PE CVD)

Metoda PA CVD (plasma asisted, enhanced) řeší problém objemových změn při vysokoteplotních procesech CVD. Metoda využívá výhody chemické reakce aktivované plasmatickým výbojem, a tudíž probíhající za teploty nižší než je popouštěcí teplota použitého materiálu (řádově 500 °C). Vrstvy PA CVD jsou odolnější než vrstvy PVD [16].

4.6 Výsledky posledních výzkumů v oblasti povrchových úprav korozivzdorných ocelí

Duplexní úprava nitridováním a naprašováním titanu

F.M. El-Hossary a kol. v této práci studovali vliv podmínek a povrchové vlastnosti vrstvy na korozivzdorné oceli AISI 304, vytvořené plasmatickým radiofrekvenčním nitridováním (rf plasma nitriding) a stejnosměrným magnetronovým naprašováním titanu (direct current reactive magnetron sputtering) [6]. 10-minutovým procesem nitridace vytvořili vrstvu tenkou 20 μm a poté byla při různých poměrech plynů dusík/argon tvořena vrstva nitridu titanu, která byla vyhodnocena metodami GDOS, XRD, SEM a Vickerovým testem mikrotvrdosti. Největší hodnota 1 494 HV0.1 byla zjištěna při poměru 30 % N₂ a 70 % Ar, což odpovídá 1,42 násobku oproti neupravené vrstvě. Tloušťka filmu závisí na složení filmu; maximální hodnota 3,3 ± 0,1 μm odpovídá poměru 30 % N₂ a 70 % Ar. To odpovídá optimální depozici okolo 110 nm/min.

Vliv poměru N₂ a C₂H₂ při rf plasmatické cementaci

A.M. Abd El-Rahman a kol. sledovali pomocí metody GDOS vliv poměrů plynů N₂ a C₂H₂ na tloušťku vrstvy korozivzdorné oceli AISI 304 během rf plasmatické cementace za nízkého tlaku [7]. Po krocích 5-10 % byly proměřeny závislosti poměrů od 0 do 100 % N₂ při celkovém tlaku 0,084 mbar a do teploty 550 °C, bez odstranění oxidové vrstvy, čímž bylo dokázáno, že vrstva nehraje roli při rf procesu cementace a nitridocementace. Při vysokých poměrech bylo dosaženo velkých difúzních hodnot (1,2 μm².s⁻¹). Do přidání 10 % C₂H₂ se tloušťka vrstvy zvětšovala, poté se zase snižovala. Nitridocementace vykazovala lepší korozní odolnost než čistá nitridace nebo cementace.

Plasmatická prenitridační úprava vrstvy ocelí

J.B. Baranowska a S.E. Franklin se v této práci věnují vylepšení procesu nitridace, který kvůli malému difúznímu koeficientu dusíku běžně probíhá při teplotách 530 až 570 °C [8]. Pod touto teplotou vede proces ke zhoršení korozní odolnosti, proto byla vyvinuta metoda s plasmatickou

úpravou, při níž dochází k odstranění pasivní vrstvy. Výše jmenovaní zjistili, že úprava může být prováděna pod teplotou 500 °C, kdy se tvoří nová fáze expandovaného austenitu. Tuto fázi je možno získat plynou nitridací. Výsledky poukazují na zvýšení tvrdosti, odolnosti proti opotřebení, korozní odolnosti a snížení koeficientu tření.

Mikrostrukturní změny povrchu austenitických ocelí

J. Baranowska studuje mikrostrukturní změny na povrchu austenitických ocelí indukované iontovým naprašováním a nitridováním v plynu [9]. J. Baranowska popisuje vliv dvoustupňové předúpravy na formaci nitridové vrstvy nitridováním v plynu. V prvním stupni bylo použito plasmatu o nízkém tlaku (3-5 Pa), 1,8 kV a proudové hustotě 3 mA.cm⁻² po dobu 1 minuty. Po několika sekundách se začal tvořit expandovaný austenit. Druhý stupeň byl prováděn 15 minut při proudové hustotě 0,5 mA.cm⁻² a 1,5 kV. Po té byly vzorky ihned podrobeny plynové nitridaci ve 100% amoniaku. Byl potvrzen vliv plasmatického nitridování na složení fázového rozhraní. Proces ne jenom že odstraňuje pasivační vrstvu, tvořenou oxidy chrómu, ale také ovlivňuje složení vrstvy po nitridaci.

Nízkoteplotní plasmatická difúzní úprava

A. Leyland a kol. v této práci sledovali vytvrzování austenitických, martenzitických i feritických ocelí nitridací a cementací při teplotách 420 °C a nižších [10]. Vzorky byly implantovány difúzní vrstvou: pro nitridaci 30 hodin při 420 °C a 25 % N₂ a 75 % H₂. Následovalo přečištění směsí 25 % Ar – 75 % H₂ po dobu 3 hodin při teplotě 420 °C. Pro cementaci 30 hodin při teplotě 320-350 °C a směsí 28,5 % Ar – 65 % H₂ – 6,5 % CH₄. Následovalo vytvoření vrstvy TiN metodou PVD a PAPVD při 400 až 500 °C. Obě vrstvy tvořily tloušťky okolo 50 μm. Kombinace nízkoteplotní nitridace s PVD se jevila jako optimální.

Vliv energie na nitridování austenitických ocelí

S. Leigh, a kol. se zabývali energetickou náročností různých metod při nitridování austenitických korozivzdorných ocelí za vysokých teplot [11]. Pomocí metod PIII, plasmatické nitridace a nitridace prováděné iontovým svazkem bylo zjištěno, že oxidová vrstva musí být vždy odstraněna. Metodou PIII za vysokých energií bylo dosahováno podobných povrchů jako při metodě nitridace iontovým svazkem za nízkých energií.

Zvýšení odolnosti proti opotřebení laserovým legováním

C. Tassin a kol. se v této práci věnovali vytvrzování povrchů austenitických korozivzdorných ocelí AISI 316L (200 HV) [12]. Pro vytvrzování byly použity různé prášky: Cr₃C₂, Cr₃C₂ + Cr a Ti + SiC. Všechny typy prášků vedly ke zvýšení odolnosti proti opotřebení bez zcitlivění k vysokoteplotní oxidaci. Pro Cr dosahovaly hodnoty tvrdosti upravené vrstvy 380 až 450 HV, pro Ti pak 350 HV. Na povrchu byly identifikovány struktury Cr₇C₃, Fe₇C₃ a TiC.

Plasmatická elektrolytická nitridocementace (PEN/C)

X. Nie, C. Tsotsos, A. Wilson a kol. testovali vlastnosti ocelí AISI 316 upravených nitridocementací s použitím modifikovaného roztoku močoviny jako elektrolytu [14]. Již po expozicích 30 až 60 sekund byly měřeny poklesy koeficientů tření (tribologické měření) WC-Co kuličkou.

Vliv teploty a času na vrstvu upravenou metodou PIII

C. Blawert a kol. porovnávali austenitické oceli AISI 321 s duplexními austenit-feritickými ocelmi AISI 318 [13]. Povrchové úpravy byly prováděny při teplotních režimech 200, 400 a 500 °C. Další měření byla prováděna v časech 1, 3 a 7 hodin. Sledovány byly hlavně tribologické vlastnosti (koeficient tření) a korozní odolnost. Nejlepší výsledky vykazovaly duplexy při 500 °C.

Laserová úprava korozivzdorných ocelí na vzduchu

A. Pereira a kol. několika lasery ozařovali korozivzdorné oceli na vzduchu, přičemž sledovali vlastnosti oxidových vrstev, tvořících se hydroxidů a nitridů a jejich depozice [15]. Pomocí metod XPS, NRA, GIXRD, SEM vyhodnotili vliv použitých laserů (KrF, 248 nm, 26 ns; XeCl, 308 nm, 26 ns; Nd:YAG, 1 064 (532) nm, 5 (10) ns – vše při 9-10 J.cm⁻²) na morfologii, chemické složení a krystalickou strukturu. První dva lasery tvoří tenké vrstvy; poslední tvoří velmi podobné ovšem v mnohem kratší čase.

5 CÍLE PRÁCE

Cílem je snaha porozumět problémům při manipulaci s austenitickou korozivzdornou ocelí, navrhnout a vyzkoušet povrchovou úpravu, která by zabraňovala zviditelňování otisků prstů. Znehodnocování vzhledu při dotyku je charakteristická vlastnost austenitických korozivzdorných ocelí. Nejspíš to zapříčiňuje povrchová oxidační vrstva, která odráží paprsky o vlnové délce v rozmezí viditelného světla.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Elektrolytické barvení korozivzdorné oceli

Korozivzdorná austenitická ocel (ČSN 17 240) o tloušťce 1 mm byla nařezána na vzorky o velikosti stran v rozmezí délek 1 až 2 cm. Následoval proces čištění a odmašťování; nejprve byly vzorky omyty teplou vodou s použitím kuchyňského prostředku na nádobí, poté byly ve směsi průmyslový saponát Star 75 PN (Everstar Šumperk) – destilovaná voda (1:1) odmašťovány v ultrazvukové lázni po dobu 1 minuty. Po oplachu destilovanou vodou byl proces zopakován ve vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové (1:1). Po dalším oplachu byly vzorky s pomocí ethanolu dokonale vysušeny a uloženy v PE fólii do exsikátoru.

Vzorek A (obr. 15) byl podroben dvoustupňovému procesu: v prvním kroku byl vzorek, zapojený jako anoda při měděné katodě, ponořen do roztoku 35% H₃PO₄ na 10 minut při proudu 0,12 A. Teplota roztoku z počátečních 50 °C klesla na 35°C. Poté byl vzorek na 25 minut umístěn do 90 °C směsi CrO₃ o koncentraci 200 g.l⁻¹ a H₂SO₄ o stejné koncentraci. Na vzorku nebyly zaznamenány žádné viditelné změny. Vzorek byl proto podroben testu o větší proudové hustotě. V rozpouštěcím roztoku použitého u vzorku B byl vzorek A ponořen na dobu 10 minut při proudu 2,37 A. Již po 3 minutách byl patrný tmavý odstín nabíhající vrstvy.

U vzorku B (obr.16) byla pouze odstraněna pasivní vrstva anodickým proudem. Roztok měl složení CrO_3 o koncentraci 250 g.l^{-1} a H_2SO_4 450 g.l^{-1} . Elektrolýza probíhala 10 minut v rozmezí teplot 64°C až 40°C při proudu $1,32 \text{ A}$. Vrstva byla znehodnocena kontaktem měděné elektrody.

Na vzorku C (obr.17) byly provedeny pokusy dva. Při prvním byl vzorek jako anoda proti uhlíkové elektrodě ponořen do směsi amoniak (26%) – voda (1:3) při proudu $0,1 \text{ A}$. Po 2 minutách se vytvořily hnědé barvy na povrchu. Po vyčištění vzorku byl roztok vyměněn za kyselinu dusičnou (65%). Protože se při tomto zapojení nic nedělo, byly elektrody přepólovány a na povrchu se vytvořila iridiscentní vrstva.

Pro posouzení výsledků byly na vzorky po výše uvedených procesech nanášeny otisky prstů. Podle intenzity viditelnosti otisků nebo jejich smazatelnosti byly vzorky vyhodnoceny. Vzorek A: povrchově upravená část vykazovala přibližně stejné otiskové vlastnosti jako neupravená; vzorek B: vrstva se dala lehce setřít – otisk prstu se roztekl; vzorek C: zjištěny stejné nežádoucí vlastnosti jako u vzorku B.

Ani jeden z uvedených roztoků se nezdá být vhodným pro povrchové úpravy, které nevedou ke ztrátě lesku a resistance proti otisku prstu. Nejlepšího výsledku dosáhl vzorek A. Roztoky s obsahem chromu byly vyzkoušeny pouze orientačně. Pro průmyslové využití jsou kvůli karcinogenitě tyto roztoky nevyužitelné.

Povrchová úprava korozivzdorné oceli radiofrekvenčním plasmatickým výbojem

Vzorky upravené identicky jako v předchozím experimentu byly vystavovány radiofrekvenčním plasmatickým výbojům za nízkých tlaků v různých atmosférách. Laboratorní zařízení použité v experimentu (obr. 14 a 25) pracuje s frekvencí $1\,356 \text{ MHz}$ a zdroj poskytuje výkon 500 W . Vyčištěné vzorky byly umísťovány na skleněný nosič do skleněné trubicové komory. Tam se určitou dobu vystavovaly účinkům plasmatu při určitém tlaku a výkonu. Po vypnutí zdroje se vždy vzorky nechaly uvnitř trubice 5 až 10 minut v klidu.

Vzorek 1 (obr. 18) byl 5 minut vystaven působení argonového plasmatu při tlaku 10 Pa a výkonu 200 W . Argon hořel červeno-fialově. Povrch vzorku se zbarvil zlatě. Při otisku prstu se vrstva smazala a ztratila tak své zbarvení.

Na vzorek 2 (obr. 19) 5 minut působilo kyslíkové plasma při tlaku 10 Pa a při výkonu 200 W . U kyslíku byla pozorována modro-zeleno-šedá barva plasmatu. Působení bylo nejspíš příliš intenzivní, protože došlo ke spálení vzorku a poškození skleněného nosiče. Otisková zkouška způsobila pouze ztmavnutí vrstvy.

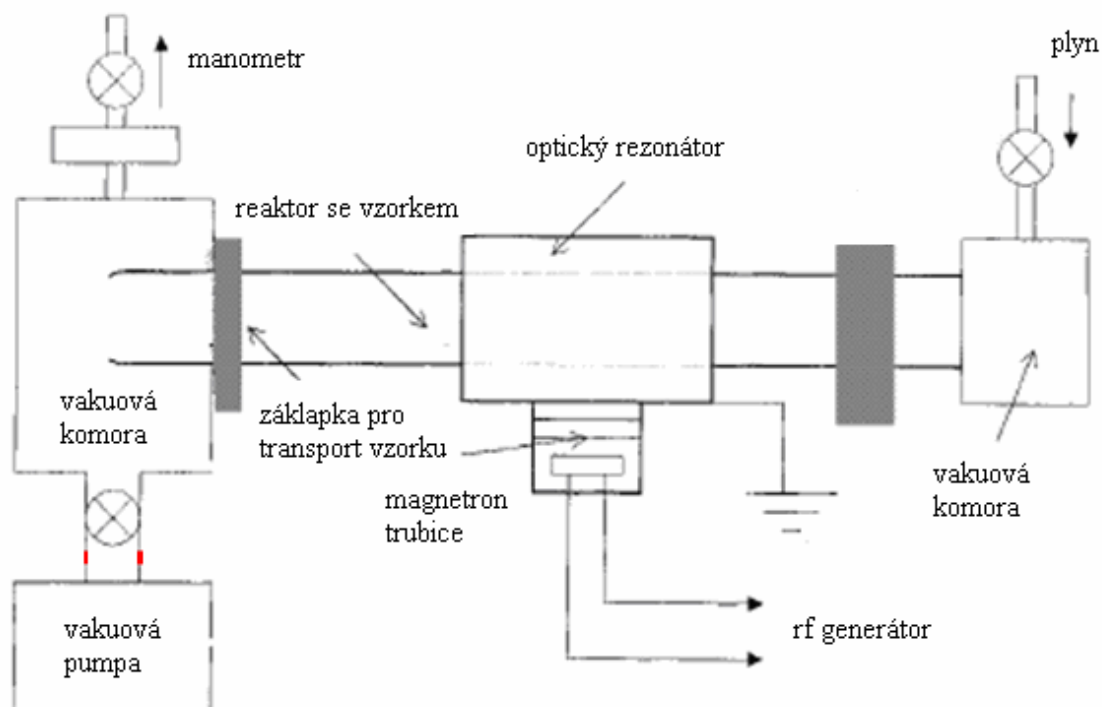
Vzorek 3 (obr. 20) byl 5 minut vystaven stejnému plynu při tlaku 30 Pa a výkonu zdroje 100 W . Na všech vzorcích upravených pod kyslíkem chyběly při testu otisky škárových papil.

U vzorku 4 (obr. 21) byl tlak snížen na 10 Pa . Výkon zůstal na 100 W . Po 5 minutách byl povrch mírně světlejší než u vzorku 3.

Na vzorek 5 (obr. 22) byl použit dusík při tlaku 10 Pa a výkonu 250 W . Po 5 minutách se povrch zbarvil do tmavě fialové barvy. Charakteristický výboj dusíku má růžovou barvu (obr. 26).

Pro vzorek 6 (obr. 23) byl výkon snížen na 50 W. Plyn, doba působení a tlak zůstali stejné. Stejně jako u vzorku 7 (obr. 24) nebyly pozorovány výrazné změny na povrchu, ale z testu vyšly poslední dva zástupci nejlépe. Vzorek 7 byl ozařován pouze 1 minutu při tlaku 10 Pa, ale při výkonu 250 W.

Možnosti této metody jsou velmi rozsáhlé, protože lze měnit mnoho podmínek experimentu (např. mísit plyny v určitém poměru). Ačkoli nebylo dosaženo příznivých výsledků, byly získány základní představy o metodě, která má nyní velké využití a velký potenciál hlavně při tvorbě odolných povlaků naprašováním kovů.



Obrázek 14. Schéma zapojení přístroje pro radiofrekvenční plasmatický výboj

7 ZÁVĚR

Byla provedena rešerše k tématu povrchových úprav austenitických ocelí. V rámci rešerše byly nalezeny postupy využívající chemických (resp. elektrochemických) dějů a modernější postupy využívající úprav v plasmatu.

Na základě informací uvedených v kapitole povrchové úpravy byly provedeny dva typy povrchových úprav korozivzdorných ocelí. Jedna série vzorků byla upravena elektrochemicky, druhá pomocí radiofrekvenčních plasmatických výbojů. I když se pomocí experimentů nepodařilo dosáhnout nějakých úspěchů, určily alespoň směr, jakým se bude práce dále ubírat. Plasmatické úpravy součástí se již staly součástí výrobních linek podniků.



Obrázek 15. Vzorek A – levá strana neupravena



Obrázek 16. Vzorek B – levá strana neupravena (znehodnocena elektrodou)



Obrázek 17. Vzorek C – levá strana neupravena



Obrázek 18. Vzorek I – argon



Obrázek 19. Vzorek 2 – kyslík



Obrázek 20. Vzorek 3 – kyslík



Obrázek 21. Vzorek 4 – kyslík



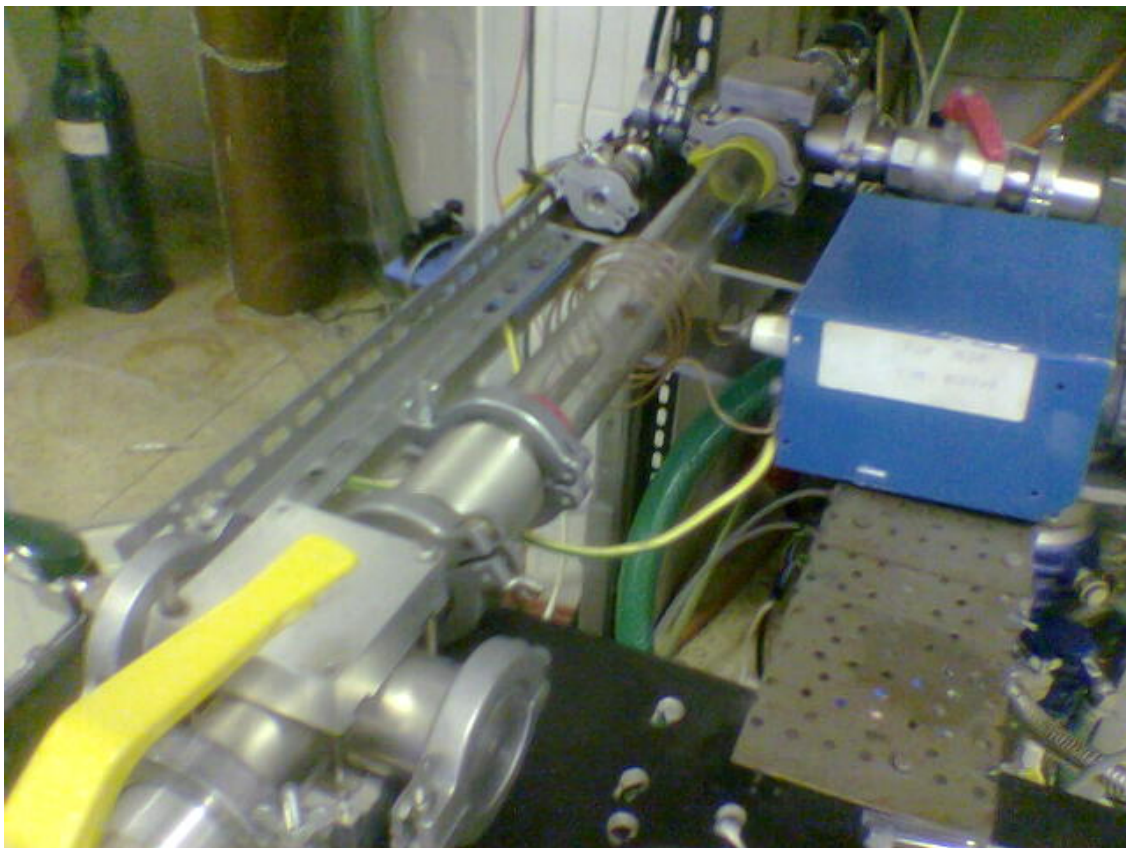
Obrázek 22. Vzorek 5 – dusík



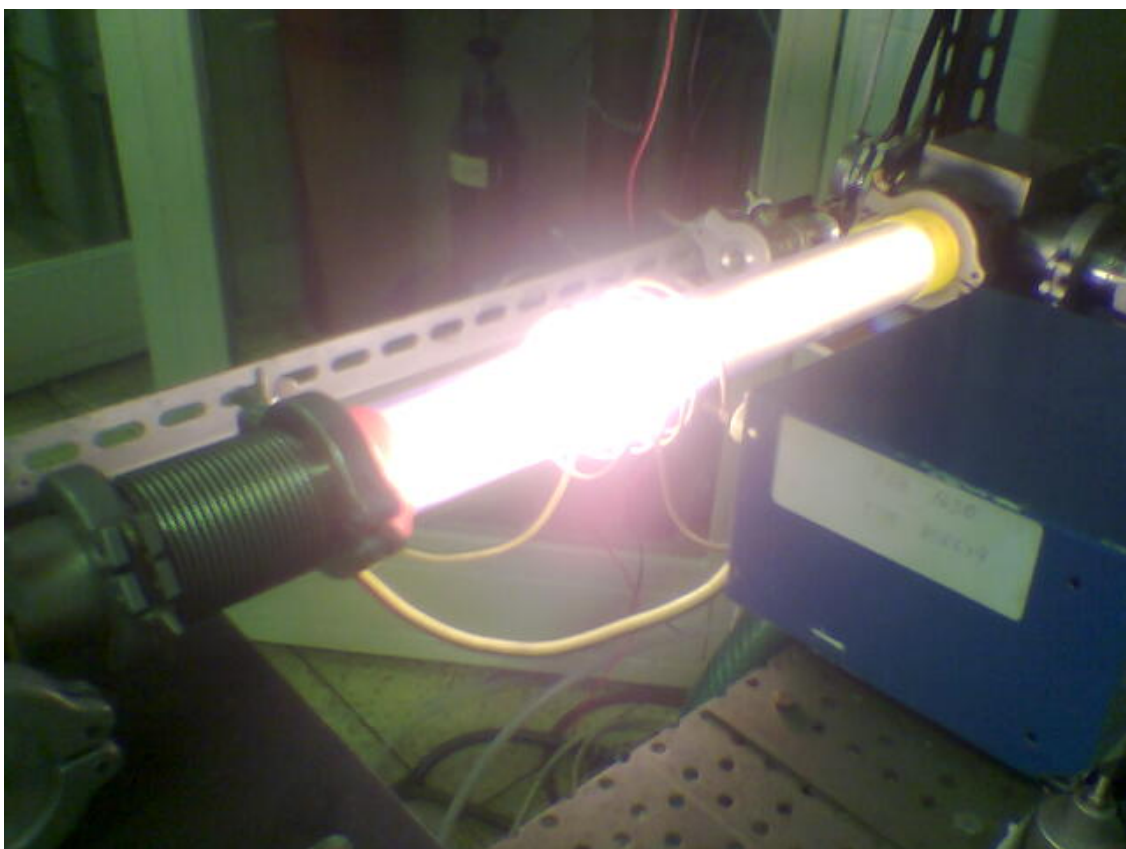
Obrázek 23. Vzorek 6 – dusík



Obrázek 24. Vzorek 7 – dusík



Obrázek 25. Snímek zařízení



Obrázek 26. Výboj dusíku v trubici

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Číhal, V.: *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999. ISBN 80-200-0671-0.
- [2] Černý, M. a kol.: *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha: SNTL, 1984.
- [3] Kratochvíl, B., Švorčík, V. a Vojtěch, D.: *Úvod do studia materiálů*. Praha: Skriptum VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [4] Tulka, J.: *Povrchové úpravy materiálů*. Brno: Skriptum VUT Brno, 2005. ISBN 80-214-3062-1.
- [5] Kizlink, J.: *Technologie chemických látek*. 3. vyd. Brno: Skriptum VUTUM, 2005. ISBN 80-214-2913-5.
- [6] El-Hossary, F.M. a kol.: Duplex treatment of AISI 304 austenitic stainless steel using rf nitriding and dc reactive magnetron sputtering of titanium. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, issue 8, p. 1392-1400.
- [7] Abd El-Rahman, A.M. a kol.: Effect of N₂ to C₂H₂ ratio on r.f. plasma surface treatment of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 183, issues 2-3, p. 268-274.
- [8] Baranowska, J. a Franklin, S.E.: Characterization of gas-nitrided austenitic steel with an amorphous/nanocrystalline top layer. *Wear*, 2008, vol. 264, issues 9-10, p. 899-903.
- [9] Baranowska, J.: Microstructural changes in the upper surface of austenitic steel induced by ion sputtering and gas nitriding. *Vacuum*, 2007, vol. 81, issue 10, p. 1216-1219.
- [10] Leyland, A. a kol.: Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance. *Surface and Coatings Technology*, 1993, vol. 62, issues 1-3, p. 608-617.
- [11] Leigh, S. a kol.: The influence of ion energy on the nitriding behaviour of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 85, issues 1-2, p. 37-43.
- [12] Tassin, C. a kol.: Improvement of the wear resistance of 316L stainless steel by laser surface alloying. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 80, issues 1-2, p. 207-210.
- [13] Blawert, C. a kol.: Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 85, issues 1-2, p. 15-27.
- [14] Nie, X. a kol.: Characteristic of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels. *Surface and Coatings Technology*, 2001, vol. 139, issues 2-3, p. 135-142.
- [15] Pereira, A. a kol.: Laser treatment of a steel surface in ambient air. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 453-454, p. 16-21.
- [16] Fajkus, M. a kol.: Hodnocení vlastností tenkých vrstev pro aplikace na nástroje. *Povrchová úprava*, 2007, roč. 4, č. 3, s. 1-5.
- [17] Pourbaix, M.: *Thermodynamics of dilute aqueous solutions*. London: E. Arnold, 1949

- [18] Pardo, A. a kol.: Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel with Cu coatings in H_2SO_4 . *Applied surface science*. 2007, vol. 253, issue 23, p. 9164-9176.
- [19] Haffe, K.: The mechanism of oxidation of metals and alloys at high temperatures. *Progress in metal physics*, 1953, vol. 4, p. 71-104.
- [20] Gulbransen, E.A., Andrew, K.F.: Kinetics of the oxidation of chromium. *Journal of the electrochemical society*, 1957, vol. 104, issue 6, p. 334-338.
- [21] Cabrera, N., Mott, N.F.: Theory of the oxidation of metals. *Reports on progress in physics*, 1948, vol. 12, p. 163-184.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratky

AISI	americká norma (american iron and steel institute)
bcc	struktura kubická prostorově centrovaná (body center cubic)
CVD	chemická depozice z par (chemical vapour deposition)
ČSN	česká státní norma
EOP	elektrická oblouková pec
fcc	struktura kubická plošně centrovaná (face center cubic)
GDOS	optická spektroskopie s buzením pomocí doutnavého výboje (glow discharge optical spectroscopy)
GIXRD	(grazing incidence X-ray diffraction)
Nd:YAG	yttrium aluminium granát dopovaný ionty neodymu
NRA	analýza pomocí nukleární reakce (nuclear reaction analysis)
PACVD	chemická depozice z par obohacovaná plasmatem (plasma asisted)
PAPVD	fyzikální depozice z par obohacovaná plasmatem (plasma asisted)
PE	polyethylén
PEN/C	plasmatická elektrolytická nitridocementace (plasma electrolytic nitrocarburising)
PIII	(plasma immersion ion implantation)
ppm	jedna miliontina (part per milion)
PVD	fyzikální depozice z par (physical vapour deposition)
rf	radiofrekvenční (radiofrequency)
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscope)
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	rozptyl rentgenového záření (X-ray diffraction)

Symboly

α	koeficient přenosu náboje	
ε	relativní prodloužení	%
η	přepětí	V
λ	tepelná vodivost	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
ρ_M	hustota materiálu	kg.m ⁻³
ρ_O	hustota oxidu	kg.m ⁻³
τ	čas	s
a	aktivita iontů v roztoku	mol.dm ⁻³
A	tažnost	%
D	depolarizátor	

E	potenciál	V
E^0	standardní potenciál	V
E_{dp}	depasivační potenciál	V
E_{kor}	korozní potenciál	V
E_p	pasivační potenciál	V
E_r	rovnovážný potenciál	V
E_{rp}	repasivační potenciál	V
E_t	transpasivační potenciál	V
F	Faradayova konstanta	96 494 C.mol ⁻¹
G	Gibbsova energie (volná entalpie)	J
H	entalpie	J
HV	tvrdost (Vicker's hardness)	
I	proud	A
J, i	proudová hustota	A.m ⁻²
J_0	výměnná proudová hustota	A.m ⁻²
J_A	anodická proudová hustota	A.m ⁻²
J_K	katodická proudová hustota	A.m ⁻²
J_{kp}	kritická pasivační proudová hustota	A.m ⁻²
J_p	korozní proudová hustota	A.m ⁻²
m	hmotnost	kg
M	molekulová hmotnost	kg.mol ⁻¹
M_M	atomová hmotnost materiálu	kg.mol ⁻¹
M_O	molekulová hmotnost oxidu	kg.mol ⁻¹
R	molární plynová konstanta	8,314 J.K.mol ⁻¹
R_m	mez pevnosti v tahu	MPa
S	entropie	J.K ⁻¹
t	teplota	°C
T	termodynamická teplota	K
w	hmotnostní zlomek	%
z	počet nábojů	