



Bakalářská práce

Korozní odolnost aluminidů železa na bázi Fe₃Al v bezolovnaté sklovině

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

Katedra materiálu

B0715A270008 Strojírenství

Pavel Šimůnek

doc. Ing. Adam Hotař, Ph.D.

Liberec 2023



Zadání bakalářské práce

Korozní odolnost aluminidů železa na bázi Fe₃Al v bezolovnaté sklovině

Jméno a příjmení:

Pavel Šimůnek

Osobní číslo:

S19000122

Studijní program:

B0715A270008 Strojírenství

Zadávací katedra:

Katedra materiálu

Akademický rok:

2021/2022

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu, týkající se korozního chování kovových materiálů a slitin na bázi Fe₃Al (aluminidy železa).
2. Proveďte laboratorní korozní testy ve sklovině.
3. Vyhodnoťte korozní odolnost vybraných slitin ve sklovině.
4. Naměřené hodnoty porovnejte s chromniklovou ocelí a dříve testovanými slitinami na bázi Fe-Al.

Rozsah grafických prací: obrázky, tabulky, grafy
Rozsah pracovní zprávy: cca 50 stránek textu
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

- [1] KRATOCHVÍL, P. Slitiny na bázi aluminidů železa, základní fyzikálně metalurgické poznatky a konstrukční použití ve strojírenství. *Hutnické listy*. 1997, (7-8), 46-52. ISSN 0018-8069.
- [2] MCKAMEY, C.G., J.H. DEVAN, P.F. TORTORELLI a V.K. SIKKA. A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. *Journal of Materials Research*. 1991, 6(8), 1779-1805. ISSN 0884-2914.
- [3] Kirsch, R. *Kovy ve sklářství*, Informatorium Praha, 1992. ISBN 80-85427-13-3
- [4] HOTAŘ, A., P. KRATOCHVÍL a V. HOTAŘ. The corrosion resistance of Fe₃Al-based iron aluminides in molten glasses. *Kovove Mater*. 2009, 47(4), 247-252. ISSN 1338-4252.
- [5] HOTAŘ, A., V. HOTAŘ a F. NOVOTNÝ. Corrosion behaviour of Fe-40Al-Zr at.% alloy in molten soda-lime glass. *Kovove Mater*. 2014, 52(03), 149-155.

Vedoucí práce: doc. Ing. Adam Hotař, Ph.D.
Katedra materiálu

Datum zadání práce: 13. října 2021

Předpokládaný termín odevzdání: 31. května 2023

L.S.

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

20. května 2023

Pavel Šimůnek

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu své bakalářské práce doc. Ing. Adamovi Hotařovi, Ph.D. za metodické vedení a odbornou pomoc, trpělivost, vstřícnost a ochotu, které přispěly k pochopení problematiky a k zdárnému dokončení bakalářské práce a Ing. Martinovi Švecovi, Ph.D. za odbornou pomoc v oblasti analýz. A také bych rád poděkoval doc. Ing. Vlastimilu Hotařovi, Ph.D. za pomoc při kvantifikaci korozně napadeného povrchu. A nakonec bych chtěl poděkoval Bc. Petrovi Šípalovi za spolupráci. Značné poděkování také patří celé mojí rodině, za podporu mého studia.

Anotace

Bakalářská práce se zabývá zjištěním korozní odolnosti a korozního chování aluminidů železa na bázi Fe_3Al legované niobem. Teoretická část se zabývá základními pojmy o aluminidech železa a jejich struktuře, mechanických, vysokoteplotních vlastnostech. Vliv legujících prvků na tyto jejich vlastnosti. Dále popisuje povrchovou, vnitřní oxidaci čistých kovů a slitin v atmosféře a při styku s roztavenou sklovinou. V závěru teoretické části se práce zabývá mechanismem koroze aluminidů železa v roztaveném křemičitém skle a nejběžnějšími druhy křemičitého skla. Experimentální část popisuje způsob a postup přípravy vzorků a korozních testů ve sklovině LIBA při teplotě 1220°C . Vyhodnocení korozní odolnosti a korozního chování proběhlo pomocí vizuální kontroly vzorků aluminidů, střepů skloviny a korozních úbytků hmotnosti. Posouzení korozně napadeného povrchu bylo provedeno pomocí vybraných parametrů. Změna chemického složení slitin aluminidů železa byla provedena pomocí SEM-EDX analýzy a skla s využitím XRF analýzy. Ze zjištěných, naměřených dat bylo provedeno porovnání s běžně využívanou austenitickou ocelí.

Klíčová slova

Aluminidy železa, mechanické a vysokoteplotní vlastnosti, korozní odolnost, oxidace, křemičité sklo, SEM-EDX analýza

Annotation

The bachelor thesis deals with the study of corrosion resistance and corrosion behaviour of Fe₃Al based iron aluminides alloyed with niobium. The theoretical part covers the basic understanding of iron aluminides and their structure, mechanical, high temperature properties. The effect of alloying elements on these properties. Further, it describes the surface, internal oxidation of pure metals and alloys in atmosphere and when in contact with molten glass. At the end of the theoretical part, the thesis discusses the mechanism of corrosion of iron aluminides in molten silicate glass and the most common types of silicate glass. The experimental part describes the method and procedure of sample preparation and the corrosion tests in the LIBA glass at 1220°C. The evaluation of corrosion resistance and corrosion behaviour was carried out by visual inspection of aluminide samples, glass shards and corrosion weight loss. The assessment of the corroded surface was conducted by using selected parameters. The change in chemical composition of iron aluminide alloys was done by using SEM-EDX analysis and that of glass by using XRF analysis. From the observed, measured data, comparison was made with the commonly used austenitic steel.

Keywords

Iron aluminides, mechanical and high temperature properties, corrosion resistance, oxidation, silicate glass, SEM-EDX analysis

Obsah

I.	TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1	Úvod.....	12
2	Aluminidy železa.....	13
2.1	Struktura aluminidů železa.....	13
2.2	Vlastnosti aluminidů železa	15
2.2.1	Vysokoteplotní vlastnosti	17
2.3	Vliv legujících prvků na vlastnosti aluminidů železa	19
2.4	Využití aluminidů železa.....	20
3	Vysokoteplotní korozní odolnost ve sklovinách.....	22
3.1	Oxidace kovů v plynném prostředí	22
3.1.1	Povrchová oxidace kovů	22
3.1.2	Vnitřní oxidace kovů	24
3.1.3	Oxidace kovů ve sklovinách	24
3.2	Chování kovů ve styku se sklovinou.....	26
3.2.1	Vliv skloviny na rozpouštění kovů	30
3.2.2	Adheze mezi sklovinou a materiálem.....	30
3.2.3	Výběr materiálu pro přímý styk s roztavenou sklovinou.....	31
3.3	Koroze aluminidů železa.....	32
3.3.1	Mechanismus oxidace aluminidů železa ve sklovinách	33
4	Skla	34
II.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35
5	Příprava vzorků.....	36
5.1.1	Struktura aluminidů železa před korozním testem	40
5.2	Korozní testy	41
6	Vyhodnocení korozního napadení vzorků	44

6.1	Dokumentace vzorků	44
6.2	Korozní úbytky.....	46
6.3	Kvantifikace korozně napadeného povrchu	48
6.4	Změna chemického složení slitin a skla.....	52
7	Diskuze	59
8	Závěr	63
9	Seznam použité literatury	64
10	Seznam obrázků, tabulek	66

Seznam použitých zkratek

at.% - atomová procenta

BCC – Body centered cubic (kubická prostorově středěná mřížka)

EDX – Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie)

hm. % - hmotnostní procenta

SEM – Scanning electron microscope (rastrovací elektronový mikroskop)

T_c – kritická (přechodová) teplota

XRF – X-ray fluorescence (rentgenová fluorescence)

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 Úvod

V současné době jsou kvůli zdravotním a ekologickým důvodům olovnatá skla obsahující oxid olovnatý (PbO) zaměňována za skla bezolovnatá.

Při zpracování bezolovnatých skel, bohužel dochází k vysokému poklesu životnosti kovových dílů strojů, které mají přímý styk se sklovinou, kvůli zvýšené korozi. Proto se v poslední době začaly hledat nové materiály, které budou lépe odolávat korozním účinkům bezolovnatých sklovin. Jednou z možných náhrad jsou právě aluminidy železa na bázi Fe_3Al , které mají vysokou odolnost vůči korozi za vysokých teplot, nízkou materiálovou cenu a nízkou měrnou hmotnost.

Tato práce se zabývá porovnáním korozního chování aluminidů železa a austenitické oceli v bezolovnaté sklovině LIBA.

2 Aluminidy železa

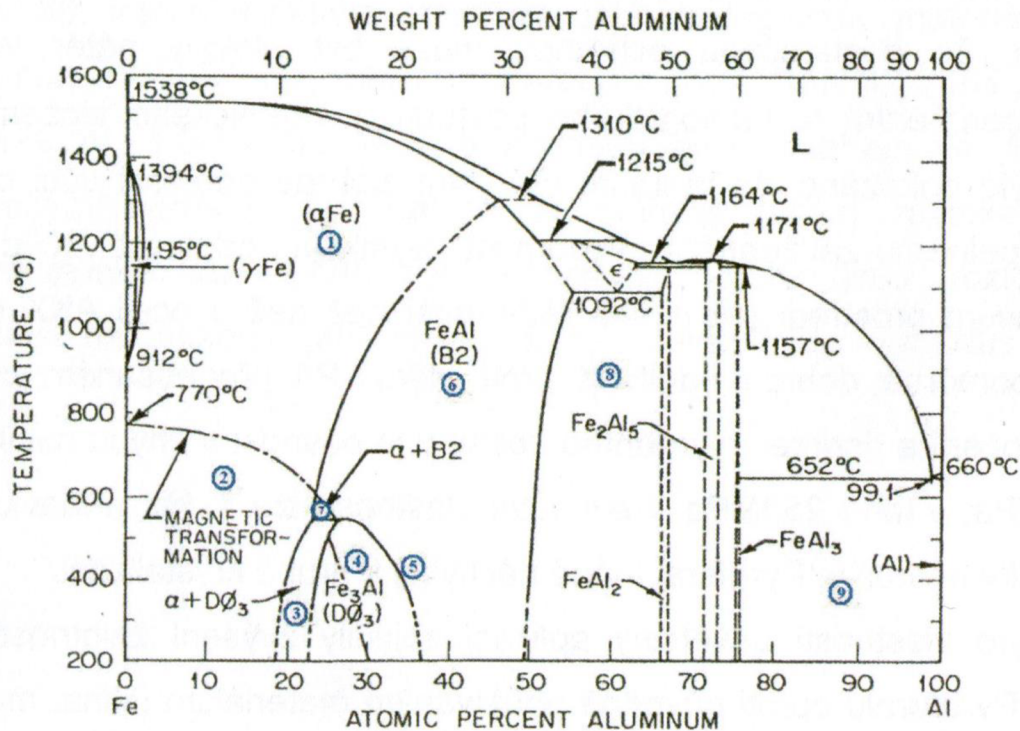
Alumidy železa jsou intermetalické sloučeniny nebo také je známe jako intermetalika. Jsou to intersticiální tuhé roztoky skládající se z atomů dvou či více prvků, v nichž jsou pod určitou kritickou teplotou T_c jednotlivé atomy uspořádány na velkou vzdálenost [1]. Díky této vlastnosti získávají intermetalika jejich specifické mechanické i fyzikální vlastnosti. Intermetalické sloučeniny jsou charakteristické tím, že jejich vlastní krystalická struktura je odlišná od struktury čistých kovů, jenž je tvoří.

Tyto sloučeniny nejsou nové, ale byly již objeveny v době starověkého Egypta před 2500 lety před naším letopočtem. Kde se využívalo intermetalické sloučeniny zlato – arsen na pokovování zlatých klenotů za účelem získat lepší otěruvzdornost. Naopak v Číně aplikovali intermetalické sloučeniny na výrobu zrcadel. Později v padesátých letech dvacátého století byly důkladněji zkoumány a podařilo se vyvinout slitinu s názvem Pyroferal, v zahraničí pak Tchugal vyráběný v Sovětském svazu a Thermagal vyráběný ve Francii [2], ale nepodařilo se ve výzkumu překonat křehkost materiálů, proto se výzkum zastavil. Na tento výzkum bylo navázáno až na konci dvacátého století v mnoha státech např. USA, Německo, Španělsko, Francie či Polsko a také i v České republice.

Alumidy železa na bázi Fe_3Al a $FeAl$ jsou považovány za konstrukční materiály, které mohou substituovat žáruvzdorné oceli s vysokým obsahem chromu a niklu.

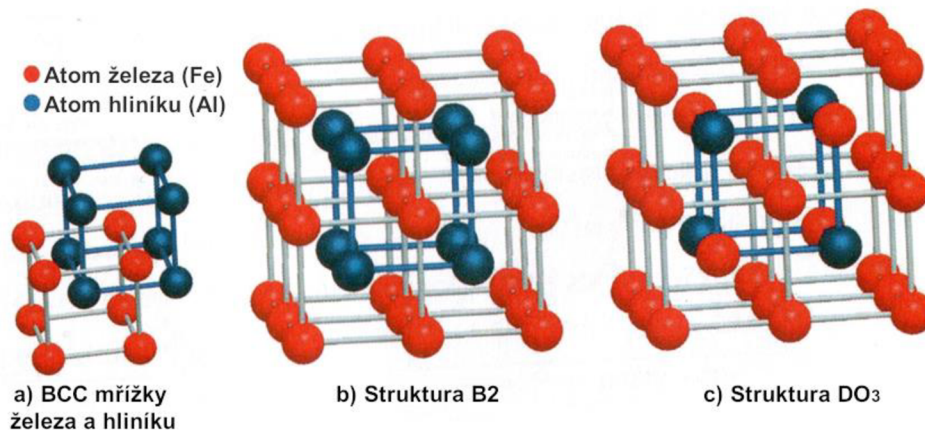
2.1 Struktura aluminidů železa

V binárním systému železo – hliník (Obr. 1) se nachází velké množství intermetalických a primárních fází, ale v reálné praxi jsou využitelné pouze fáze nacházející se na straně bohatší na železo ($FeAl$ a Fe_3Al). Tyto slitiny lze rozdělit na neuspořádanou slitinu $Fe(Al)$ s kubickou prostorově středěnou mřížkou – BCC (Obr. 1 – oblast 1, 2), na uspořádanou slitinu Fe_3Al s $D0_3$ strukturou (Obr. 1 – oblast 4) a uspořádanou slitinu $FeAl$ s B2 strukturou (Obr. 1 – oblast 6) [3].



Obr. 1 Fázový diagram Fe – Al [4]

Struktura B2 (viz Obr. 2 b) vzniká spojením BCC mřížek železa a hliníku (viz Obr. 2 a), kde BCC mřížka hliníků se posune ve všech třech osách o polovinu mřížkového parametru a rohový atom hliníku se stává středem BCC mřížky železa. Struktura DO_3 (viz Obr. 2 c) vzniká stejným způsobem, akorát se skládá z osmi základních buněk B2, u kterých nastává rovnoměrné střídání atomů hliníku a železa ve středových polohách BCC mřížky. Čímž se maximalizuje poměr mezi atomy hliníku, a dojde tak k poklesu energie.



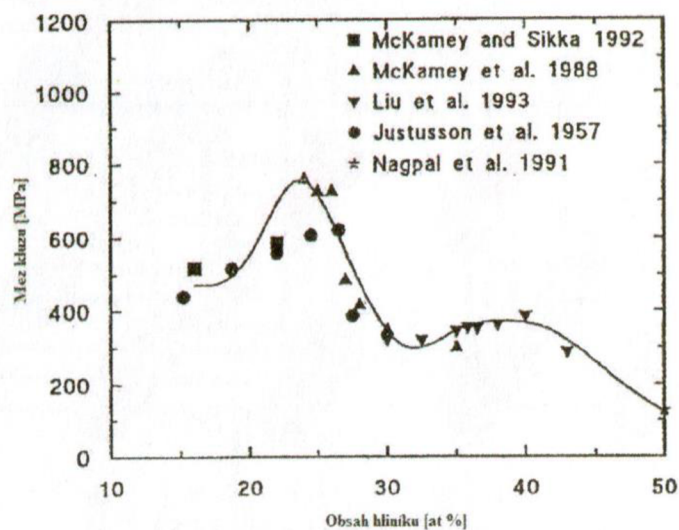
Obr. 2 Krystalové struktury B2 a DO_3 [1]

2.2 Vlastnosti aluminidů železa

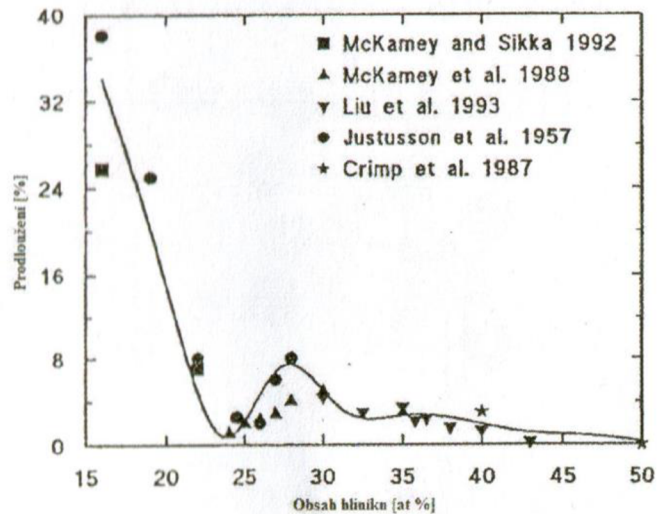
Mechanické vlastnosti a struktura u intermetalických sloučenin mají do určité míry defacto souvislost s homeopolární (kovalentní) vazbou mezi nestejnými atomy. U vlastností intermetalik záleží na velkém množství proměnných faktorů. U slitin na bázi Fe – Al se jedná zejména o typ krystalové struktury, vady v mřížce, množství a druh přidaných legur, provozní teplotu a druh tepelného zpracování [1, str. 107]. Jejich nejdůležitějšími vlastnostmi jsou např.:

- pevnost se s rostoucí teplotou nesnižuje tak rychle jako u běžných ocelí,
- nízká měrná hmotnost,
- vysoká odolnost vůči oxidaci a sulfidaci za vysokých teplot,
- levné suroviny,
- creepová odolnost.

Mez kluzu a zároveň tvrdost vzrůstá s obsahem hliníku až do 25 at. % Al, kdy nabývá maximální hodnoty. Křivku průběhu meze kluzu můžeme vidět na Obr. 3. Špička v grafu je zapříčiněna vysokou mírou uspořádanosti struktury $D0_3$ a existencí anti fázových oblastí kde jejich hranice působí jakožto překážky pro pohyb dislokací. Z pevnostního hlediska se tedy jako nejvýhodnější jeví stechiometrické složení Fe_3Al , ale problematickým aspektem slitiny s tímto složením je nízká hodnota tažnosti, jak dokumentuje Obr. 4. Z tohoto důvodu se často používá slitina s 28 at. %, která má vyšší tažnost a stále dostatečnou pevnost.



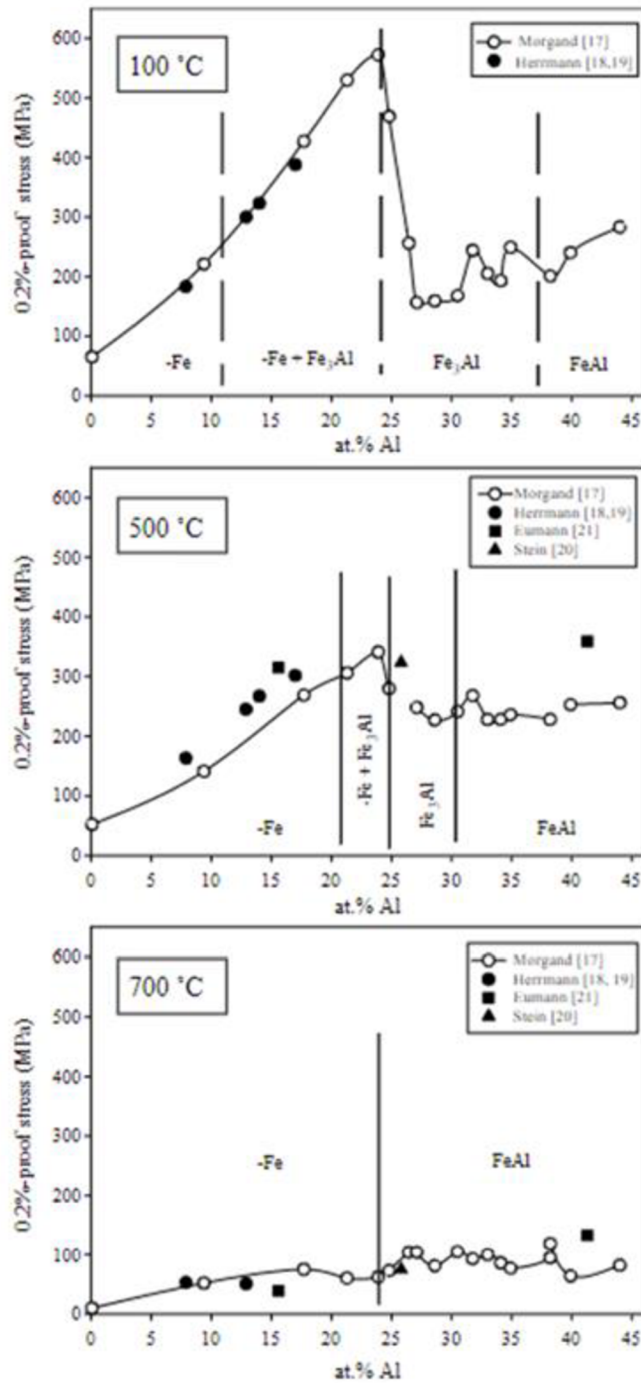
Obr. 3 Graf meze kluzu [4]



Obr. 4 Graf prodloužení [4]

Mechanické vlastnosti aluminidů železa s B2 strukturou jsou náchylné k vodíkové křehkosti. Nejběžnější příčinou je atmosférická vlhkost, která reaguje s Al v těchto slitinách za vzniku vodíku podle rovnice $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H$ [1, str. 108]. Tato křehkost má vliv na výrobu a konstrukční aplikace.

U aluminidů železa si můžeme všimnout tzv. anomálie meze kluzu, tato anomálie se charakterizuje tak že při vyšší teplotě se zvětšuje pevnost na mezi kluzu. Tato Anomálie je nejlépe vidět při teplotách 100 °C až 500 °C, viz. Obr. 5. Tuto anomálii můžeme zlepšit pomocí legur jako jsou např. molybden nebo zirkonium.



Obr. 5 Graf meze smluvní hodnoty meze kluzu pro určité teploty v závislosti na obsahu hliníku [5]

2.2.1 Vysokoteplotní vlastnosti

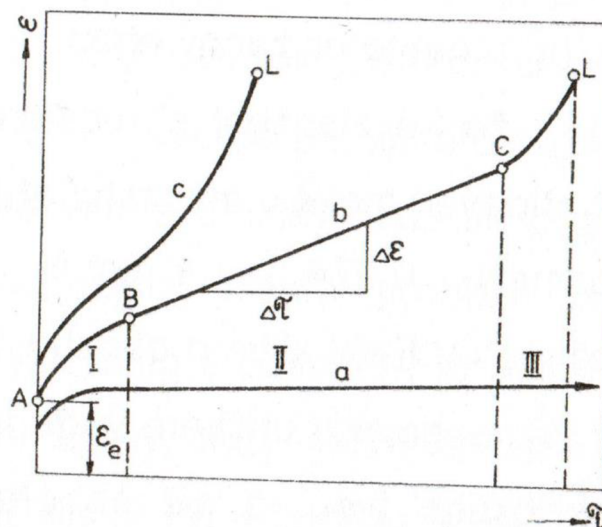
Aluminidy železa se strukturou B2 a DO₃ mají dobré využití ve vysokoteplotních aplikacích kvůli své velmi dobré odolnosti vůči oxidaci, nízké hustotě a vysoké teplotě

tání. Důležitou vlastností u vysokoteplotních aplikací je právě creepová odolnost, jelikož se vyžaduje vysoká odolnost proti porušení a deformacím materiálu při dlouhodobém namáhání za vysokých teplot.

Creepová odolnost neboli tečení je definována jako pomalá plastická deformace materiálu vyvolaná trvalým působením stálého napětí a teploty [1]. Creep nastává, když se dosáhne specifického napětí, které je pod mezí kluzu v tahu za určité teploty. Existuje vztah $T > 0,5 * T_m$, T_m je zde teplota tání kovu.

Creepové chování materiálů je popsáno křivkou tečení, viz Obr. 6, tedy závislostí deformace na čase [1]. Křivka se dělí na hlavní oblasti (I, II, III). V první oblasti (interval mezi body A a B), viz Obr. 6, nastává deformační zpevňování a pak pokles rychlosti creepu. V této oblasti se dislokace začínají pohybovat, ale postupně jsou zablokovány překážkami, zrna se v této oblasti deformují tzv. hrubým pod kluzem. V druhé oblasti (interval mezi body B a C) nastává k ustálenému tečení, viz Obr. 6. Zde se určuje rychlost tečení. Zrna v této oblasti se natáčí a dochází k zřetelným posuvům. Ve třetí oblasti (interval mezi body C a D, Obr. 6) nastává nestabilní tečení, který způsobuje porušení soudružnosti materiálu na hranicích zrn.

U aluminidů železa se strukturou $D0_3$ dochází k prudkému zvýšení rychlosti tečení při teplotě cca $600\text{ }^\circ\text{C}$ a dále ke křehkému interkrytalickému poškození. Aluminidy železa se strukturou B2 mají podobnou odolnost proti creepu jako kovy s BBC mřížkou. Zlepšení creepové odolnosti lze dosáhnout legováním nebo žiháním.

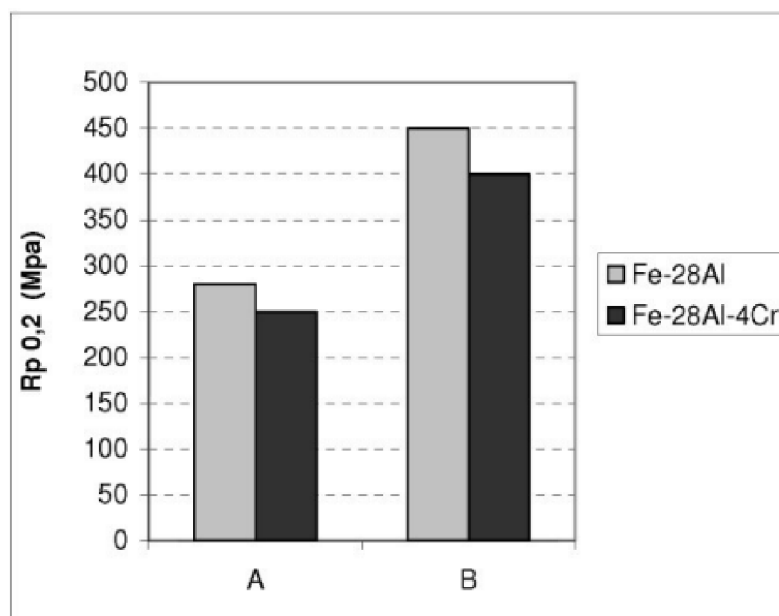


Obr. 6 Křivky tečení materiálů v různých napěťových a teplotních podmínkách (a, b, c), hlavní úseky (I, II, III) vysokoteplotního tečení b s vyznačením rychlosti tečení a počáteční elastické deformace tělesa ϵ_e [6]

2.3 Vliv legujících prvků na vlastnosti aluminidů železa

Nedostatky aluminidů železa můžeme eliminovat pomocí legujících prvků. Mnoho legur má kladný vliv na zvýšení mechanických vlastností (pevnost, mez kluzu, tažnost atd.), oxidační, korozní a creepové odolnosti aluminidů železa. Nejběžnější legující prvky u aluminidů železa jsou chrom, niob, zirkonium, bor, cer a molybden a dále i vanad

Chrom: zlepšuje tažnost aluminidů (až na dvojnásobek) při pokojové teplotě, ale zároveň snižuje mez kluzu, viz Obr. 7. Chrom pravděpodobně potlačuje vznik $D0_3$ mřížky a stabilizuje B2 strukturu [1, str. 109]. Chrom zlepšuje i creepovou odolnost. A dále zvyšuje teploty fázových přechodů ze struktury B2 na strukturu $D0_3$.



Obr. 7 Vliv přidavku chromu na mechanické vlastnosti Fe - 28 at. % Al při pokojové teplotě žihání označené A vede k uspořádání $D0_3$, zatímco při žihání B vzniká částečně uspořádání B2 [4]

Niob: zvyšuje odolnost proti vysokoteplotnímu creepu, ale také většinou způsobuje pokles tažnosti při pokojové teplotě [1]. Rozpustnost niobu v aluminidech železa je nízká, ale lehce se spojuje s uhlíkem a borem za vzniků karbidů, boridů. Právě vznik těchto karbidů zamezuje pohybu dislokací a zpevňuje hranice zrn. Jsou-li aluminidy železa legovány niobem a zároveň malým množstvím zirkonia, získá slitina výrazně vyšší creepovou životnost, která se může zlepšit až padesátinásobně [1, str. 109-110]. Niob také zvyšuje, jako chrom, teploty fázového přechodu ze struktury B2 na strukturu $D0_3$.

Zirkonium: kromě zvyšování pevnosti při pokojové teplotě a vysokoteplotní creepové odolnosti vylepšuje tažnost a odolnost proti vzniku únavových trhlin. Vyžiháním materiálu lze navýšit pevnost i creepovou odolnost. Zirkonium oproti legujícím prvkům jako jsou molybden a niob má při identickém množství vyšší vliv na vzrůst meze kluzu.

Bor: má kladný vliv na tažnost aluminidů železa, tím že dochází ke zpevnění zrn a hranic zrn. Díky interkrystalické segregaci má bor jakožto legující prvek velmi dobrý účinek, jelikož bor působí jako „dárce“ elektronů pro nenasycené vazby na rozhraních např. na hranicích zrn. V Tab. 1 můžeme vidět, že přidání 0,05 at % boru do aluminidu železa mělo za následek zvýšení meze kluzu při pokojové teplotě. Dále pak můžeme zlepšit obrobitelnost i tažnost aluminidů železa přidáním malého množství uhlíku.

Tab. 1 Vliv žihání a složení na vlastnosti slitin Fe₃Al při pokojové teplotě [7]

žihání na vzduchu a kalení do oleje složení slitiny (at, %)	850 °C/1h + 500 °C/150h DO ₃			750 °C/1h B2 + DO ₃		
	Rp 0,2(Mpa)	Rm (Mpa)	A5 (%)	Rp 0,2(Mpa)	Rm (Mpa)	A5 (%)
Fe-28Al	279	514	3,7	434	716	8
Fe-28Al-4Cr	228	554	8,2	382	752	14,6
Fe-28Al-5Cr-0,1Zr-0,05B	312	546	7,2	480	973	16,4
Fe-28Al-5Cr-0,5Nb-0,2C	320	679	7,8	384	930	16,9
Fe-28Al-5Cr-0,5Nb-0,5Mo-0,1Zr-0,2B	379	630	5,0	589	965	10,2

Cer: zlepšuje tažnost díky zrychlené tvorbě vrstvy Al₂O₃ a Cr₂O₃. Tímto se zabraní difuzi vodíku a vzniku vodíkové křehkosti. Dále také vytváří precipitáty a zjemňuje zrno.

Molybden a Vanad: zlepšují jak pevnost v tahu, tak i vysokoteplotní odolnost.

2.4 Využití aluminidů železa

Aluminidy železa s B2 a DO₃ strukturou lze využít pro vysokoteplotní aplikace z důvodu excelentní odolnosti vůči oxidaci, vysoké teploty tání a nižší měrné hmotnosti. Zatím co neuspořádané slitiny Fe (Al) s kubickou prostorově středěnou mřížkou zatím nenašly využití jako konstrukční materiály z důvodu nedostatečné pevnosti, aluminidy železa konkurují ocelím s vysokým obsahem chromu, niklu a některým niklovým slitinám.

Aluminidy železa se dají využít v následujících aplikacích:

- Slinované pórovité filtry v zařízení pro zplyňování uhlí:

Filtry se využívají k oddělování látky z plynu, který vzniká při zplyňování uhlí a obsahuje vysoký obsah síry. Filtry se vyrábí slinováním prášku na vybranou pórovitost.

- Topné elementy, ponorné vařiče:

Dráty jsou využívány pro topná tělesa v topinkovačích, pecích a sušičkách. Tvářitelnost aluminidů železa při pokojové teplotě významně omezuje výrobu drátů.

- Součásti pecí:

U tohoto lze využít vysoké oxidační odolnosti aluminidů na různé součásti jako jsou retorty, válečky, tyče apod.

- Katalytické vrstvy konvertorů:

Folie, které se využívají u konvertorů jsou vyráběny pomocí válcování za tepla s následným válcováním za studena a opět lze využít vysoké oxidační odolnosti aluminidů.

- Regenerátorové desky:

Aluminidy železa je možné využít jako výměník tepla v plynové turbíně kvůli jejich vysoké oxidační sulfidační odolnosti.

- Součásti pro aplikace v roztavených solích a nádoby pro chemickou výrobu:

Slitiny se dobře snášejí s okysličujícími a uhlíkatými solemi. Využití se přepokládá pro výrobu nádob transportních a rotujících součástí. Výroba zahrnuje kombinaci lití, zpracování ingotů za tepla a svařování [7, str. 50].

- Stínění:

Aluminidy je možné využít v elektrárnách proti oxidaci trubek, jde o výstelky trubek tloušťky 3 až 4 mm.

- Výfukové systémy a jiné součásti benzinových a naftových motorů:

Opět lze využít odolnosti proti oxidaci. Možností je také využití difuzní vrstvy, která se vytvoří mezi aluminidem železa a součástmi motorů z hliníkových slitin.

3 Vysokoteplotní korozní odolnost ve sklovinách

Ve sklářském průmyslu se objevují nové požadavky na materiály odolávající vysokým teplotám, působení agresivních plynů a roztavené skloviny. Zároveň musí splňovat požadavky jak na mechanické, tak i na fyzikální vlastnosti. Požadavky na materiály používané ve sklářském průmyslu se výrazně odlišují od požadavků na běžné konstrukční materiály. U sklářských materiálů nelze brát informace z jiných oborů, kde se využívají materiály za vysokých teplot bez nutnosti znát, reakce mezi sklovinou a materiálem.

Ve sklářském průmyslu materiály operují při vysokých teplotách, což vede k oxidaci povrchu, která nevzniká jenom kvůli vzduchu, ale většinu času vzniká kvůli reakci se sklovinou. Extrémními případy jsou povrchy sklářských forem, rekuperátorových trubek a dalších sklářských zařízení, které pracují v kombinovaném prostředí vzduchu, výparů ze sklovin, spalin, zbytků mazadel atd. [8]. Proto je potřeba znát alespoň základní informace o struktuře materiálů a o jejich přeměnách za vysokých teplot a také změny mechanických a fyzikálních vlastností v závislosti na teplotě. Dále je nutné znát oxidační chování na vzduchu a korozní chování v konkrétní sklovině.

3.1 Oxidace kovů v plynném prostředí

3.1.1 Povrchová oxidace kovů

Materiály, které se používají nejen ve sklářském průmyslu, reagují se vzduchem, proto je potřeba znát rychlost oxidace materiálů. Tato rychlost se vyjadřuje korozním úbytkem kovu, např. mm za rok, což dovoluje určit životnost součástí používané za zvolených podmínek [8, str. 17]. V laboratorních podmínkách se rychlost oxidace stanovuje z hmotnostního přírůstku. Rychlost reakce mezi vzduchem a materiálem je obvykle určována rychlostí kyslíku vnikajícího vrstvou okují materiálu, které se nacházejí na povrchu materiálu a chrání ho před oxidací.

Tento ochranný charakter okují můžeme popsat pomocí Pillingovým – Bedworthovým poměrem (φ). Hodnoty φ , viz Tab. 2, lze pro některé materiály určit

z hustoty materiálů, oxidů a z daných atomových, molekulových hmotností viz rovnice 1.1.

$$\varphi = \frac{M_{ox} \cdot \rho_{ox}}{M_{mt} \cdot \rho_{mt} \cdot n} \quad (1.1)$$

φ je ochranný charakter okují, M_{ox} je molární hmotnost oxidů, ρ_{ox} je hustota oxidů, M_{mt} je molární hmotnost materiálu, ρ_{mt} je hustota materiálu, n je počet atomů kovu v oxidu

Tab. 2 Tabulka Hodnot φ pro běžné kovy

Kov	Oxid	Poměr φ	Kov	Oxid	Poměr φ
Na	Na ₂ O	0,55	Mn	MnO	1,79
Mg	MgO	0,81	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Ca	CaO	0,64		Fe ₂ O ₄	2,1
Ti	TiO ₂	1,7	Co	CoO	1,86
Zr	ZrO ₂	1,5	Ni	NiO	1,65
V	V ₂ O ₅	3,19	Cu	CuO	1,72
Cr	Cr ₂ O ₃	2,07	Al	Al ₂ O ₃	1,28
Mo	MoO ₃	3,3 - těžká	Sn	SnO ₂	1,32
W	WO ₃	3,35	Pb	PbO	1,31

Jeli poměr φ menší než 1, ochranná vrstva okují plně nepokryje plochu materiálu, a tudíž ho plně neochrání před oxidací, která postupuje rychleji (Obr. 8). Optimální stav ochrany nastává, když je poměr φ mezi hodnotami 1 až 2, kdy vrstva okují pokrývá celý povrch materiálu, viz Obr. 8. Při φ větší, než dva je vrstva okují náchylná k praskání a odlupování, viz Obr. 8. Při oxidaci slitin v jednoduchých prostředích je pak vrstva okují tvořena nejen oxidy, ale také křemičitany, spinely, sulfidy a dalšími sloučeninami a její vlastnosti lze jen těžko předpovídat [8].



Obr. 8 Schéma struktury vrstvy okují dle Pillingova – Bedworthova poměru, $PBR = \varphi$ [9]

3.1.2 Vnitřní oxidace kovů

Jsou to jevy, které umožňují kyslíku proniknout do materiálu a vytvořit uvnitř oxidy. Kyslík postupuje difúzními pochody materiálem nejčastěji po hranicích zrn, kde prioritně reaguje s nečistotami, nejčastěji s uhlíkem, jak volným, tak i vázaným ve formě karbidů. U čistých kovů můžeme vidět zřetelnější vnitřní oxidaci pouze, když kov dokáže rozpustit větší podíl kyslíku.

Běžnější je však vnitřní oxidace slitin. Při vnitřní oxidaci v materiálu se vytváří pod vrstvou okují oblast, která obsahuje malé částice oxidů. Rychlost oxidace je závislá na rychlosti difúze kyslíku do materiálu, nikoliv koncentrací v plynu, což znamená, že pro intenzivní zpomalení oxidace musíme vytvořit ochranou atmosféru s teoreticky nulovým obsahem kyslíku, což je ve skutečných podmínkách velmi těžké.

Odolnost materiálů proti oxidaci můžeme zlepšit pomocí povrchových úprav. Pro menší teploty můžeme použít např. nitridování, chromování, různé speciální barvy atd. Naopak pro vyšší teploty se používají keramické povlaky. Tyto povlaky se velmi špatně spojují se základním materiálem, a proto stékají nebo jsou porézní. Pokud používáme součást za vysokých teplot a povrchová ochrana není možná, tak se musí součást velice intenzivně chladit, aby povrchová teplota součásti byla pod kritickými hodnotami. Ve sklářství jsou to například vodou chlazená ústí zakladačů kmene, držáky elektrod atd.

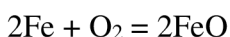
3.1.3 Oxidace kovů ve sklovinách

Kovové materiály se často používají ve styku s roztavenou sklovinou. Jedná se o elektrody, držáky elektrod, termočláňkové trubky, součásti feederů, výtokové trubky, součásti strojů pro zvlákňování skla, ale i lázeň při výrobě plaveného skla, sítě zalévané do skla, zátavy atd. [8, str. 21]. Vždy je největší problém reakce kovů se sklovinou. Rozpouštění materiálů ve sklovině má vždy povahu oxidace. Drahé kovy jako jsou např. zlato, platina a stříbro se ve sklovině vyskytují v koloidní formě, jinak všechny ostatní kovy se ve sklovině vyskytují v iontové formě. Pouze u elektrod, které jsou hodně proudově zatížené může občas nastat koloidní rozpouštění.

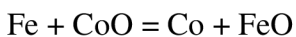
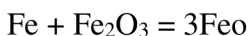
Oproti oxidaci v plynném prostředí se ve sklovinách nevytváří povrchová ochranná vrstva oxidů, jelikož vzniklé oxidy se ihned rozpouštějí v okolní sklovině a jsou odplavovány difúzí a prouděním. Ochranná vrstva v okolí kovového materiálu se může objevit pouze ve formě „mrtvé“ vrstvy skloviny, která je nasycena produkty oxidace.

Forma oxidace ve sklovinách může mít odlišné průběhy podle určitých podmínek:

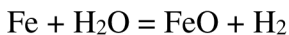
- 1) Nejjednodušší je reakce kyslíku rozpuštěným ve sklovině nebo difundujícím z atmosféry, případně rozpuštěným v kovu podle rovnice (železo uvedeno jako příklad) [8, str. 22].



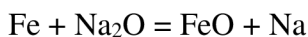
Kyslík se ve sklovině vyskytuje v malém množství, jeho přesun mohou zajistit určité kovy např. železo, mangan, chrom, titan, arsen atd., které se vyskytují ve sklovině ve dvou oxidačních číslech např.:



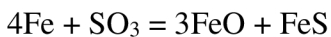
Oxidaci dokáže zapříčinit i voda která se vyskytuje ve většině sklovinách. Reakce je spojená s produkcí vodíkových bublin.



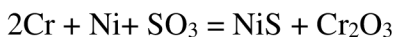
- 2) V taveninách hojných na alkálie dochází k reakci.



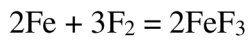
- 3) Mechanismus rozpuštění, který způsobuje reakce oxidu sírového, který se nachází v technických sklech. S železem reaguje ve dvou stupních.



První reakce nastane, pokud je malé množství železa a dostatek oxidu sírového. Druhá reakce nastane, když je přebytek železa. Speciálním případem je složitá reakce, které nastane při reakci chromoniklových slitin.



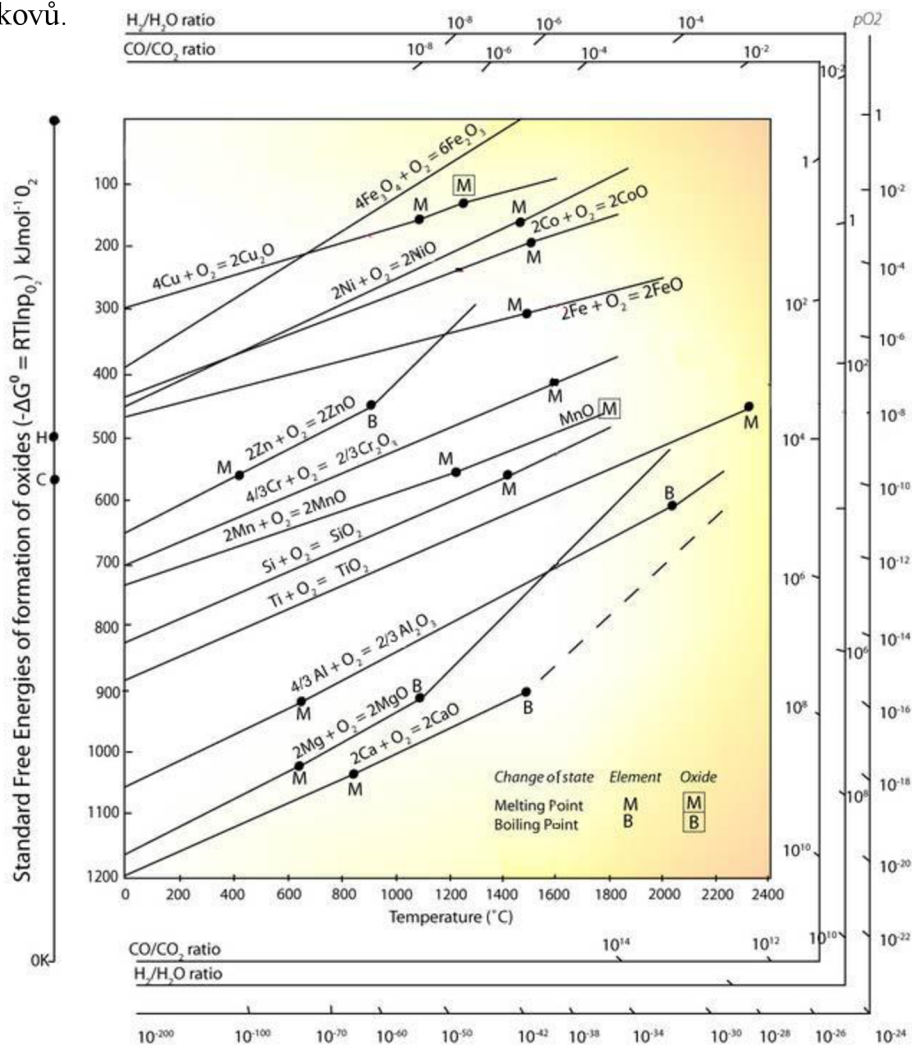
4) Ve sklovinách, které obsahují fluor může nastat i reakce.



Podobně reagují i chloridy.

3.2 Chování kovů ve styku se sklovinou

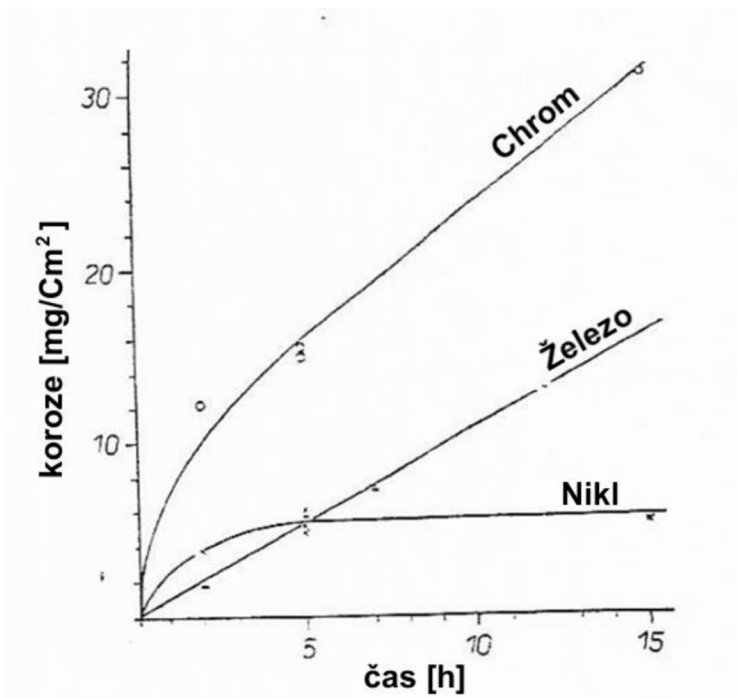
Oxidační reakce kovů můžeme popsat pomocí jejich volné entalpie v závislosti na teplotě (Ellinghamův diagram) viz Obr. 9. Entalpie konkrétních látek jsou ve volném stavu a ve skupenství patřící k určité teplotě. Z digramu můžeme posoudit pravděpodobnost jednotlivých reakcí, také můžeme posoudit chování jednotlivých čistých kovů.



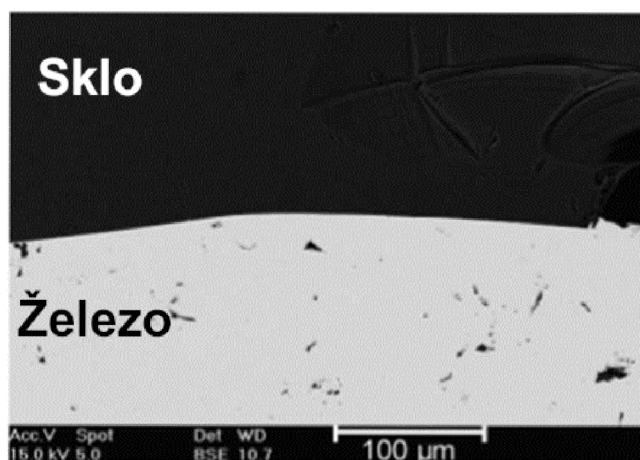
Obr. 9 Ellinghamův diagram [10]

Železo: oxiduje podle rovnic, které byly zmíněny v kapitole 3.1.3. Jak lze vidět v Tab. 2 železo má střední ochranný charakter. Jeho rychlost rozpuštění při 1 300 °C v sodnovápenaté obalované sklovině je konstantní a pohybuje se přibližně kolem hodnoty $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (Obr. 10).

Po oxidaci je povrch železa hladký a lesklý, viz Obr. 11. Při reakci železa se sklovinou vznikají ve sklovině sulfidy, které společně se železem dávají povrchu hnědé až červené zbarvení, a hranice mezi zrnny jsou výraznější. Přímo u železa je sklovina zbarvená do hněda až černa, dále od železa je sklovina zbarvená zeleně.

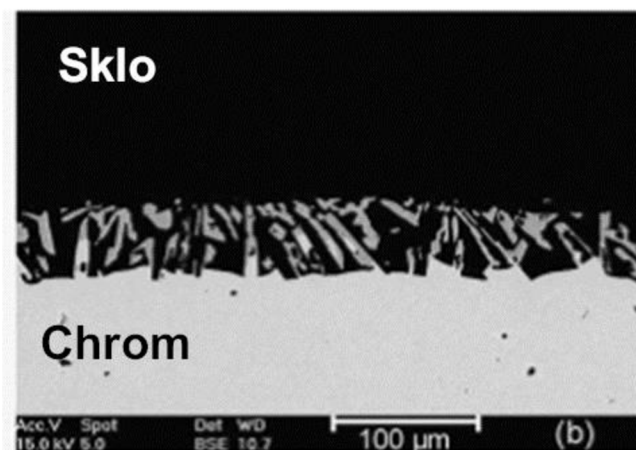


Obr. 10 Časová závislost rozpuštění čistých kovů v sodnovápenaté sklovině při 1 300 °C. [11]



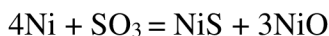
Obr. 11 Struktura čistého železa po 100 hodinách ve standardním skle při 1 050 °C [12]

Chrom: se ve sklovině rozpouští velice rychle, viz Obr. 12. Po 15 hodinách při 1 300 °C na povrchu ulpívá zelené až modré sklo. Na povrchu se pak vytváří vrstva chromu, do kterého zasahují táhlé vměstky, viz Obr. 13. Tato vrstva pravděpodobně mírně zpomaluje rychlost koroze. Pod vrstvou byly pozorovány ostrohranné vměstky silicidů či nitridu chromu.



Obr. 12 Struktura čistého chromu po 100 hodinách ve standardním skle při 1 050 °C [12]

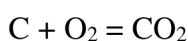
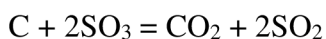
Nikl: se rozpouští ve sklovině ze začátku rychle, a následně rychlost koroze výrazně zpomaluje. Při oxidaci dochází ke vzniku sulfidů, a patrně dochází i k reakci:



Sulfid nikelnatý proniká do niklu, kde tvoří ochrannou vrstvu, která zabraňuje dalšímu rozpouštění. Povrch niklu má na sobě malé krátery a prohlubně.

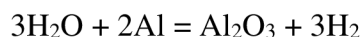
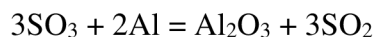
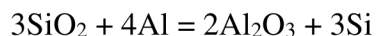
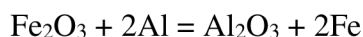
Dále byla pozorována mezi krystalová koroze. Naopak, oxid nikelnatý zůstává ve sklovině. Sklovina má modravé zbarvení a u povrchu niklu se ve sklovině objevují bublinky, tvorba těchto bublinek je spojována s reakcí niklu a oxidu sírového.

Uhlík: se vyskytuje v kovech na bázi železa, chromu a niklu. Kvůli vysoké hodnotě reakční entalpie uhlík, se oxiduje dříve než matrice slitiny. Při jeho reakci platí rovnice:



Méně se vyskytuje druhá rovnice.

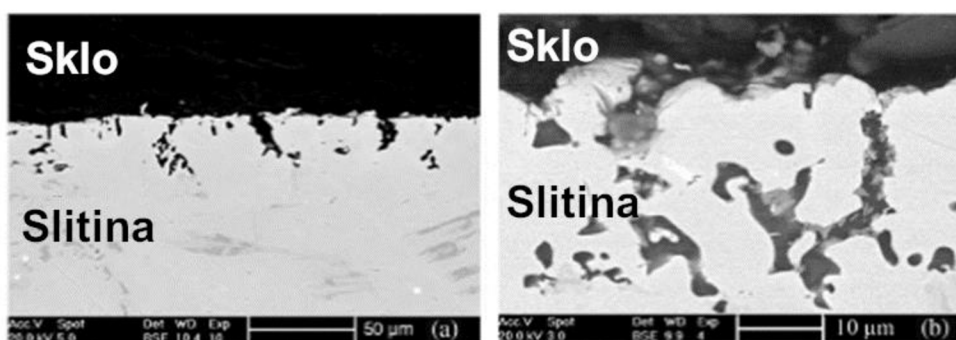
Hliník: reaguje se sklovinou pouze v roztaveném stavu, kde účinkuje jako intenzivní redukční činidlo. Předpokládané reakce jsou:



Hodnota redukce je závislá na množství hliníku, který je k dispozici. Vyredukované prvky zmizí v rozpuštěném hliníku. Nejběžnější je vytvoření kovového křemíku, který pak ve sklovině tvoří černé kamínky. Můžeme očekávat, že podobně se bude chovat i hořčík, ale redukční účinek bude výraznější.

Slitiny na bázi Ni – Fe – Cr – C: se ve sklářském průmyslu využívají při styku se sklovinou velice často. Obalovaná sklovina má po reakci s těmito slitinami zelenou až tmavě zelenou barvu, u slitin se slabší odolností až černou. Bubliny ve sklovině vznikají reakcí s uhlíkem, který je přítomný ve slitinách. U slitin s obsahem uhlíku nad 0,1 % došlo k oduhličení. Naopak došlo u všech slitin k zvýšení obsahu síry.

Slitiny na bázi Fe – Cr – Ni mají třikrát až sedmkrát a slitiny Ni – Cr až desetkrát větší rychlost rozpuštění oproti teoretickému výpočtu z chování jednotlivých kovů. Právě nikl v těchto slitinách způsobuje rychlejší rozpouštění železa a chromu, viz Obr. 13.

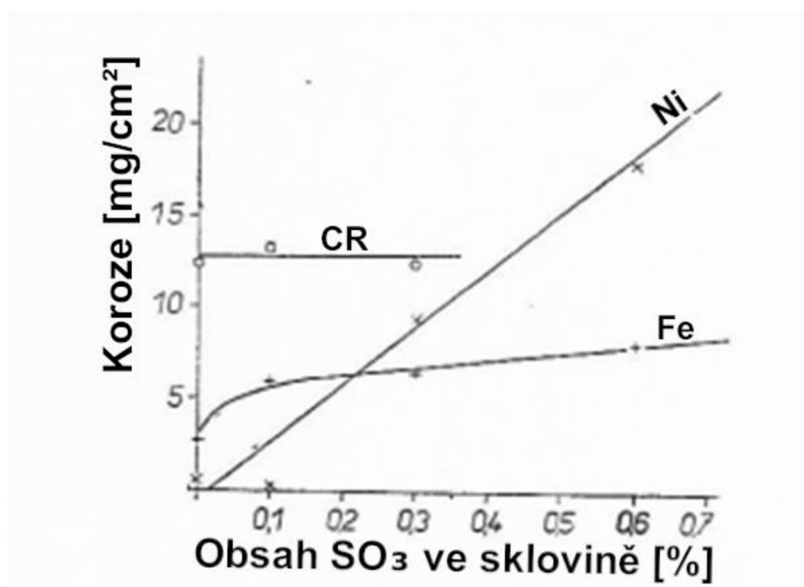


Obr. 13 Struktura slitin na bázi Niklu po 2 hodinách ve standardním skle při 1 050 °C [12]

3.2.1 Vliv skloviny na rozpouštění kovů

Vliv na rychlost rozpouštění materiálu má oxidační schopnost skloviny. Čím větší je obsah rozpouštěného kyslíku, oxidu sírového a dalších oxidovadel ve sklovině, tím rychlejší bude rozpouštění materiálu (Obr. 14).

Oxidační schopnost lze popsat pomocí volné reakční entalpie. Jak bylo již zmíněno v předchozí kapitole 3.2, k rozpouštění materiálu dochází na styčném povrchu a vzniklé oxidy z reakce se rozpouštějí ve sklovině a jsou odplavovány, a právě toto odplavování je závislé na rychlosti přenosu roztavených iontů, které je způsobeno buď difúzí nebo prouděním. Z toho plyne, že velký vliv na rozpouštění bude mít viskozita skloviny. Vysoká viskozita v okolí kovu bude zpomalovat difúzní pochody i proudění a tím i vlastní rozpouštění.



Obr. 14 Vliv obsahu SO₃ ve sklovině na rozpouštění čistých kovů. Sodnovápenatá sklovina, 1 300 °C, doba styku 6 hod. [11]

3.2.2 Adheze mezi sklovinou a materiálem

Při styku skloviny a materiálu může nastat vzájemné přilepení (adheze). Ve sklářském průmyslu může být adheze buď nežádoucí např. u forem nebo naopak žádoucí např. u zátavů a tvarování skloviny, kde je žádoucí co nejsilnější adheze. Mezní teplotu, pod kterou k adhezi nedochází nazýváme teplota lepení skloviny a kovu. Teplotu lepení skloviny a kovu zvyšují látky, které produkují plyny a tím tvoří izolační plynovou mezivrstvu (nepřilnavý povrch) jako jsou např. grafit, mazadla forem a molybden, dále

pak látky tvořící práškový povrch (šamot). Mazadla forem mohou zvednout teplotu lepení skloviny a kovu až o 50 °C.

Teplotu lepení skloviny a kovu ovlivňuje sklovina, dále přitlačný tlak mezi sklovinou a materiálem a čas styku. Na druhou stranu chemické složení a povrchové napětí skloviny nemá na teplotu lepení žádný vliv. Čím delší je čas styku skloviny s materiálem tím menší je teplota lepení skloviny a kovu to stejné platí i u tlaku. Účinky na teplotu lepení skloviny a kovu lze popsat pomocí rovnice 2.1

$$\log \eta_h = 0,81 \cdot \log p + 1,26 \cdot \log t + 4,47 \quad (2.1)$$

η_h je viskozita lepení [dPa · s], p je tlak [Pa] a t je doba styku skloviny a kovu [s]

Oxidace povrchu materiálu a jeho drsnost nemá na teplotu lepení skloviny a kovu skoro žádný účinek. Ve sklářském průmyslu se lepení s jistotou dá vyhnout snížením teploty styčného povrchu pod mezní teplotu lepení skloviny a kovu toho se dá dosáhnout např. silnějším chlazením, použitím materiálu s dobrou tepelnou vodivostí, menším přitlačným tlak, kratšími časy doby styku nebo, jak bylo zmíněno výše, použitím mazadel.

3.2.3 Výběr materiálu pro přímý styk s roztavenou sklovinou

Materiály, které se používají pro přímý styk se sklovinou jsou většinou částečně ponořeny v pomalu proudící sklovině, kde nevzniká pasivační ochranná vrstva a částečně se nachází v pecním prostředí, kde se pracovní teplota pohybuje kolem 1 200–1 250 °C. Základní požadavky na materiál přicházející do kontaktu se sklovinou jsou:

- korozní odolnost materiálu by měla být taková, aby při pracovní teplotě splňovala dané povolené korozní ubytky,
- oxidace materiálu nemůže být lokální, dále by neměla vytvářet bubliny a způsobit nežádoucí zbarvení skloviny,
- materiál by měl mít při pracovní teplotě přijatelnou korozní odolnost vůči pecnímu prostředí,
- materiál by měl mít při pracovní teplotě takovou pevnost, aby nedocházelo k nepovoleným deformacím.

Nejlépe je použití slitin s malým obsahem uhlíku, čím menší obsah tím lépe. Dále by měla slitina být homogenní, jelikož hranice zrn napomáhají oxidaci a s velmi malým obsahem nečistot. Lepší korozní odolnost ve sklovině, jak chromniklové slitiny nabízí čisté železo, které ale naopak rychle oxiduje na vzduchu. Podobnou odolnost jako železo nabízí také čistý nikl. Tvářené chromové oceli s malým obsahem uhlíku a bez obsahu niklu nabízí dobrou korozní odolnost jak ve sklovině, tak i na vzduchu.

3.3 Koroze aluminidů železa

Aluminidy železa nabízejí velmi dobrou vysokoteplotní korozní odolnost ve sklovinách a taveninách solích, v oxidační a sulfidačních prostředí, v parách, které obsahují chlór a v silně nauhličujících směsích plynů.

Vysoká odolnost v atmosféře obsahující kyslík je způsobená tím, že se tvoří vrstva oxidu hlinitého ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), která vytvoří bariéru mezi okolním prostředím a aluminidem. Při procesu oxidace ale můžou v závislosti na podmínkách a chemickém složení aluminidů vznikat i odlišné modifikace oxidu hlinitého (např. γ -, δ -, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). V termodynamickém systému Al – O jsou tyto modifikace stabilní při jiných teplotách. Nejlepší ochranné vlastnosti nabízí právě modifikace alfa.

Ochranné působení vrstvy oxidu hlinitého je omezeno na určitou dobu, tj. oxidační životnost. Tato oxidační životnost je pro aluminidy vymezená časem, kdy vrstva oxidu hlinitého chrání slitinu díky dostatečnému množství hliníku ve slitině. Při zahájení oxidace se pomalu začne vytvářet vrstva oxidu hlinitého, která často praská a odlupuje se. Při obnovování vrstvy oxidu hlinitého dochází k úbytku hliníku nejdříve pod povrchem a poté i v celém průřezu. Poté co se obsah hliníku sníží pod mez potřebnou ke tvorbě efektivní vrstvy (cca. kolem 19 at. % hliníku pro binární slitinu Fe – Al) nastane tzv. breakaway oxidation = zrychlená oxidace.

Jinými slovy, pokud chceme u aluminidů delší oxidační životnost musíme zvolit slitiny s dostatečným obsahem hliníku. Rychlost tvorby oxidu hlinitého můžeme popsat pomocí parabolické rychlostní konstanty k_p , která je odvozena z parabolického zákona (3.1).

$$(\Delta m/A)^2 = k_p \cdot t \quad (3.1)$$

$\Delta m/A$ je hmotnostní úbytek (přírůstek) rozdělený na jednotku plochy [mg/cm^2], a t je čas [s]. Parabolická rychlostní konstanta se využívá pro porovnání chování různě složených slitin.

3.3.1 Mechanismus oxidace aluminidů železa ve sklovinách

Při oxidaci aluminidů železa v sodnovápenaté sklovině je charakteristická přednostní difuze hliníku k povrchu vzorku a poté jeho následná oxidace. Hliník reaguje s SiO_2 za vzniku Al_2O_3 a Si [2, str. 20]. Zvýšený výskyt Al_2O_3 v blízkosti povrchu zvyšuje viskozitu skloviny a tím dochází ke zpomalení rozpouštění slitiny na bázi Fe-Al [2, str. 20].

Křemík ze skloviny tvoří okolo aluminidů drobné částice, které mají za následek intenzivní šedé zbarvení, pokud je redukční účinek hliníku nižší, tak hliník reaguje s oxidem sírovým (SO_3) a oxidem železitým (Fe_2O_3) a vzniká žluto-hnědé zbarvení skloviny. Přítomnost malých bublin v okolí aluminidů můžeme vysvětlit jako reakce hliníku (Al) s oxidem sírovým (SO_3) za vzniku oxidu siřičitého (SO_2).

U olovnatého křišťálu nastává k přednostnímu rozpouštění hliníku. Hliník reaguje nikoli jen s oxidem křemičitým (SiO_2) nýbrž i s oxidem olovnatým (PbO) za vzniku křemíku (Si) a olova (Pb). Malé kuličky křemíku a olova způsobují typické šedé zbarvení skloviny.

4 Skla

Sklo je amorfni látka. Sklo se vyznačuje svou tvrdostí a křehkostí a svou charakteristickou průhledností. Mezi nejpoužívanější oxidická skla řadíme skla na bázi oxidu křemičitého, tj. skla křemičitá. Nejdůležitější druhy křemičitého skla jsou:

Křišťálové sklo – také známé jenom jako křišťál, je draselnovápenaté sklo, které se využívá díky svým světelně-odrazivým vlastnostem. Má vysoký index lomu světla, což způsobuje větší lesk skla. Křišťálové sklo se vyrábí rozpouštěním křemičitého písku (sklářský písek) společně s potaší (uhličitan draselný) a vápencem. Křišťál je vhodný pro výrobu stolního a chemického skla. Křišťál je tvrdý a hůře tavitelný obsahuje 72 % oxidu křemičitého (SiO_2) a polokřišťál až 80 %.

Olovnatý křišťál – je draselnoolovnaté sklo, má podobné využití jako křišťálové sklo, ale má lepší světelně-odrazivé vlastnosti než křišťálové sklo. Olovnatý křišťál se vyrábí rozpouštěním křemičitého písku (sklářský písek) společně s potaší (uhličitan draselný) a oxidy olova. Sklo je měkké a dobře tavitelné, obsahuje 24 % oxidu olovnatého (PbO). Vyleštěné a vybroušené se využívá v bižuterii a jako lustrové ověsy.

Boritokřemičité sklo – je sklo obsahující oxid boritý, má velmi dobrou odolnost vůči teplotním změnám a chemikáliím. Využívá se pro výrobu laboratorního skla (zkumavky, baňky) ve zdravotnictví a jako varné nádobí (misky, zapékací mísy a varné konvice), proto se toto sklo také někdy nazývá jako varné sklo.

Křemenné sklo – je sklo obsahující čistý oxid křemičitý (SiO_2) který se taví při teplotě 2000 °C. Sklo má vyšší teplotu tání, než ostatní skla právě kvůli této vlastnosti je výroba skla dražší než u běžných skel. Dále křemenné sklo propouští i širší spektrum záření. Křemenné sklo se využívá pro výrobu žárovek pro zdravotnictví a v elektrotechnickém průmyslu se využívá jako izolace.

Vodní sklo – je sklo obsahující vodný roztok křemičitanu sodného (Na_2SiO_3). Sklo se využívá ve stavebnictví (např. jako lepidlo), dále pro impregnaci papírových tkanin a jako nástřik pro protipožární ochranu konstrukcí.

Sodnovápenaté sklo – je nejběžnější druh skla. Sklo se vyrábí tavením křemičitého písku (sklářský písek) společně se sodou (uhličitan sodný) a vápencem. Pro lepší odolnost vůči povětrnostním vlivům se do skla přidává malé množství oxidu boritého a hlinitého. Sodnovápenaté sklo obsahuje 60 až 80 % oxidu křemičitého (SiO_2), ze skla se vyrábí láhve, sklenice, ploché sklo a běžné stolní sklo.

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5 Příprava vzorků

Aluminidy železa Fe-26Al-3Nb a Fe-27Al-5Nb chemické složení, viz Tab. 3, byly roztaveny pomocí vakuové pece a odlity do ingotů o rozměrech 30x40x350 mm ve Velké Bíteši. Slitina Fe-26Al-5Nb-1,4C byla roztavena ve středofrekvenční vakuové indukční peci, která se nachází na Vysokém učení technickém v Brně a následně byla odlita do keramického kelímku z lisovaného zirkonia (ZC93i). Ocel EN X8CrNi25-21 byla použita k porovnání korozního chování, složení oceli je uvedeno v Tab. 4.

Tab. 3 Chemické složení vzorků aluminidů železa zjištěno pomocí metody na mokré cestě

Slitiny	Chemické složení (at. %)			
	Fe	Al	Nb	C
Fe-26Al-3Nb	Zbytek	25,80	2,70	0,05
Fe-27Al-5Nb	Zbytek	27,30	4,80	0,05
Fe-26Al-5Nb-1,4C	Zbytek	26,10	4,94	1,42

Tab. 4 Chemické složení vzorku oceli EN X8CrNi25-21 zjištěno pomocí ručního rentgenfluorescenčního spektrometru DELTA.

Slitina	Chemické složení (at. %)									
	Fe	Cr	Ni	C	Mn	Si	Ti	V	Cu	Mo
EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)	Zbytek	26,98	17,89	- (max 0,92)	1,6	1,72	0,1	0,16	0,16	0,18

Následně byly z polotovarů pro jednotlivé slitiny nařezány pomocí elektrojiskrového obrábění 4 vzorky pro 24., 48., 72. a 96. hodinový korozní test. Poté byly vzorky ručně broušeny SiC brusnými papíry až do zrnitosti P1200.

Po zbrúšení vzorků následovalo jejich zvážení (hmotnost před korozním testem), abychom mohli sledovat jejich hmotnostní ztráty po korozním testu. Zvážení bylo provedeno na analytické váze Ohaus Pioneer (Obr. 15), která byla při vážení zkalibrována Českým metrologickým institutem. Hmotnosti a rozměry vzorků před korozním testem lze vidět v Tab. 6. Po zvážení se vzorky vložily do korundových kelímků a byly zasypány střepey bezolovnatého křišťálu LIBA, (Tab. 5),

Tab. 5 Chemické složení skla LIBA dle výrobce

Sklo	Chemické složení [hm. %]							
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	ZnO	B ₂ O ₃
Bezolovnatý křišťál LIBA	68	11,00	6,00	0,60	6	4	3	0,1



Obr. 15 Analytická váha ohaus pioneer

Tab. 6 Hmotnosti a rozměry vzorků před korozním testem

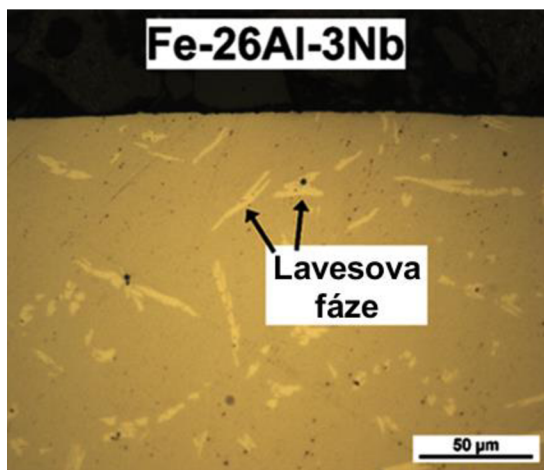
Čas testu [h]	Slitiny	Hmotnost vzorků před korozním testem [mg]	Průměr vzorků [mm]	Výška vzorků [mm]
24	Fe-26Al-3Nb	2819,9	6,85	11,25
	Fe-27Al-5Nb	2411,4	6,85	9,65
	Fe-26Al-5Nb-1,4C	3024,2	6,85	12,1
	EN X8CrNi25-21 (ČSN417 255)	20085	16,15	12,3
48	Fe-26Al-3Nb	2895,1	6,85	11,5
	Fe-27Al-5Nb	2179,6	6,85	8,65
	Fe-26Al-5Nb-1,4C	2853,9	6,85	11,3
	EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)	20218,7	16,1	12,5
72	Fe-26Al-3Nb	2608,6	6,85	10,3
	Fe-27Al-5Nb	2250,6	6,85	9
	Fe-26Al-5Nb-1,4C	2934,2	6,85	11,6
	EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)	20373,1	16,2	12,35
96	Fe-26Al-3Nb	2681,9	6,85	10,6
	Fe-27Al-5Nb	2256	6,85	8,95
	Fe-26Al-5Nb-1,4C	2680,2	6,85	10,7
	EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)	19826,6	16,05	12,35

5.1.1 Struktura aluminidů železa před korozním testem

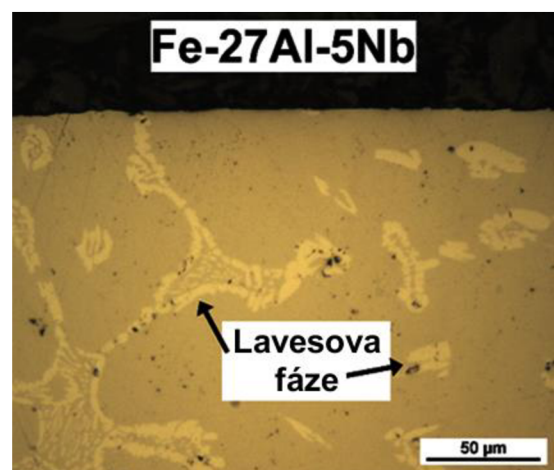
Naše vybrané slitiny na bázi Fe_3Al byly navrženy tak, aby ukázaly, jaký vliv má přítomnost niobu (Fe-26Al-3Nb a Fe-27Al-5Nb) a uhlíku (Fe-26Al-5Nb-1,4C) na oxidaci ve sklovině.

Struktura slitin byla zkoumaná ve výchozím odlitém stavu před korozním testem. Ve všech třech slitinách se vyskytuje Lavesova fáze (C14) $(\text{Fe, Al})_2\text{Nb}$ (Obr. 2-4). U slitiny Fe-26Al-3Nb vypadají částice Lavesovy fáze buď jako malé nepravidelné tvary, nebo jako dlouhé jehlicovité útvary (Obr. 16). Částice se nachází na hranicích i uvnitř zrn. Přidáním většího množství niobu na 5 at. % do slitiny způsobuje vznik klastrů částic Lavesovy fáze (Obr. 17). Tyto klastry precipitátů tvoří eutektické oblasti.

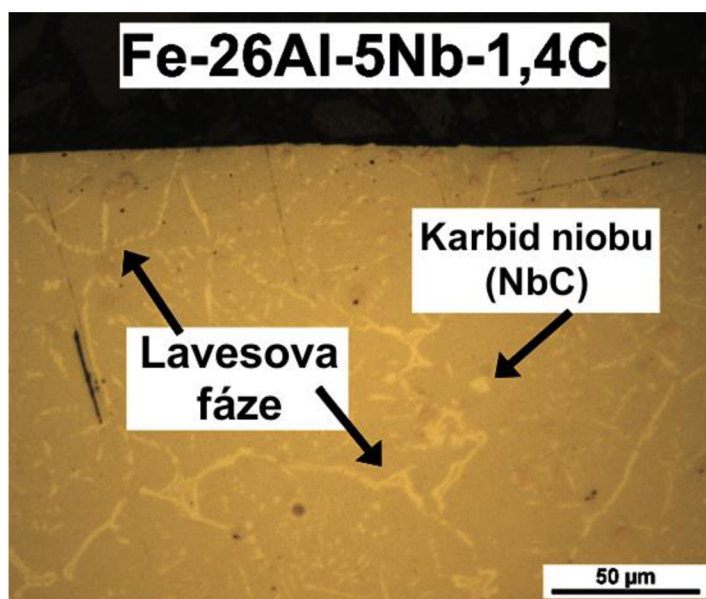
U slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C , která obsahuje větší množství uhlíku než předchozí slitiny, se vytváří nejen precipitáty Lavesovy fáze ale také karbid niobu (NbC). Kvůli většímu obsahu uhlíku se ve slitině nevyskytují eutektické oblasti jako u slitiny Fe-27Al-5Nb , viz Obr. 18.



Obr. 17 Struktura slitiny Fe-26Al-3Nb před korozním testem



Obr. 16 Struktura slitiny Fe-27Al-5Nb před korozním testem



Obr. 18 Struktura slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C před korozním testem

5.2 Korozní testy

Korozní testy byly provedeny na katedře materiálu na Technické univerzitě v Liberci pomocí vysokoteplotní pece, viz Obr. 19. Zbroušené vzorky zasypané střepy skla v korundových kelímkách byly vloženy do pece, a byly zahřáty na teplotu 1 220 °C.

Vzorky byly vystavené této teplotě po stanovenou dobu 24, 48, 72 a 96 hodin. Po uplynutí této doby se pec automaticky vypla a vzorky se nechaly pozvolna vychladnout až na pokojovou teplotu. Po vychladnutí se vzorky z pece vyndaly.



Obr. 19 Vysokoteplotní pec

Po ukončení korozních testů byly korundové kelímky rozbity a vzorky vyndány. Zachovány byly také střepy skla s charakteristickým zbarvením.

Poté byly vzorky znovu zváženy na analytické váze. Po zvážení a vyfotografování vzorků byly vzorky rozříznuty na polovinu pomocí automatické metalografické pily Brilliant 220, viz Obr. 20. Po rozříznutí vzorků byla jedna z polovin vzorku zalisována do vodivé pryskyřice Polyfast pomocí modulárního metalografického lisu Opal x-press, viz Obr. 21.

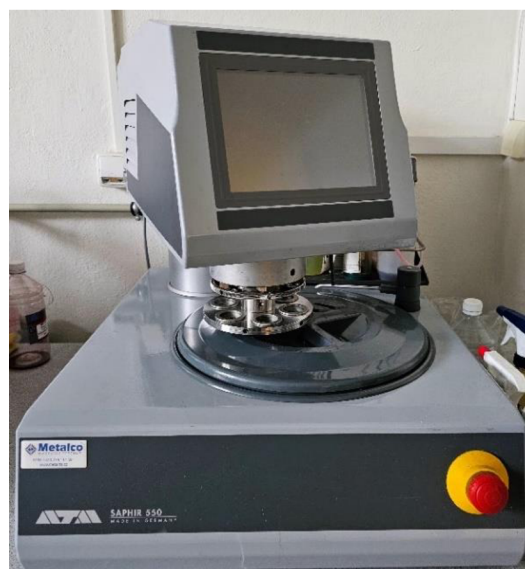
Po zalisování se nejdříve povrch vzorku ručně zbrousil hrubým brusným papírem a poté se na automatické jednokotoučové brusce / leštičky Saphir 550 (Obr. 22) za pomoci brusného papíru o zrnitosti P500 vzorky srovnaly. Následně se pomocí textilních podložek a diamantových suspenzí (9 μm , 3 μm , 1 μm) výbrus vyleštil



Obr. 20 Automatická metalografická pila Brilliant 220



Obr. 22 Modulární metalografický lis Opal X-Press



Obr. 21 Automatická jednokotoučová bruska / leštička Saphir 550

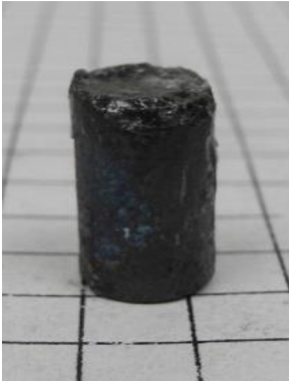

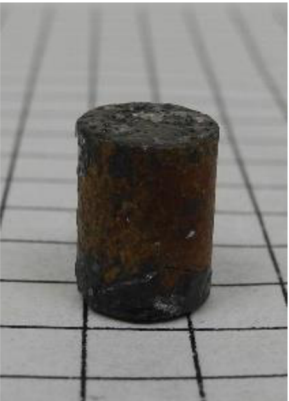
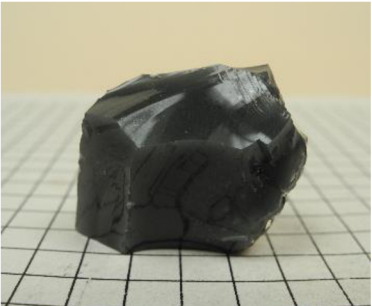
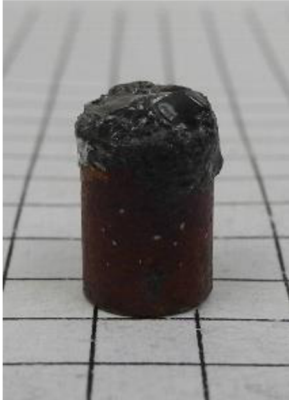
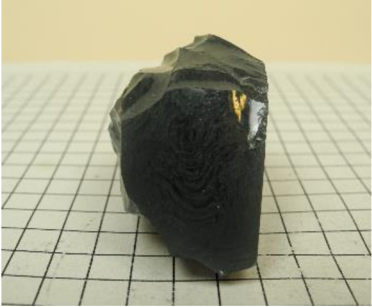

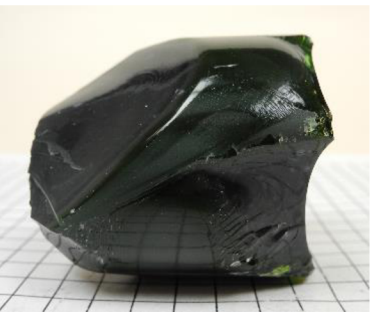
6 Vyhodnocení korozního napadení vzorků

Korozní odolnost aluminidů železa vůči roztavené sklovině se vyhodnocovala pomocí několika metod: dokumentace vzorků a zbarvení skla, porovnání hmotností před a po korozním testu, zkoumání korozně napadeného povrchu pomocí poznatků z fraktální geometrie a také změny chemického složení vzorků slitin a skla.

6.1 Dokumentace vzorků

V Tab. 7 jsou znázorněny vzorky a střepy skla po korozním testu po 96 hodinách.

Tab. 7 Fotografie vzorků a střepů skla po korozním testu po 96 hodinách

Slitiny	Vzorky	Skla
Fe-26Al-3Nb		
Fe-27Al-5Nb		
Fe-26Al-5Nb-1,4C		
EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)		

Jak již bylo zmíněno v teoretické části různé prvky ve slitinách způsobují odlišné zbarvení skloviny. U oceli EN X8CrNi25-21, která obsahuje chrom lze vidět, že střep skla má zelené zbarvení. Naopak vzorky z aluminidů železa, které obsahují hliník, byly střepy zbarvené do intenzivní černo šedé barvy. Intenzita zbarvení se také zvyšuje s délkou korozního testu. U slitin aluminidů železa se ve sklovině v blízkosti vzorků tvořily bublinky ve sklovině.

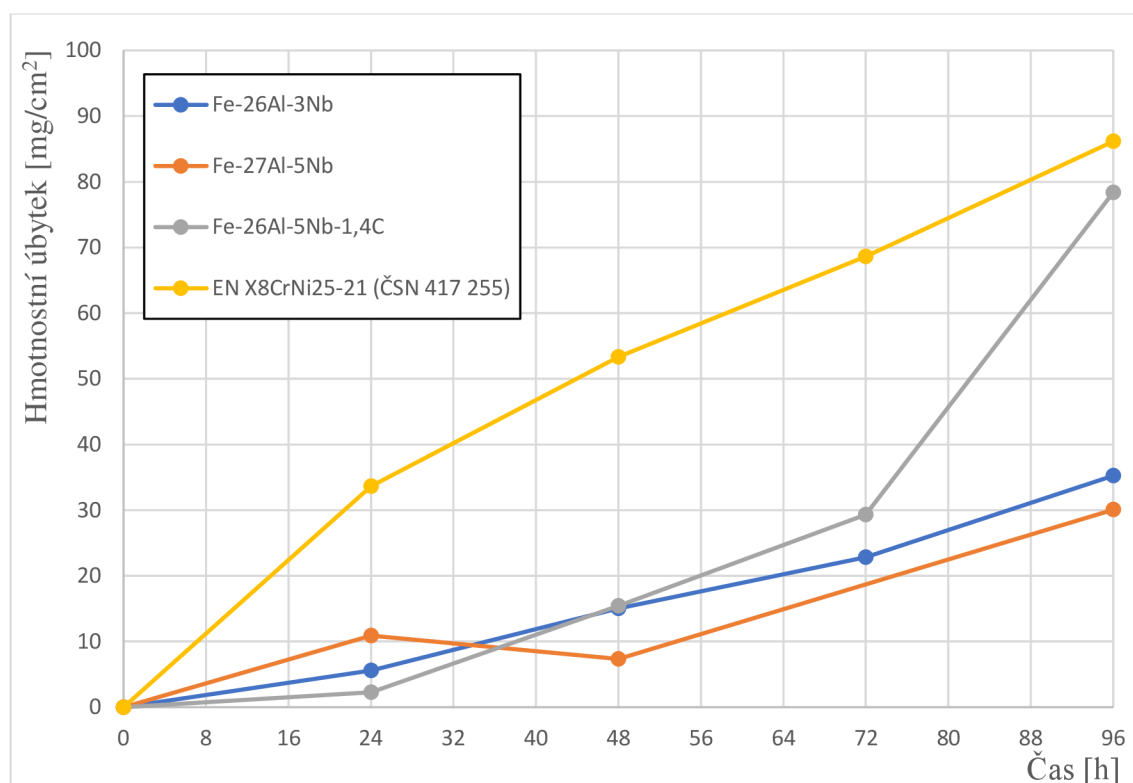
6.2 Korozní úbytky

V Tab. 8 je uvedena hmotnost vzorků po korozních testech a jejich hmotnostní úbytek během korozního testu po 24, 48, 72 a 96 hodinách. Jelikož na povrchu testovaných slitin ulpívají zbytky skla, skutečné hmotnosti po korozním testu by byly o něco nižší a tím pádem korozní úbytky větší. Z naměřených hodnot lze usuzovat, že po 24 hodinách měla slitina aluminidů železa Fe-26Al-5Nb-1,4C nejmenší hmotnostní úbytek oproti ostatním slitinám. Naopak můžeme vidět, že ocel EN X8CrNi25-21 má oproti aluminidům nižší korozní odolnost vůči roztavené sklovině. Po 96 hodinách má slitina Fe-27Al-5Nb nejnižší hmotnostní úbytek a slitina aluminidů železa Fe-26Al-5Nb-1,4C má druhý nejvyšší hmotnostní úbytek. Ocel EN X8CrNi25-21 měla opět nejvyšší úbytek hmotnosti.

Tab. 8 Hmotnostní změna vzorků

Čas testu [h]	Slitiny	Hmotnost vzorků před korozním testem [mg]	Hmotnost vzorků po korozním testu [mg]	Úbytek hmotnosti [mg]	Úbytek hmotnosti na povrchu vzorku [mg/cm ²]
24	Fe-26Al-3Nb	2819,9	2804,3	15,6	5,5923634
	Fe-27Al-5Nb	2411,4	2384,7	26,7	10,91935337
	Fe-26Al-5Nb-1,4C	3024,2	3017,5	6,7	2,254042329
	EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)	20085	19806,2	278,8	33,63448401
48	Fe-26Al-3Nb	2895,1	2852,3	42,8	15,05283581
	Fe-27Al-5Nb	2179,6	2163,2	16,4	7,354257978
	Fe-26Al-5Nb-1,4C	2853,9	2810,7	43,2	15,42703838
	EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)	20218,7	19772,8	445,9	53,34825955
72	Fe-26Al-3Nb	2608,6	2549,6	59	22,8232857
	Fe-27Al-5Nb	2250,6	2068,9	181,7	78,81768017
	Fe-26Al-5Nb-1,4C	2934,2	2850,2	84	29,32102992
	EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)	20373,1	19800,1	573	68,65084492
96	Fe-26Al-3Nb	2681,9	2588,5	93,4	35,25008662
	Fe-27Al-5Nb	2256	2187	69	30,07111991
	Fe-26Al-5Nb-1,4C	2680,2	2470,8	209,4	78,3929435
	EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)	19826,6	19115,8	710,8	86,15348506

Na Obr. 23 je znázorněn graf závislosti hmotnostního úbytku vzorků na čase při konstantní teplotě 1 220 °C. Na grafu lze vidět že u oceli EN X8CrNi25-21 je průběh úbytku hmotnosti skoro parabolický naopak u aluminidů železa je průběh lineární. U slitiny aluminidů železa Fe-26Al-5Nb není zobrazena hodnota úbytku pro 72 hodin z důvodu oddělení části vzorku pravděpodobně vlivem chyby materiálu (vysoký hmotnostní úbytek, viz Tab. 6).



Obr. 23 Graf úbytku materiálu v závislosti na čase při konstantní teplotě 1220 °C (chybějící hodnota pro 72 hodin u slitiny Fe-26Al-5b)

6.3 Kvantifikace korozně napadeného povrchu

Na metalografickém výbrusu bylo pomocí metalurgického optického mikroskopu Nikon Epiphot 200 (Obr. 24) vyfotografováno 10 fotografií rozhraní povrchu/skloviny pro každý vzorek. Dále se z fotografií pomocí softwaru vytvořila křivka rozhraní, která je následně vyhodnocena pomocí tří příslušných parametrů:

- Parametr amplitudy používaný pro charakterizaci hloubky

P_a – Střední aritmetická úchylka drsnosti povrchu

- Parametr frekvence používaný pro popis parametrů rozteče profilů a charakterizaci frekvence zvlnění

S_m – Střední rozteč nerovnosti profilu

- Parametr složitosti a deformace povrchu

D_{C1000} – Obvodová dimenze (Využívá poznatků fraktální geometrie)

Všechny parametry pro každou slitinu v základním stavu a po 96 hodinách korozního testu jsou shrnuty v Tab. 9. Křivky rozhraní pro všechny materiály před a po korozním testu lze nalézt v Tab. 10.

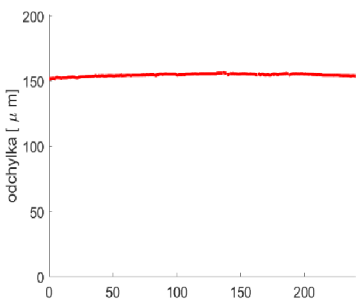
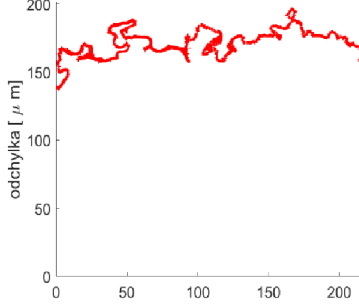
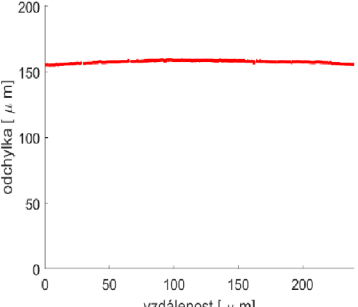
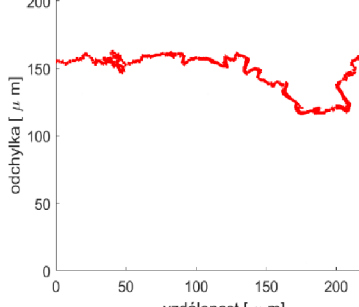
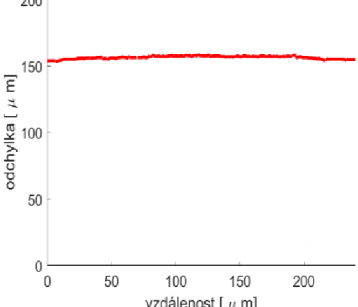
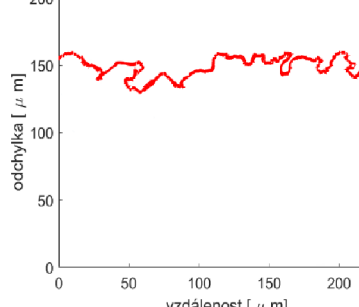
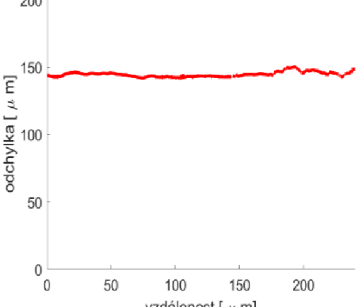
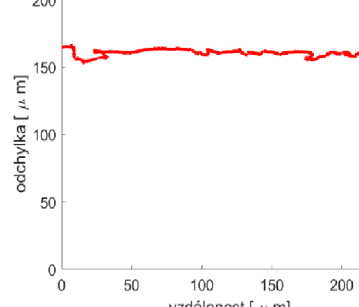


Obr. 24 Metalurgický optický mikroskop Nikon Epiphot 200

Tab. 9 Výsledky kvantifikace korozně napadeného povrchu pro vzorky v základním stavu
a po 96 hodinách korozního testu

Slitiny	D _{C1000}	Sm [μm]	Pa [μm]
Fe-26Al-3Nb výchozí stav	1166	13,4	7,58
Fe-26Al-3Nb po 96 hodinách korozního testu	1006	31,1	0,79
Fe-27Al-5Nb výchozí stav	1180	21,7	14,9
Fe-27Al-5Nb po 96 hodinách korozního testu	1016	14,8	0,86
Fe-26Al-5Nb-1,4C výchozí stav	1182	13,4	8,65
Fe-26Al-5Nb-1,4C po 96 hodinách korozního testu	1006	28,3	0,84
EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255) výchozí stav	1027	23,8	2,53
EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255) po 96 hodinách korozního testu	1042	14	2,79

Tab. 10 Křivky rozhraní pro výchozí stav a po 96 hodinách pro všechny slitiny

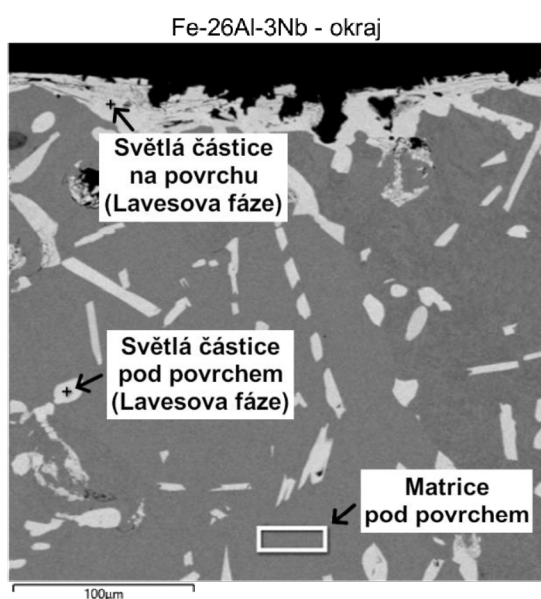
Slitiny	Křivka rozhraní (Výchozí stav)	Křivka rozhraní (Po 96 h)
Fe-26Al-3Nb		
Fe-27Al-5Nb		
Fe-26Al-5Nb- 1,4C		
EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)		

Z hodnot jednotlivých parametrů můžeme říct, že u slitiny aluminidů železa Fe-27Al-5Nb koroze pronikla po 96 h do největší hloubky (nejvyšší hodnota Pa) naopak do oceli EN X8CrNi25-21 koroze pronikla velmi málo. Nejvíce výstupku se nachází na slitinách Fe-26Al-3Nb a Fe-26Al-5Nb-1,4C (nejnižší Sm) ale jsou málo hluboké. Naopak složitost povrchu a křivky rozhraní je u oceli EN X8CrNi25-21 nižší než u aluminidů železa (nižší D_{C1000}).

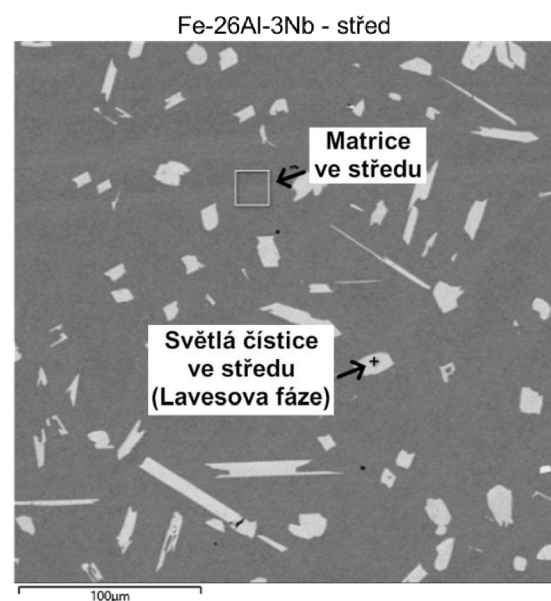
6.4 Změna chemického složení slitin a skla

Změna chemického složení testovaných slitin byla zjištěna pomocí bodové SEM-EDX analýzy. Analyzovány byly vždy na okraji a ve středu vzorků jak matrice, tak i světlých částic. U všech testovaných vzorků došlo vlivem interakce mezi aluminidy železa a sklovinou LIBA k poklesu obsahu hliníku ve slitině. K nejvyššímu poklesu dochází zejména u povrchu slitiny, kde se hliník difúzí dostává k povrchu slitiny a na povrchu reaguje s oxidy skloviny. Naopak křemík, který se nachází ve sklovině ve formě oxidu křemičitého, začne po reakci oxidu křemičitého s hliníkem nahrazovat chybějící hliník ve slitině. To má za následek zvýšený obsah křemíku u povrchu vzorků.

Na Obr. 25 a Obr. 26 lze vidět místa měření bodovou SEM-EDX analýzou pro slitinu Fe-26Al-3Nb. Výsledky analýzy je možno nalézt v Tab. 11.



Obr. 25 Bodová SEM-EDX analýza okraje slitiny Fe-26Al-3Nb



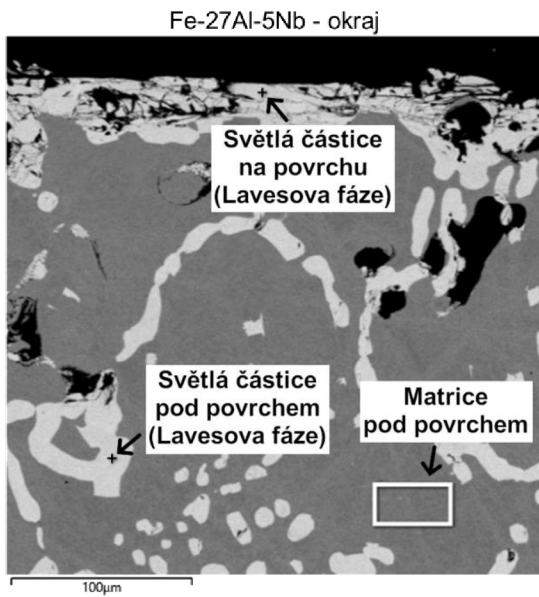
Obr. 26 Bodová SEM-EDX analýza středu slitiny Fe-26Al-3Nb

Tab. 11 Výsledky bodové SEM-EDX analýzy okraje a středu pro slitinu Fe-26Al-3Nb

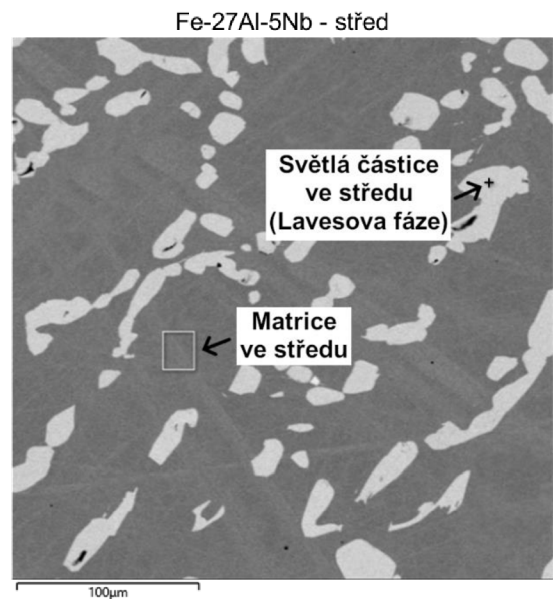
Slitiny		Složení [at. %]			
		Al	Nb	Si	Fe
Povrch	Fe-26Al-3Nb světlé částice na povrchu vzorku	5,3	27,2	13,5	54
	Fe-26Al-3Nb světlé částice 175 μm pod povrchem vzorku	7,95	26,45	8,55	57,05
	Fe-26Al-3Nb matrice pod povrchem vzorku	20,1	0,27	0,43	Zbytek
Střed	Fe-26Al-3Nb světlé částice ve středu vzorku	14,14	25,67	1,24	59,07
	Fe-26Al-3Nb matrice ve středu vzorku	21,56	0,7	X	Zbytek

U slitiny Fe-26Al-3Nb došlo k poklesu obsahu hliníku v matrici u povrchu oproti výchozímu stavu skoro až o 6 at. %. Ve středu slitiny byl pokles hliníku v matrici menší, cca 4 at. %. Naopak obsah křemíku ve světlých částicích na povrchu vzorku vzrostl o 13 at. %, obsah křemíků ale postupně klesá směrem od povrchu. Světlé částice, které se nachází 175 μm pod povrchem obsahují už jenom 9 at. % křemíku, viz Obr. 11, Tab. 9. V matrici pod povrchem se také nachází menší obsah křemíku (0,43 at. %). Ve středu slitiny se křemík vyskytuje pouze ve světlých částicích (1,24 at. %), v matrici žádný obsah křemíku nebyl analyzován.

Místa měření s využitím SEM-EDX bodové analýzy pro slitinu Fe-27Al-5Nb je na Obr. 27 a 28. Naměřené hodnoty chemického složení lze najít v Tab. 12



Obr. 28 Bodová SEM-EDX analýza okraje slitiny Fe-27Al-5Nb



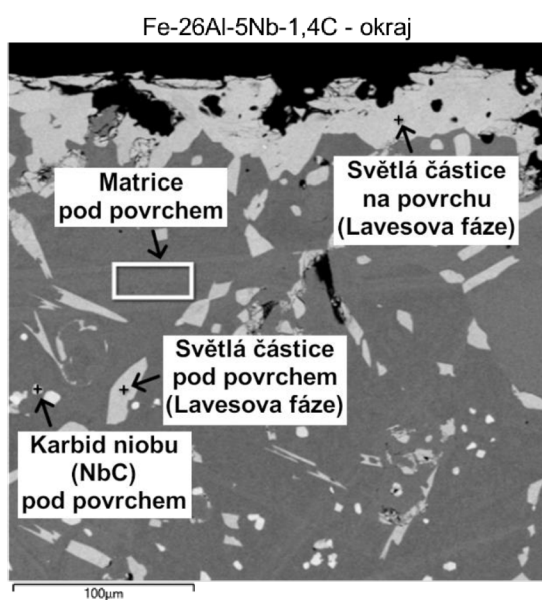
Obr. 27 Bodová SEM-EDX analýza středu slitiny Fe-27Al-5Nb

Tab. 12 Výsledky bodové SEM-EDX analýzy okraje a středu pro slitinu Fe-27Al-5Nb

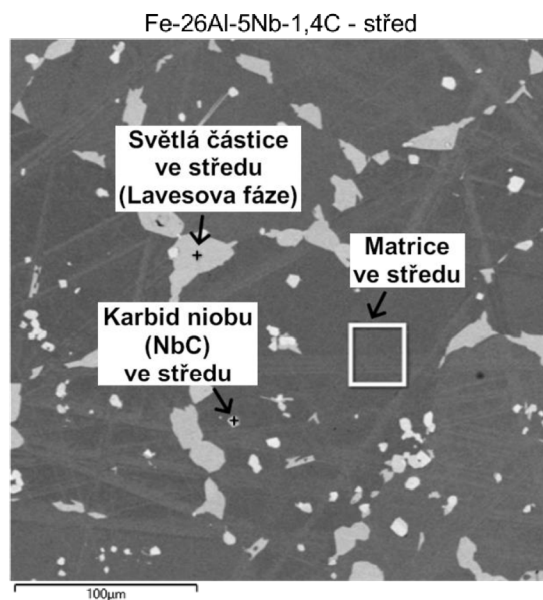
Slitiny		Složení [at. %]			
		Al	Nb	Si	Fe
Povrch	Fe-27Al-5Nb Světlé částice na povrchu vzorku	2	27,4	18,3	52,2
	Fe-27Al-5Nb světlé částice 210 µm pod povrchem vzorku	10,2	26,1	6	57,7
	Fe-27Al-5Nb matrice pod povrchem vzorku	20,2	0,375	0,625	Zbytek
Střed	Fe-27Al-5Nb světlé částice ve středu vzorku	17,8	25,35	0,45	56,4
	Fe-27Al-5Nb matrice ve středu vzorku	24,55	1,125	X	Zbytek

V matrici u povrchu slitiny Fe-27Al-5Nb byl naměřený pokles o 7 at. % hliníku a zvýšený obsah křemíku (0,625 at. %) oproti výchozímu stavu. Světlé částice na povrchu mají 18,3 at. % křemíku a pouze 2 at. % hliníku. Ve světlých částicích 210 μm pod povrchem klesl obsah křemíku na 6 at. %. Matrice ve středu vzorku neobsahuje opět křemík a obsah hliníku klesl téměř o 3 at. %. Světlé částice ve středu slitiny obsahují minimální množství křemíku (0,45 at. %) a složením se blíží Lavesovy fáze před korozním testem.

Pro slitinu Fe-26Al-5Nb-1,4C je možné vidět místa měření bodovou SEM-EDX analýzu na Obr. 29 a Obr. 30 a výsledky chemického složení jsou uvedeny v Tab. 13.



Obr. 29 Bodová SEM-EDX analýza okraje slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C



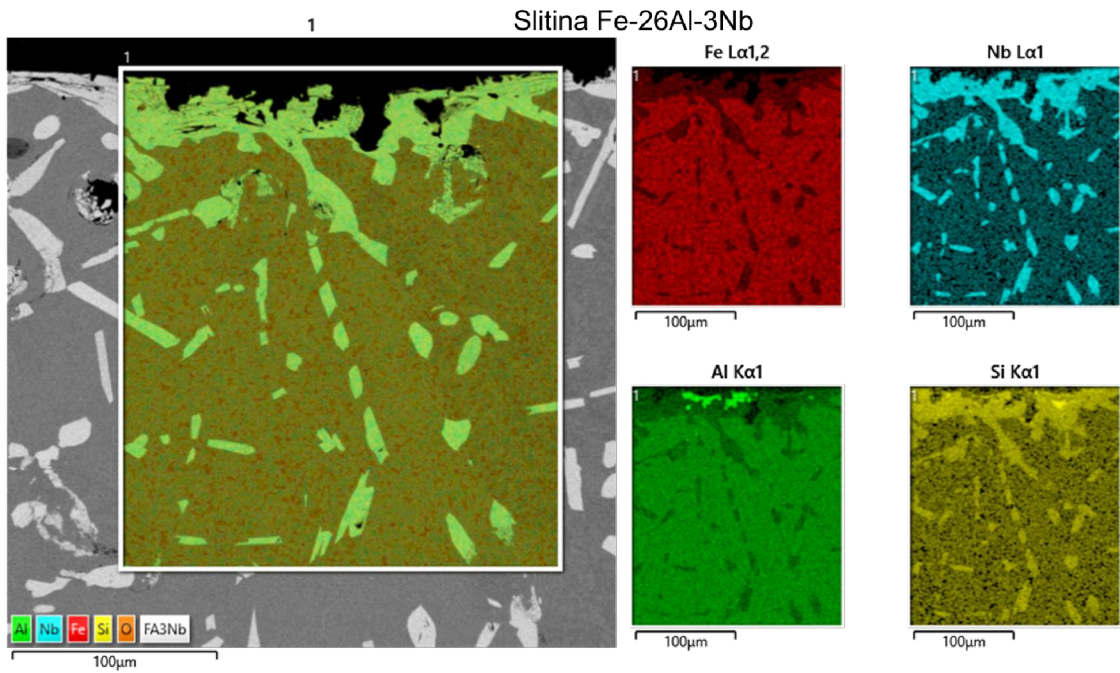
Obr. 30 Bodová SEM-EDX analýza středu slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C

Tab. 13 Výsledky bodové SEM-EDX analýzy okraje a středu pro slitinu Fe-26Al-5Nb-1,4C

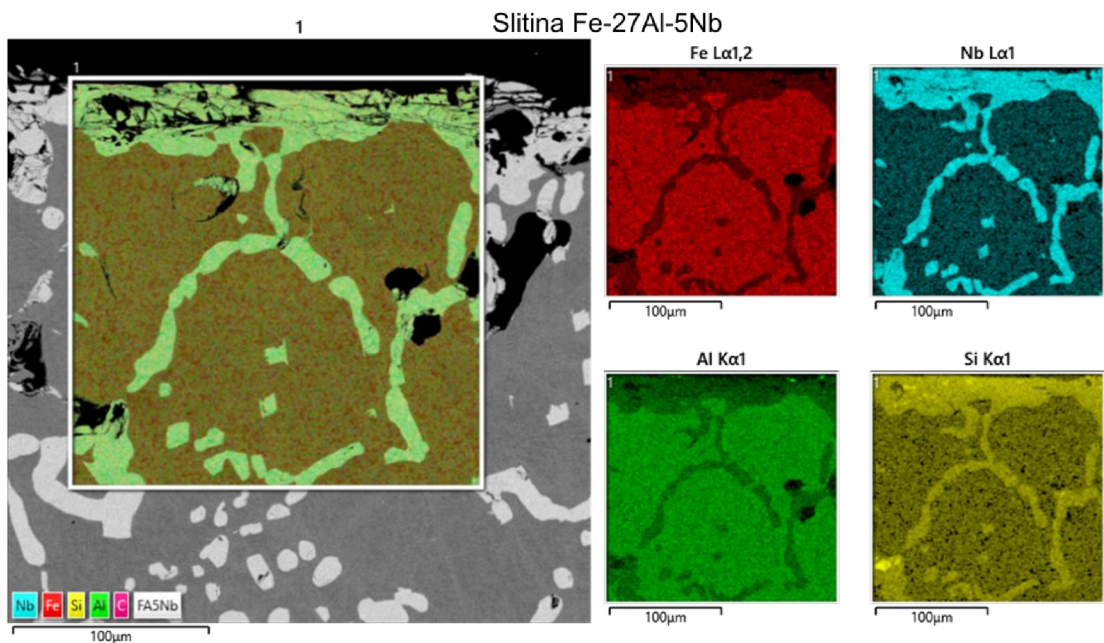
Slitiny		Složení [at. %]				
		Al	Nb	Si	Fe	C
Povrch	Fe-26Al-5Nb-1,4C světlé částice na povrchu vzorku	7,4	27,4	9,4	55,8	X
	Fe-26Al-5Nb-1,4C Světlé částice 170 μm pod povrchem vzorku	9,6	26,8	6,3	57,2	X
	Fe-26Al-5Nb-1,4C karbid niobu (NbC) pod povrchem vzorku	X	39,2	X	1,9	58,9
	Fe-26Al-5Nb-1,4C matrice pod povrchem vzorku	20,2	0,5	0,2	Zbytek	X
Střed	Fe-26Al-5Nb-1,4C světlé částice ve středu vzorku	15,7	25,9	0,6	57,8	X
	Fe-26Al-5Nb-1,4C karbid niobu (NbC) ve středu vzorku	X	39,8	X	1,9	58,3
	Fe-26Al-5Nb-1,4C matrice ve středu vzorku	22,4	0,88	X	Zbytek	X

U vzorku Fe-26Al-5Nb-1,4C poklesl obsah hliníku u povrchu v matrici o 6 at. % a ve středu vzorku přibližně o 4 at. %. U světlých částic na povrchu vzrostl obsah křemíku o 9 at. % obsah hliníku poklesl na 7,4 at. %. Světlé částice nacházející se 170 μm pod povrchem slitiny obsahují 6 at. % křemíku. Ve středu vzorku klesl obsah křemíku ve světlých částicích na 0,6 at. %. Matrice ve středu vzorku je jako u ostatních slitin prostá křemíku. Dále ve struktuře byly identifikovány karbidy niobu (Obr. 29 a 30). Chemické složení karbidu niobu u povrchu a ve středu slitiny se téměř nezměnilo.

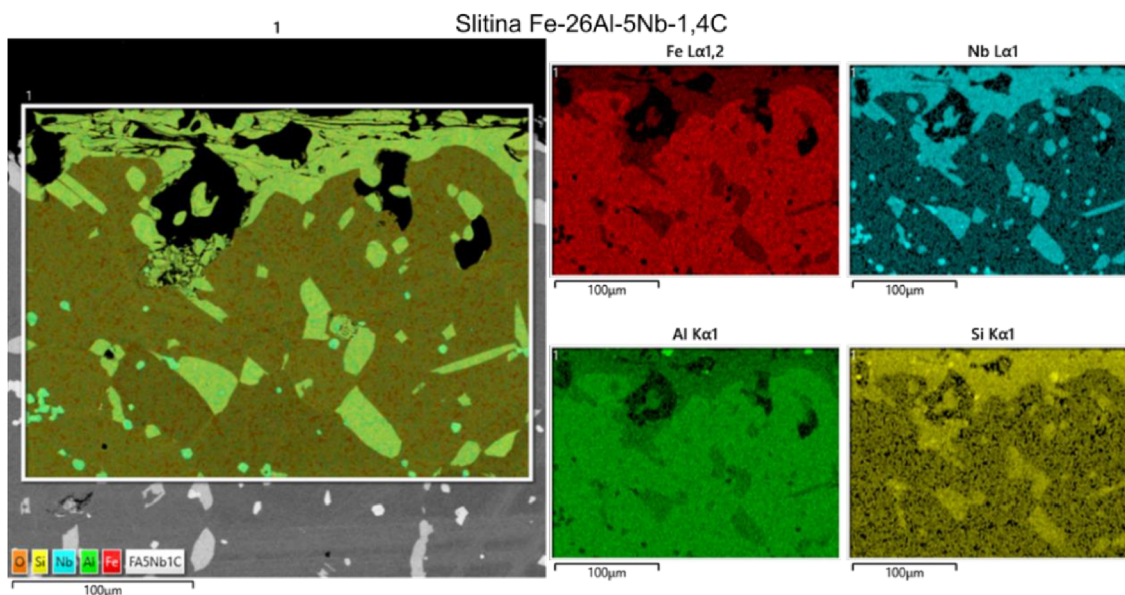
Pro lepší představu o rozložení částic ve slitinách se po 96 hodinách provedla plošná chemická SEM-EDX analýza, viz Obr. 31, 32 a 33. Na obrázcích si můžeme všimnout zvýšené koncentrace světlých částic bohatých na křemík, niob a železo. Zdá se, že se jedná o Lavesovu fázi, kde hliník je nahrazován křemíkem, čím blíže k povrchu tím více. U slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C se kvůli zvýšenému obsahu uhlíku vyskytují karbidy niobu.



Obr. 31 Plošná chemická SEM-EDX analýza povrchu slitiny Fe-26Al-3Nb po 96 hodinách



Obr. 32 Plošná chemická SEM-EDX analýza povrchu slitiny Fe-26Al-3Nb po 96 hodinách



Obr. 33 Plošná chemická SEM-EDX analýza povrchu slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C po 96 hodinách

Také bylo stanoveno chemické složení skloviny LIBA po korozním testu (Tab.14). Po interakci se slitinami se ve sklovině zmenšil obsah oxidu křemičitého. Výsledky také ukazují zvýšený obsah hliníku, niobu a železa, které se ve sklovině vyskytují pravděpodobně ve formě oxidů Al_2O_3 , Nb_2O_5 a Fe_2O_3 .

Tab. 14 Chemické složení skloviny LIBA před a po interakci se slitinami po 96 hodinách, měřeno pomocí XRF analýzy

Chemické složení (hm. %)										
SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	BaO	ZnO	Sb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	F, MgO, SO ₃ , Cl, TiO ₂ , SrO, ZrO ₂ , PbO
Před testem										
68,38	10,87	4,68	0,89	5,37	5,62	2,7	0,499	0	0	Zbytek
Po interakci s Fe-26Al-3Nb										
66,89	9,37	4,99	1,53	6,36	6,39	2,91	0,502	0,066	0,031	Zbytek
Po interakci s Fe-27Al-5Nb										
67,79	10,16	4,64	1,16	5,84	5,69	3,06	0,511	0,039	0,027	Zbytek
Po interakci s Fe-26Al-5Nb-1,4C										
66,72	9,83	4,78	1,33	5,46	6,17	2,87	0,544	0,255	0,051	Zbytek

7 Diskuze

Tato bakalářská práce se zabývá korozní odolností aluminidů železa na bázi Fe_3Al legované niobem v bezolovnaté sklovině (LIBA). Cílem této práce bylo zjistit chování testovaných slitiny po kontaktu s roztavenou sklovinou LIBA, a výsledky porovnat s běžně používanou austenitickou ocelí. Po korozních testech byla korozní odolnost aluminidů železa prozkoumána a porovnána:

- vizuálním porovnáním,
- změnou hmotnosti (korozní úbytek),
- porovnáním korozně napadeného povrchu,
- změnou chemického složení slitin a skloviny.

Podstatným atributem po interakci kovových materiálů s roztavenou sklovinou je zbarvení skloviny. Výsledky korozních testů nám ukázaly že intenzita zbarvení je u všech vzorků přibližně stejná, ale samotné zbarvení se odlišuje. Zbarvení střepů skla u aluminidů železa bylo šedé až černé a u oceli EN X8CrNi25-21 bylo zbarvení střepů tmavě zelené.

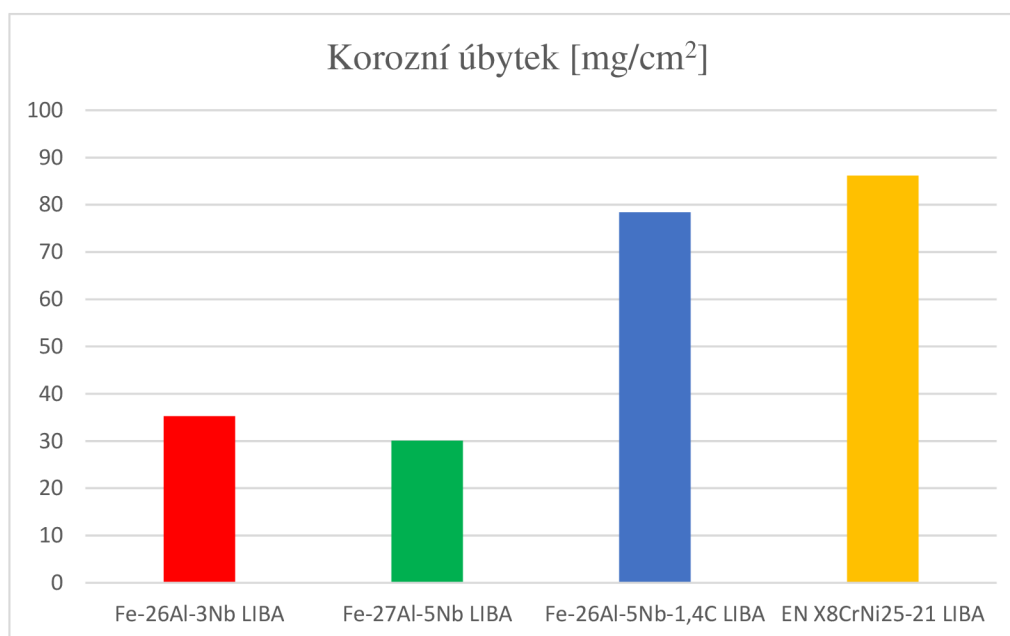
Šedé zbarvení aluminidů železa je pravděpodobně způsobené precipitací křemíku a vznikem dalších intermetalických fází např. silicidů. Hlavní je reakce mezi hliníkem ze slitiny a oxidem křemičitým ze skloviny. Při této reakci vzniká oxid hlinitý a částice křemíku. Zvýšený obsah oxidu hlinitého byl stanoven po korozních testech ve sklovině (Tab. 14). Naopak atomy křemíku částečně vstupují do slitiny a nahrazují chybějící hliník (Tab. 11, Tab. 12 a Tab. 13), nebo vytvářejí částice či jiné intermetalické fáze, které způsobují charakteristické zbarvení.

Tmavě zelené zbarvení střepů skla u oceli EN X8CrNi25-21 je způsobeno oxidací chromu, popř. železa a niklu za redukce SiO_2 na oxid chromitý a kovový křemík. Cr_2O_3 právě způsobuje charakteristické tmavě zelené zbarvení. Což potvrzuje i XRF analýza skloviny, která naměřila zvýšený obsah oxidu chromitého a oxidu železitého, viz Tab. 15. Pokles chromu po interakci se sklovinou v oceli byl pozorován v [13], kde obsah chromu na povrchu oceli poklesl o více než 25 at. %.

Tab. 15 Chemické složení skloviny LIBA před a po interakci s ocelí EN X8CrNi25-21 po 96 hodinách, měřeno pomocí XRF analýzy

Chemické složení (hm. %)										
SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Bao	ZnO	Sb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	F, MgO, SO ₃ , Cl, TiO ₂ , SrO, ZrO ₂ , PbO
Před testem										
68,38	10,87	4,68	0,89	5,37	5,62	2,7	0,499	0	0	Zbytek
Po interakci s EN X8CrNi25-21 (ČSN 417 255)										
65,65	10,95	4,90	1,09	5,69	5,75	2,83	0,447	0,498	0,623	Zbytek

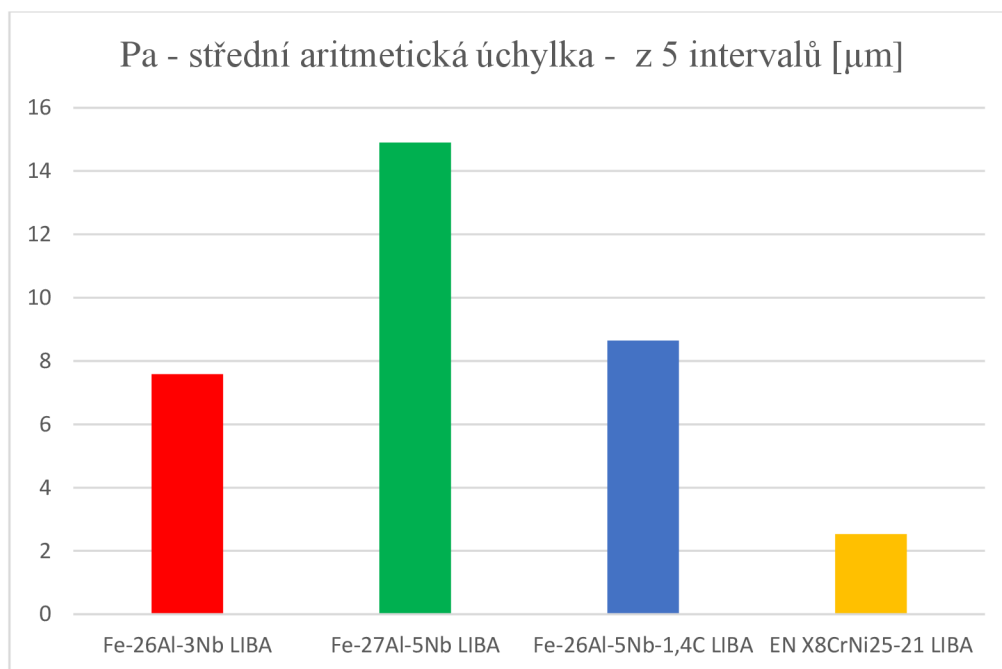
Změny hmotnosti vzorků před a po korozním testu neboli korozní úbytky, u jednotlivých slitin, mají odlišný charakter (Obr. 23). U oceli EN X8CrNi25-21 byl průběh korozního úbytku téměř parabolický, naopak u slitin aluminidů železa byl průběh lineární. Slitiny aluminidů železa měly oproti oceli EN X8CrNi25-21 po 96 hodinách korozního testu nižší korozní úbytky, jak lze vidět na Obr. 34. Nicméně slitiny aluminidů železa měly větší tendenci k lepení skla na povrch (snižování hodnot korozních úbytků), což se nejvíce projevilo na slitině Fe-26Al-5Nb-1,4C.



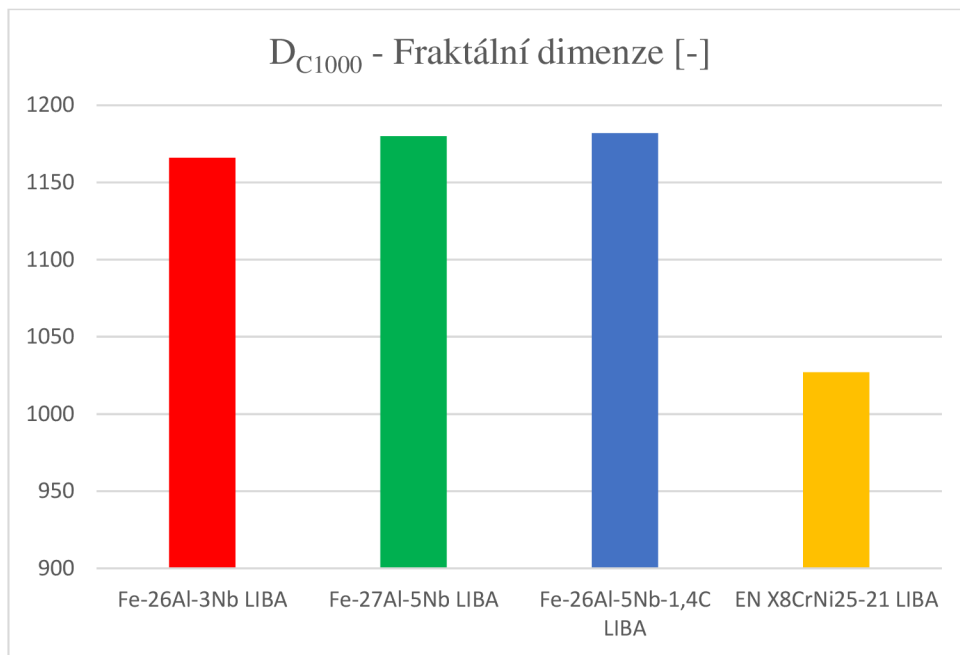
Obr. 34 Graf korozního úbytku pro aluminidy železa a ocel EN X8CrNi25-21 po 96 hodinách korozního testu

Korozně nejodolnější vůči sklovině LIBA se jeví slitina Fe-27Al-5Nb. Korozní úbytek této slitiny byl nejnižší (Obr. 34) a na vzorku slitiny po 96 hodinách korozního testu nezůstávaly nalepeny zbytky skla (Tab. 7). Průběh rozpouštění slitiny je sice nerovnoměrný (vysoké D_{C1000} a Pa), ale pomalý (nízké úbytky), viz Obr. 35-37. Povrch slitiny po 96 hodinách korozního testu je složitý a koroze proniká do větší hloubky než u ostatních slitin. Korozním účinkům skloviny LIBA také velmi dobře odolává slitina Fe-26Al-3Nb. Vzorek Fe-26Al-3Nb má na povrchu pouze slabou vrstvu skla, proto minimálně ovlivňuje hodnoty korozních úbytků. Podobně jako u slitiny Fe-27Al-5Nb koroze postupuje pomalu a nerovnoměrně (vysoké D_{C1000}), ale koroze neproniká do takové hloubky jako u Fe-27Al-5Nb (nižší Pa).

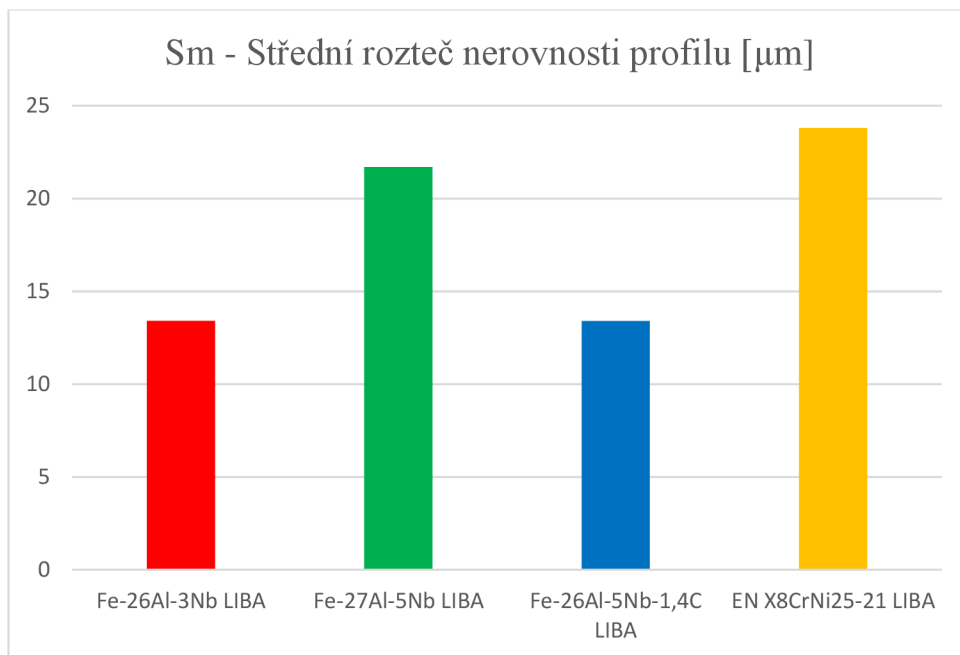
Slitina Fe-26Al-5Nb-1,4C a ocel EN X8CrNi25-21 se rozpouštějí rychleji (vysoké úbytky) než předchozí slitiny Fe-27Al-5Nb a Fe-26Al-3Nb. U slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C stejně jako u ostatních vzorků aluminidů železa je charakter koroze nerovnoměrný. Ocel EN X8CrNi25-21 se naopak rozpouští velice rovnoměrně a na povrchu neulpívají žádné zbytky skla. Povrch oceli je i po 96 hodinách hladký (nízké Pa a D_{C1000}).



Obr. 35 Graf hodnot střední aritmetické úchylky drsnosti povrchu pro všechny slitiny 96 hodin)



Obr. 36 Graf hodnot fraktální obvodové dimenze pro všechny slitiny (základní stav a 96 hodin)



Obr. 37 Graf hodnot střední rozteče nerovnosti profilu pro všechny slitiny (základní stav a 96 hodin)

8 Závěr

Výsledky korozního chování a korozní odolnosti aluminidů železa na bázi Fe_3Al legované niobem v bezolovnaté sklovině LIBA při teplotě 1 220 °C lze shrnout do následujících bodů:

- 1) Zbarvení skloviny po interakci s aluminidy železa po 96 h je šedé a velmi intenzivní. Ocel EN X8CrNi25-21 naopak barví sklovinu do tmavě zelené barvy.
- 2) Po interakci se sklovinou LIBA dochází v aluminidech železa k poklesu obsahu hliníku, k nejvyššímu poklesu dochází v blízkosti povrchu slitin.
- 3) Aluminidy železa mají větší tendenci k ulpívání skloviny na povrchu než ocel EN X8CrNi25-21.
- 4) Průběh korozních úbytků aluminidů železa v závislosti na čase má lineární charakter. Na druhou stranu má ocel EN X8CrNi25-21 parabolický charakter koroze.
- 5) Slitiny Fe-26Al-3Nb a Fe-27Al-5Nb vykazují velice dobrou korozní odolnost vůči sklovině LIBA. Průběh rozpouštění slitiny je sice nerovnoměrný ale velmi pomalý.
- 6) Slitina Fe-26Al-5Nb-1,4C a ocel EN X8CrNi25-21 mají nižší korozní odolnost než slitiny Fe-26Al-3Nb a Fe-27Al-5Nb.

9 Seznam použité literatury

[1] *Moderní materiály*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2014. ISBN 978-80-7494-154-2.

[2] HOTAŘ, Adam. *Vysokoteplotní oxidační a korozní odolnost slitin na bázi aluminidů železa*. Liberec, 2021. Habilitační práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Katedra materiálů.

[3] SCHNEIDER, A, L FALAT, G SAUTHOFF a G FROMMEYER. Constitution and microstructures of Fe–Al–M–C (M=Ti, V, Nb, Ta) alloys with carbides and Laves phase. *Intermetallics*. 2003, **11**(5), 443-450. ISSN 09669795. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979503000189>

[4] MCKAMEY, C. G. Iron Aluminides. *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*. Boston, MA: Springer US, 1996, 1996, 351-391. ISBN 978-1-4612-8515-1. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4613-1215-4_9

[5] PALM, M. Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe–Al-based alloys. *Intermetallics*. 2005, **13**(12), 1286-1295. ISSN 09669795. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979505000737>

[6] PLUHAŘ, Jaroslav. *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu: celostátní vysokoškolská učebnice pro strojní a hutní fakulty vysokých škol technických*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987.

[7] KRATOCHVÍL, P. Slitiny na bázi aluminidů železa, základní fyzikálně metalurgické poznatky a konstrukční použití ve strojírenství. *Hutnické listy*. 1997, (7-8), 46-52. ISSN 0018-8069.

[8] KIRSCH, Roland. *Kovy ve sklářství*. Praha: Informatorium, 1992. ISBN 80-854-2713-3.

[9] WANG, Qingmeng, Xiaomin CHENG, Zhi LIU, Zean LV a Qianju CHENG. Effect of Ga on the Oxide Film Structure and Oxidation Resistance of Sn–Bi–Zn Alloys as Heat

Transfer Fluids. *Materials*. 2020, **13**(23), 13. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7730495/>

[10] Transactions and Communications. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 1944, **63**(5), 125-160. ISSN 03684075.

Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.5000630501>

[11] SMRČEK, A. a J. SMRČEK. *Žáruvzdorné ocele pro přímý styk s tekutou sklovinou – část I*, Sklář a keramik. 1966, 16(12).

[12] DI MARTINO, J., C. RAPIN, P. BERTHOD, R. PODOR a P. STEINMETZ. Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 1: glass electrochemical properties and pure metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours. *Corrosion Science*. 2004, **46**(8), 1849-1864. ISSN 0010938X.

Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X0300307X>

[13] HOTAŘ, Adam, Petra PAZOURKOVÁ PROKOPČÁKOVÁ, Petr ŠÍPAL a Vlastimil HOTAŘ. Kvantifikace korozního napadení aluminidu železa na bázi Fe₃Al po interakci s bezolovnatou sklovinou. *Sklář a keramik: odborný časopis pro průmysl skla, keramiky a bižuterie*. Tanvald: Česká sklářská společnost, 2023, **73**, 43-47. ISSN 0037-637X.

10 Seznam obrázků, tabulek

Obr. 1 Fázový diagram Fe – Al [4].....	14
Obr. 2 Krystalové struktury B2 a DO ₃ [1].....	14
Obr. 3 Graf meze kluzu [4].....	15
Obr. 4 Graf prodloužení [4].....	16
Obr. 5 Graf meze smluvní hodnoty meze kluzu pro určité teploty v závislosti na obsahu hliníku [5]	17
Obr. 6 Křivky tečení materiálů v různých napěťových a teplotních podmínkách (a, b, c), hlavní úseky (I, II, III) vysokoteplotního tečení b s vyznačením rychlosti tečení a počáteční elastické deformace tělesa ϵ_e [6].....	18
Obr. 7 Vliv přídavku chromu na mechanické vlastnosti Fe - 28 at. % Al při pokojové teplotě žhání označené A vede k uspořádání DO ₃ , zatímco při žhání B vzniká částečně uspořádání B2 [4].....	19
Obr. 8 Schéma struktury vrstvy okují dle Pillingova – Bedworthova poměru, $PBR = \varphi$ [9]	23
Obr. 9 Ellinghamův diagram [10].....	26
Obr. 10 Časová závislost rozpuštění čistých kovů v sodnovápenaté sklovině při 1 300 °C. [11].....	27
Obr. 11 Struktura čistého železa po 100 hodinách ve standardním skle při 1 050 °C [12]	27
Obr. 12 Struktura čistého chromu po 100 hodinách ve standardním skle při 1 050 °C [12]	28
Obr. 13 Struktura slitin na bázi Niklu po 2 hodinách ve standardním skle při 1 050 °C [12]	29
Obr. 14 Vliv obsahu SO ₃ ve sklovině na rozpouštění čistých kovů. Sodnovápenatá sklovina, 1 300 °C, doba styku 6 hod. [11].....	30
Obr. 15 Analytická váha ohaus pioneer.....	38
Obr. 17 Struktura slitiny Fe-27Al-5Nb před korozním testem.....	40
Obr. 16 Struktura slitiny Fe-26Al-3Nb před korozním testem.....	40
Obr. 18 Struktura slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C před korozním testem.....	41
Obr. 19 Vysokoteplotní pec	42
Obr. 20 Automatická metalografická pila Brilliant 220	43

Obr. 21 Modulární metalografický lis Opal X-Press	43
Obr. 22 Automatická jednokotoučová bruska / leštička Saphir 550.....	43
Obr. 23 Graf úbytku materiálu v závislosti na čase při konstantní teplotě 1220 °C.....	48
Obr. 24 Metalurgický optický mikroskop Nikon Epiphot 200.....	49
Obr. 25 Bodová SEM-EDX analýza okraje slitiny Fe-26Al-3Nb	52
Obr. 26 Bodová SEM-EDX analýza středu slitiny Fe-26Al-3Nb	52
Obr. 28 Bodová SEM-EDX analýza středu slitiny Fe-27Al-5Nb	54
Obr. 27 Bodová SEM-EDX analýza okraje slitiny Fe-27Al-5Nb	54
Obr. 29 Bodová SEM-EDX analýza okraje slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C	55
Obr. 30 Bodová SEM-EDX analýza středu slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C	55
Obr. 31 Plošná chemická SEM-EDX analýza povrchu slitiny Fe-26Al-3Nb po 96 hodinách.....	57
Obr. 32 Plošná chemická SEM-EDX analýza povrchu slitiny Fe-26Al-3Nb po 96 hodinách.....	57
Obr. 33 Plošná chemická SEM-EDX analýza povrchu slitiny Fe-26Al-5Nb-1,4C po 96 hodinách.....	58
Obr. 34 Graf korozního úbytku pro aluminidy železa a ocel EN X8CrNi25-21 po 96 hodinách korozního testu	60
Obr. 35 Graf hodnot střední aritmetické úchytky drsnosti povrchu pro všechny slitiny (základní stav a 96 hodin).....	61
Obr. 36 Graf hodnot fraktální obvodové dimenze pro všechny slitiny (základní stav a 96 hodin).....	62
Obr. 37 Graf hodnot střední rozteče nerovnosti profilu pro všechny slitiny (základní stav a 96 hodin).....	62
Tab. 1 Vliv žíhání a složení na vlastnosti slitin Fe ₃ Al při pokojové teplotě [7].....	20
Tab. 2 Tabulka Hodnot φ pro běžné kovy	23
Tab. 3 Chemické složení vzorků aluminidů železa zjištěno pomocí metody na mokré cestě	37
Tab. 4 Chemické složení vzorku oceli EN X8CrNi25-21 zjištěno pomocí ručního rentgenfluorescenčního spektrometru DELTA	37
Tab. 5 Chemické složení skla LIBA dle výrobce	38
Tab. 6 Hmotnosti a rozměry vzorků před korozním testem	39

Tab. 7 Fotografie vzorků a střepů skla po korozním testu po 96 hodinách	45
Tab. 8 Hmotnostní změna vzorků	47
Tab. 9 Výsledky kvantifikace korozně napadeného povrchu pro vzorky v základním stavu	50
Tab. 10 Křivky rozhraní pro výchozí stav a po 96 hodinách pro všechny slitiny	51
Tab. 11 Výsledky bodové SEM-EDX analýzy okraje a středu pro slitinu Fe-26Al-3Nb	53
Tab. 12 Výsledky bodové SEM-EDX analýzy okraje a středu pro slitinu Fe-27Al-5Nb	54
Tab. 13 Výsledky bodové SEM-EDX analýzy okraje a středu pro slitinu Fe-26Al-5Nb-1,4C.....	56
Tab. 14 Chemické složení skloviny LIBA před a po interakci se slitinami po 96 hodinách, měřeno pomocí XRF analýzy	58
Tab. 15 Chemické složení skloviny LIBA před a po interakci s ocelí EN X8CrNi25-21 po 96 hodinách,.....	60