

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



ÚPRAVY MATERIÁLU PO TVÁŘENÍ

učební text

doc. Ing. Richard Fabík, Ph.D.

Ostrava 2013

Předmluva

Studijní opora k předmětu *Úpravy materiálu po tváření* je určena především studentům kombinované formy studia. V kombinované formě studia je mnohem menší podíl přímé kontaktní výuky, což činí toto studium pro studenty mnohem obtížnějším. Tato studijní opora je pomocníkem, který má tento handicap alespoň jistým způsobem eliminovat. Nejedná se tedy o nová skripta, těch existuje dost. Studijní opora je určitou náhradou, je-li to možné, za chybějící přímou výuku a mezičlánkem k následnému studiu vlastní odborné literatury, ať již to budou skripta nebo jiné publikace.

Při psaní studijní opory jsem se snažil o co největší srozumitelnost textu. Té není možné dosáhnout, alespoň podle mého názoru, bez určitých zjednodušení, omezení a někdy i nepřesností. Pokud by někomu připadalo, že zjednodušení je příliš mnoho, předem se omlouvám. Ale mé pedagogické zkušenosti z výuky tohoto předmětu mne přivedly k výsledku, kterým je právě tento text.

I přes pečlivou kontrolu textu je téměř jisté, že jsem se v něm nevyhnul chybám, překlepům apod., možná i chybám věcným. Budu vám vděčný, když mě na ně upozorníte, abych je mohl opravit. Buď přímo, nebo mailem na adresu: richard.fabik@vsb.cz.

Přejeme vám všem, kdo budete studijní oporu využívat, hodně sil ke studiu!

Autor

Úpravy materiálu po tváření

Pro předmět Tváření kovů 4. semestru studijního programu metalurgické inženýrství jste obdrželi studijní balík obsahující

- integrované skriptum pro distanční studium obsahující i pokyny ke studiu
- harmonogram průběhu semestru a rozvrh prezenční části
- rozdělení studentů do skupin k jednotlivým tutorům a kontakty na tutorý
- kontakt na studijní oddělení

PREREKVIZITY

Předmět nemá žádné prerekvizity

CÍLEM PŘEDMĚTU

Po prostudování modulu by měl student být schopen:

- popsat vlastnosti okují, jak vznikají a jaké jsou možnosti odstranění,
- vysvětlit procesy, které probíhají v oceli při tepelném zpracování,
- orientovat se v jednotlivých produktech přeměny austenitu,
- popsat a rozdělit technologie tepelného zpracování
- vysvětlí teoretickou podstatu žárového zinkování a jiných procesů pokovování,
- popsat a rozdělit technologie pokovování oceli.

Pro koho je předmět určen

Modul je zařazen do navazujícího studia oboru *Technologie tváření a úpravy materiálu* studijního programu *Metalurgické inženýrství*, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru.

Skriptum se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly.

1. ODOKUJENÍ A POVRCHOVÁ ÚPRAVA PŘED TVÁŘENÍM ZA STUDENA



180 minut



Po prostudování této kapitoly

- budete znát rozdíl mezi rží a okujemi,
- budete znát mechanismus vzniku okujů a vliv technologických podmínek na jejich vlastnosti,
- budete obeznámeni se s teorií chemického a mechanického odstraňování okujů před tvářením za studena,
- se budete orientovat v základních technologických aspektech odokujování



1.1. Koroze

Korozi rozumíme postupné chemické nebo fyzikálně chemické znehodnocování materiálu za působení okolního nejčastěji plynného nebo kapalného prostředí. Korozi podléhají nejen kovové materiály, ale i materiály nekovové.

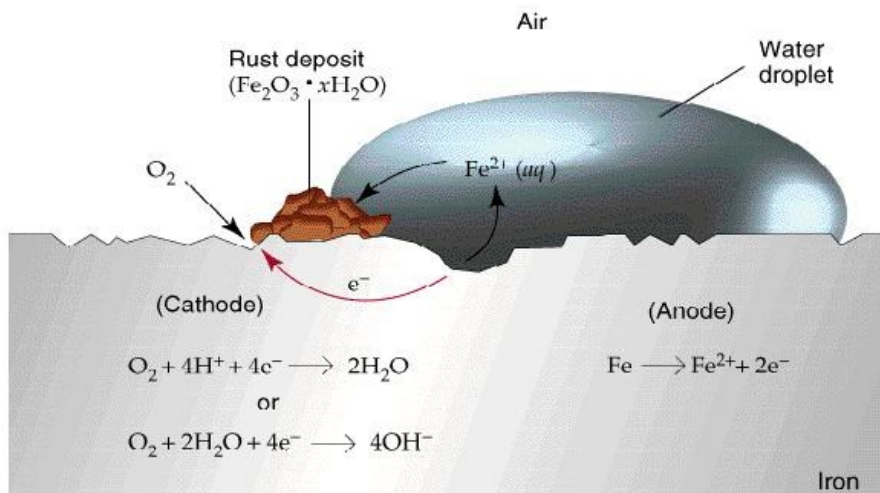
Nejčastějším korozním prostředím je atmosféra. Významná jsou však i jiná prostředí jako půdy různé agresivity, říční a mořské vody nebo prostředí s vysokou agresivitou ve výrobních závodech (kyseliny, zásady, soli).

Podle charakteru probíhajících dějů se koroze obvykle dělí na chemickou (koroze v plynech a nevodivých kapalinách) a elektrochemickou (koroze v elektrolytech).

1.2. Tvorba okujů a rží

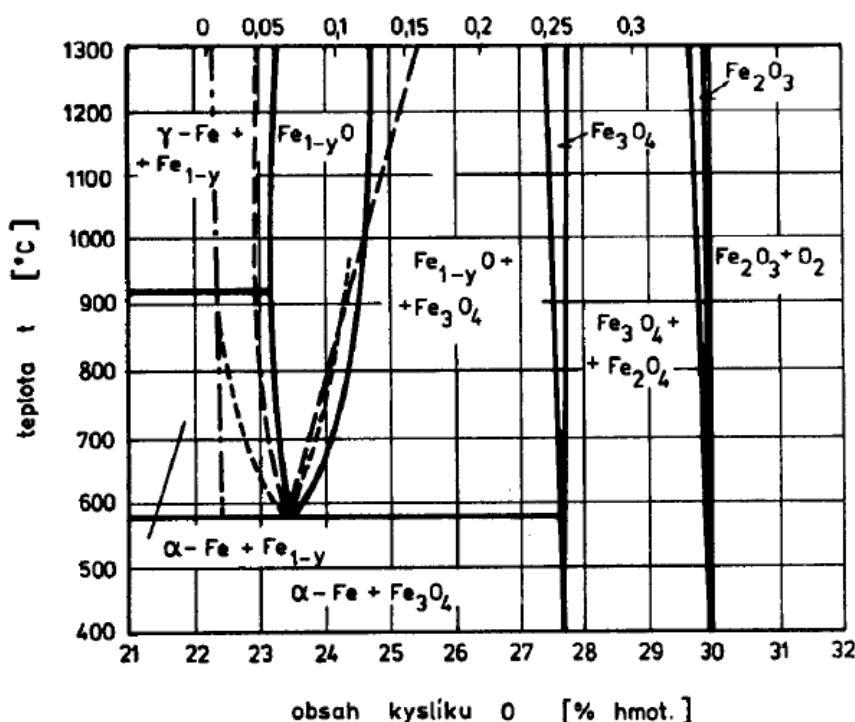
Je důsledkem koroze oceli, kdy dochází k samovolnému porušení povrchu oceli vlivem vzájemného chemické a elektrochemického působení s okolním prostředím. Za běžných atmosférických podmínek se můžeme na oceli setkat se rží. Ta vzniká pomocí mechanismu naznačeného na **obr. 1.1.** dvěma na sobě nezávislými reakcemi, anodovou a katodovou. Z hlediska technologie nepůsobí rez větší problémy protože je poměrně snadno odstranitelná z povrchu drátu.

Nejzávažnějším, a také nejrozšířenějším, případem koroze je koroze chemická (v plynném prostředí) při vysokých teplotách, která vede ke vzniku okujů. Korozi atmosférickou se budeme více věnovat v **kapitole 3.2.** V mořské praxi se setkáváme se rží při špatném dlouhodobém skladování, nebo vlivem nedostatečné neutralizace po moření.



Obr. 1.1. Princip elektrochemické koroze (rust – rez)

Jak již bylo řečeno výchozí surovinou pro výrobu taženého drátu je drát válcovaný za tepla. tento drát, stejně jako drát po tepelném zpracování bez použití ochranné atmosféry, jeho povrch je pokryt vrstvou okují, která vzniká při styku s kyslíkem ze vzduchu při vyšších teplotách, jak je patrné z rovnovážného diagramu Fe–O na **obr. 1.2**. Okuje jsou v uhlíkových ocelích tvořeny na sebe navazujícími vrstvami, lišícími se navzájem váhovým poměrem železa a kyslíku, v pořadí wüstit – FeO, magnetit Fe_3O_4 a hematit – Fe_2O_3 . Tyto názvy vám určitě nejsou neznámé, jedná se o železné rudy. Je zajímavé, že slučování železa s kyslíkem je vlastně obrácený pochod než ten, kterým bylo železo z těchto rud získáno. železo se tak vlastně vrací do původního stavu. Vybrané vlastnosti vrstev okují v železe jsou uvedeny v **tabulce 1.1**.



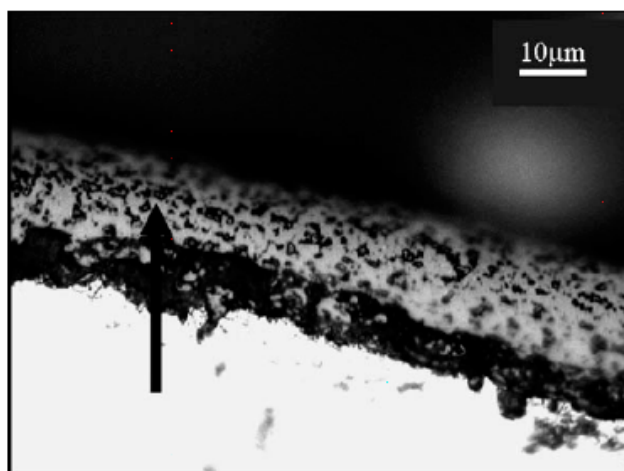
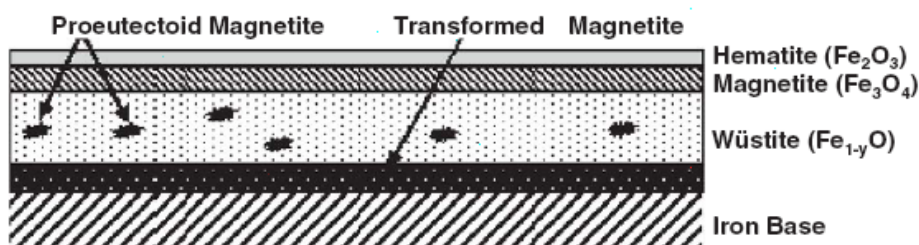
Obr. 1.2. Rovnovážný diagram železo – kyslík.

Tabulka 1.1. Vybrané vlastnosti oxidů železa v okujové vrstvě

Název oxidu	Obsah O ₂ [hm. %]	Hustota [g.cm ⁻³]	Barva	Odstranění okují	
				v kyselinách	mechanicky
FeO - wustit	22,27	5,9 až 6,0	šedočerná	velice snadné	obtížné
Fe ₃ O ₄ - magnetit	27,64	4,6 až 5,3	černá	obtížné	snadné
Fe ₂ O ₃ - hematit	30,05	5,1 až 5,25	červenohnědá, červenošedá	velice obtížné	snadné

Příklad uspořádání okujových vrstev je schematicky uveden na **obr. 1.3. a**, odpovídající mikrostruktura je na **obr. 1.3 b**. Takovéto uspořádání můžeme očekávat, vznikly li okuje za teplot 575 – 1000 °C a materiál byl dodatečně delší dobu temperován. Pokud by nebyl materiál dodatečně temperován neobjevily by se oblasti transformovaného magnetitu. Za teplot do 575 °C nevzniká FeO, tedy okuje budou tvořeny jen zbývajícimi dvěma vrstvami. Okuje vzniklé za teplot nad 1200 °C neobsahují Fe₂O₃, který je za těchto teplot nestálý.

Způsob vzniku okují si lze představit takto: V první fázi dochází ke shlukování kyslíku na povrchu kovu. Nastává adsorpce kyslíku těsně při povrchu a dochází ke slučování atomů kyslíku a železa. Vzniká první slaboučká vrstva oxidů, ta nepravidelná a značně pórovitá. Těmito póry pronikají další atomy kyslíku a oxidace pokračuje – vrstva okují nabývá na tloušťce až se vytvoří souvislý povlak. Další oxidace by se měla zastavit (u některých kovů se v této fázi oxidace skutečně zastaví – Al). Většinou však oxidace pokračuje, protože vrstva okují propouští cizí atomy. Zvenčí jsou to atomy kyslíku a zevnitř atomy železa, které se pak uvnitř vrstvy začnou slučovat. protože je rychlost difuze železa vyšší než kyslíku roste okujová vrstva směrem ven. Rychlost pronikání atomů okujemi (difuze) a tedy i rychlost růstu vrstvy silně závisí na teplotě, zvětšení tloušťky okujové vrstvy naopak difuzi brzdí a dochází tak ke zpomalování růstu.



Obr. 1.3.. a) schéma uspořádání vrstev okují, **b)** mikrostruktura zokujeného povrchu

Vliv teploty a doby ohřevu na množství okují popisuje následující rovnice:

$$Z = 49 \cdot \sqrt{\tau} \cdot \exp\left(\frac{-9000}{T}\right) \quad (01)$$

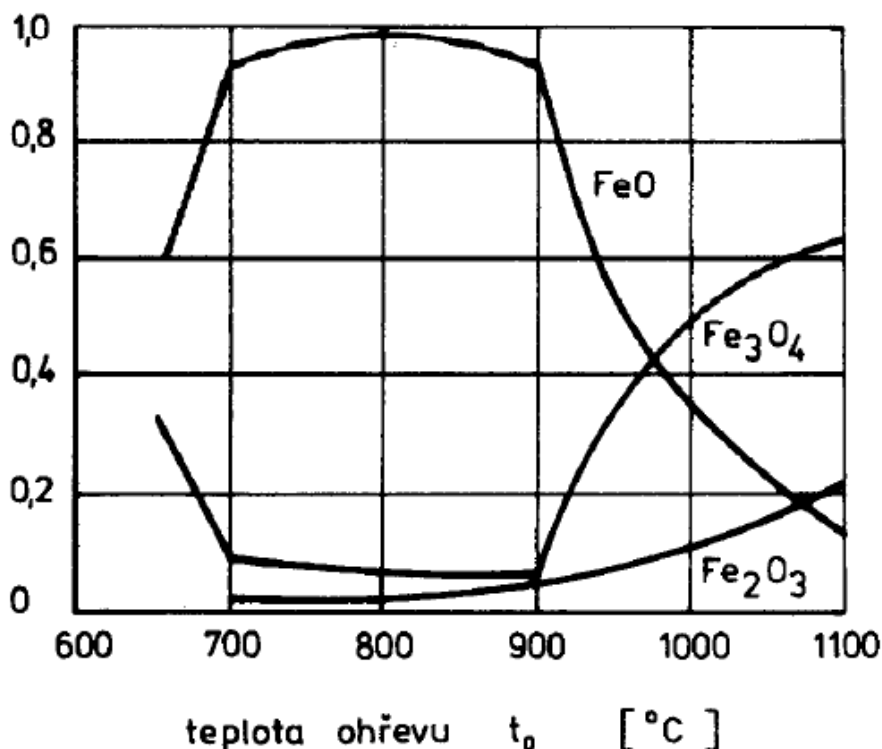
kde Z je množství okují ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) narostlé za dobu τ (s) při teplotě T (K)

Tento a podobné rovnice platí pro konkrétní chemické složení oceli a pro konkrétní atmosféru, nemá zatím přílišný praktický význam protože nevystihuje kvalitativní složení okují.

Struktura, vlastnosti a tloušťka okujové vrstvy VD z uhlíkových ocelí je při vysokých teplotách závislá na chemickém složení, na teplotě a době ohřevu (to platí hlavně pro tzv. primární okuje), na rychlosti ochlazování, na doválcování teplotě a na způsobu ochlazování – voda, vzduch apod. (sekundární okuje). Tyto vzájemně se ovlivňující činitele vzniku okují nakonec ovlivní celý proces moření ocelí. Složení a tloušťka okují na povrchu VD jsou dokumentovány v **tabulce 1.2**. Vliv teploty ohřevu na složení okují nízkouhlíkové oceli dokumentuje **obr. 1.4**.

Tabulka 1.2. Složení a tloušťka okují na povrchu VD

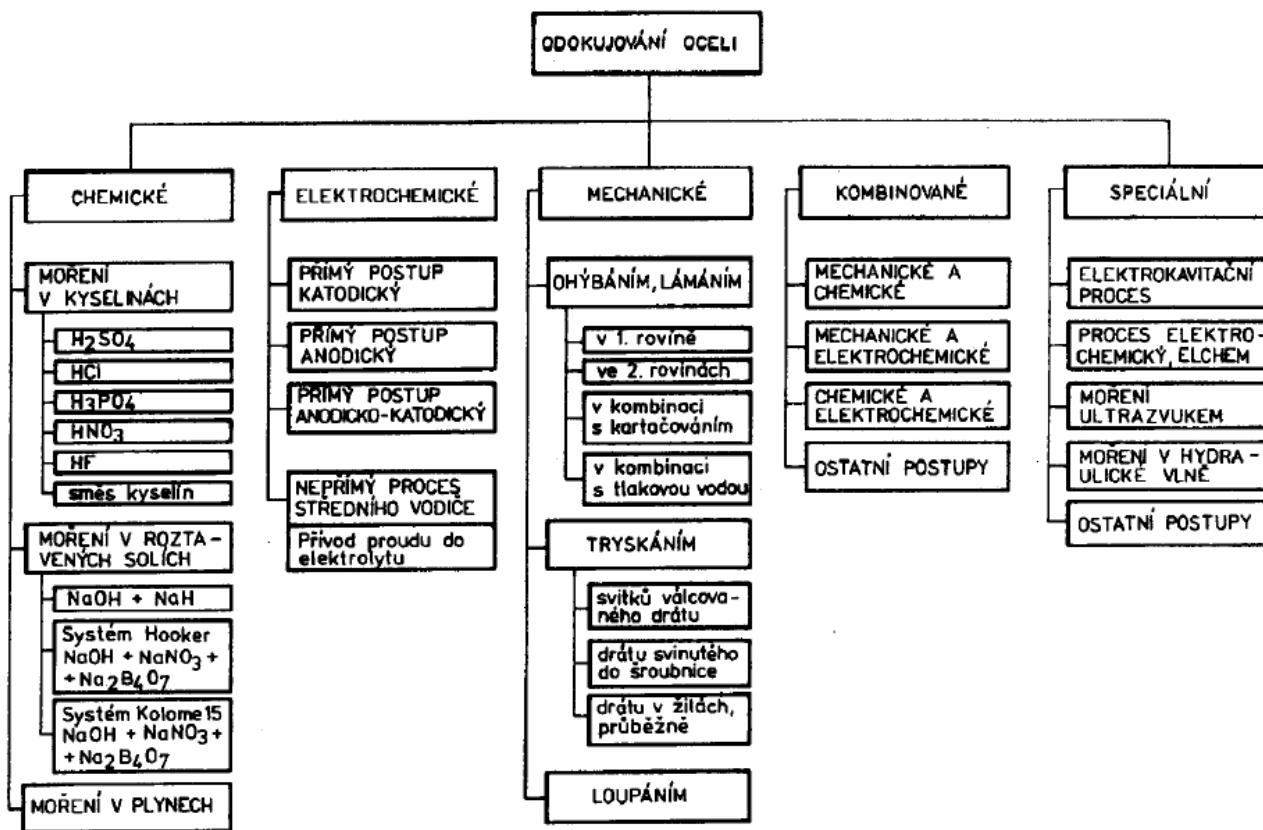
Složení okují u oceli Mu8, průměr drátu 6,5 mm (obsah uhlíku v oceli 0,08 %)	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
	[hm. %]		
Řízené ochlazování	86,6	13,0	0,4
Neřízené ochlazování	58,5	30,5	11,0
Tloušťka okují u oceli StB2, průměr drátu 6,5 mm (obsah uhlíku v oceli 0,08 až 0,12 %)	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
	[μm]		
Řízené ochlazování	4	1,5	0,1
Neřízené ochlazování	25	7,0	2,0



Obr. 1.4. Vliv teploty ohřevu na složení okují nízkouhlíkové oceli

1.3. Odokujování

Okuje na povrchu ocelového drátu jsou tvrdé, křehké, na drátu obtížně tvaritelné, vyznačují se vysokým koeficientem tření, a proto se musí před tažením odstranit. K odstranění okují se aplikují chemické, mechanické, elektrochemické a speciální postupy (viz. **obr. 1.5**).



Obr. 1.5. Metody odstraňování okují z oceli

1.3.1. Chemické odokujování - moření

Jedná se o pochod při němž jsou okuje vystaveny, chemickému, mechanickému a tepelnému působení. Jedná se o velice složitý a komplexní pochod. Z 90% je prováděno v **kyselině sírové a chlorovodíkové**.

1.3.1.1. Teorie moření

Z chemického hlediska je moření vlastně rozpouštění oxidů, které tvoří vrstvu okují a současně i vlastního kovu v kyselinách.

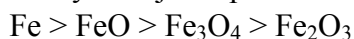
Okujová vrstva je tvořena několika odlišnými vrstvami různých oxidů, ovšem bez výrazně ostrého rozhraní. Tato vrstva je chemicky i mechanicky nehomogenní, obsahuje mnoho nepravidelností v krystalové mřížce, množství pórů a bublin, trhlin apod. Podle podmínek vzniku okují se tedy liší nejen jejich chemické složení a rozvrstvení, ale i tloušťka, pórovitost a soudržnost, a proto i doba moření.

Rozpouštění okujové vrstvy může probíhat podle řady chemických rovnic (viz. **tabulka 1.3**).

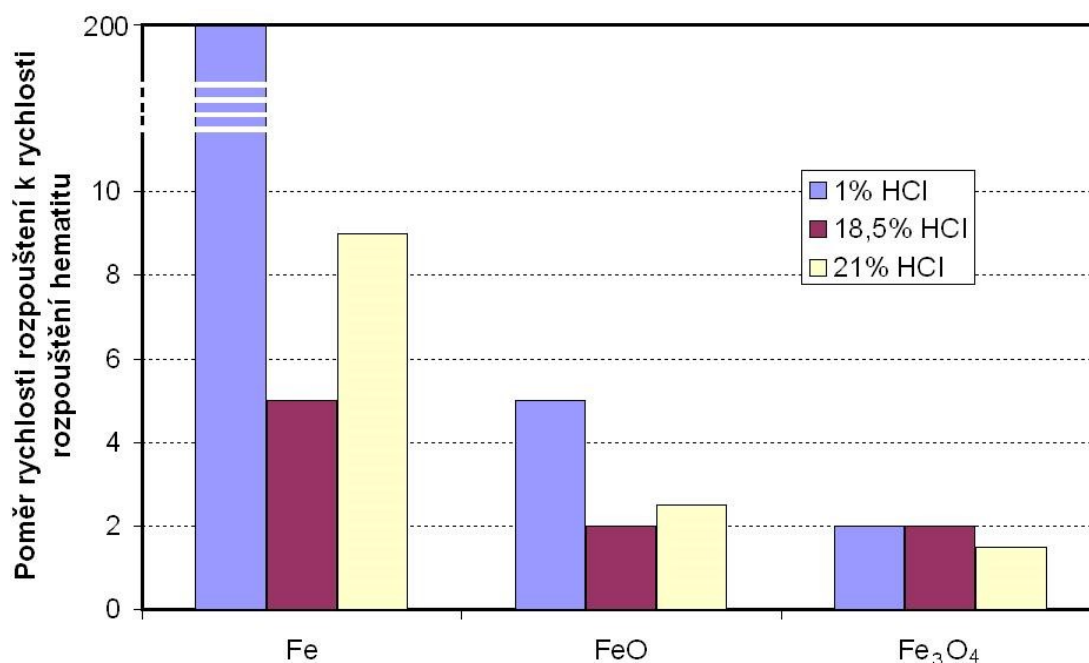
Tabulka 1.3 Předpokládaný chemismus rozpouštění okujové vrstvy v anorganických kyselinách.

Pořadové číslo	Chemická reakce	Rovnice reakční rychlosti
1.	$\text{FeO} + 2 \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$r_1 = k, (\text{H}^+)^2$
2.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ = 2 \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$r_2 = k_2(\text{H}^+)^8$
3.	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$r_3 = k_3(\text{H}^+)^6$
4.	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$r_4 = k_4(\text{H}^+)^3$
5.	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$r_5 = k_5(\text{H}^+)^2$
6.	$\text{Fe} + 2 \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	$r_6 = k_6(\text{H}^+)^2$
7.	$\text{Fe} + 2 \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}$	$r_7 = k_7(\text{H}^+)^2 - k_7(\text{H})^2$
8.	$\text{Fe}^{3+} + \text{H} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$	$r_8 = k_8(\text{H})$
9.	$2 \text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3 \text{Fe}^{2+}$	$r_9 = k_9(\text{Fe}^{3+})^2$

Protože je vrstva okujů vždy pórovitá, nepůsobí kyselina při moření jen na vnější vrstvu, ale napadá i vnitřní vrstvy i samotný kov, a tak probíhají současně všechny uvedené reakce. Se stoupajícím obsahem kyslíku je rozpustnost a rychlost rozpouštění menší. Celkově můžeme sestavit tuto řadu



Poměr rychlostí pak závisí na použité kyselině, její koncentraci a teplotě. Graficky je míra rozpustnosti jednotlivých složek okujů a železa při různé koncentraci kyseliny chlorovodíkové znázorněna na **obr. 1.6**. Z grafu je patrné co se stane, není-li moření prováděno za ideálních podmínek. Kyselina pronikne vrstvou okujů k samotnému kovu a dojde k jeho naleptání. Optimální poměr rozpouštění základního kovu a okujů je dosažen při koncentraci HCl 18,5 %, která odpovídá zředění průmyslové HCl s vodou v poměru 1:1.



Obr. 1.6. Poměr rychlosti rozpustnosti železa a jednotlivých složek okujů k rychlosti rozpustnosti Fe_2O_3

Kromě vlastního negativního faktu naleptání základního kovu do hry vstupuje i skutečnost, že při rozpouštění Fe vzniká vodík (viz. **tabulka 1.3**). O negativním vlivu vodíku bude pojednávat následující kapitola. Vznikající vodík však během moření působí pozitivně a to obzvlášť při moření v kyselině sírové kdy je za ideálních podmínek (koncentrace 10% a teplota 40 °C) poměr rozpustnosti Fe k okujím 9:1. Okuje se tedy téměř nerozpouští a k jejich odstranění dochází odtržením uvolňovaným vodíkem.

Protože při moření oceli dochází vždy k rozpouštění železa, budeme se krátce této problematice věnovat. Na základě zkušeností z praxe lze definovat tyto závěry:

- vyšší rozpustnost má ocel tvářená za studena oproti oceli ve vyžíhaném stavu,
- rozpustnost čistého železa je velmi nízká, s rostoucím obsahem příměsí exponenciálně stoupá,
- významný vliv má podíl fází v oceli, rozpustnost fází se snižuje v tomto pořadí: troostit – sorbit – perlit – martenzit

1.3.1.2. Vývin vodíku a jeho vliv

Při rozpouštění Fe a jiných prvků obsažených v ocelích vzniká vždy vodík. Vznikající vodík se liší od běžné plynné formy H_2 , je tzv. ve stavu zrodu. Jeho atomy netvoří molekuly, ale tvoří osamocené částice s kladným elektrickým nábojem (protony). Tyto částice během moření putují k těm částem povrchu, které jsou záporně nabitě. Zde přijímají záporný náboj a mění se v normální molekuly a ve formě bublinek uniká z lázně. Tento proces však probíhá relativně pomalu, takže se vodík ve stavu zrodu H^+ hromadí na povrchu a má snahu difundovat do kovu. Jeho přítomnost v kovu je zdrojem mnoha vad, které se jen málokdy projeví hned při moření, daleko častěji se projeví až při následném zpracování. Nedifundovaný vodík způsobuje následující typy problémů:

- Puchýře – atomární vodík se v matici kovu sloučí do molekulární formy, děje se tak v místě bublin, ale častěji v místě výskytu např. zaválcovaných okujů. Zvyšování tlaku plynného vodíku v takovéto dutině (např. při ohřevu) vede ke vzniku puchýřů,
- Vady způsobené unikajícím vodíkem – při zahřátí materiálu (např. zinkování, nebo vytváření smaltových povlaků) má nedifundovaný vodík snahu unikat z materiálu a narušovat vznikající povlak,
- Zhoršení mechanických vlastností – interstiticky rozpuštěný vodík zvyšuje pevnost a snižuje tažnost oceli, tomuto jevu se říká vodíková křehkost,

1.3.1.3. Odstraňování vodíku z materiálu

Jak jsme si již řekli vodík se v materiálu vyskytuje ve dvou formách: atomární a molekulární. Atomární vodík lze z materiálu odstranit žíháním při teplotách od 100 do 400 °C, nebo ponořením materiálu do vařící vody. Jeli však vypuzování H příliš rychlé, může to vést např. ke snížení pevnosti v ohybu.

Při eliminování problémů spojených s vodíkem lze činit kroky směrem k omezení jeho difúze do materiálu. Uveďme si nyní hlavní faktory, které mají na difúzi H vliv:

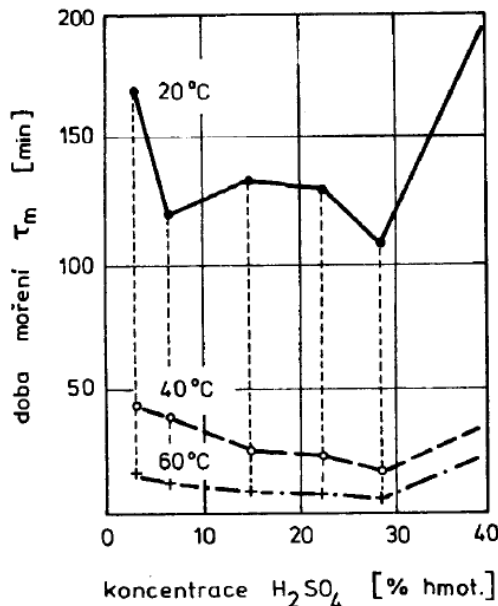
- Vliv čistoty kyseliny – na začátku moření v čisté kyselině vůbec nedochází k proniku vodíku, ale s přibývajícím časem a obsahem nečistot nebezpečí difúze vodíku roste.
- Vliv druhu, teploty a koncentrace kyseliny – difúze H je vždy vyšší při moření v H_2SO_4 oproti HCl a množství difundovaného vodíku se zvětšuje s teplotou a koncentrací, přičemž vliv teploty je podstatně vyšší.

- Vliv povrchu materiálu – s nižší drsností povrchu se množství nedifundovaného H zvyšuje.
- Vliv chemického složení materiálu – z přísad má největší vliv C, S a P. U uhlíku záleží na tom v jaké formě (v cementitu je difúze 10x rychlejší než v lamelárním perlitu) a v jaké koncentraci (vyšší obsah C zvyšuje nebezpečí difúze H) je přítomen.
- Vliv inhibitorů – inhibitory jsou látky, které snižují rozpustnost ocelí, přičemž neprodležují dobu moření, neznečišťují povrch kovu a jsou ekologické. Jako inhibitory se používají tyto látky: aldehydy, dusíkaté sloučeniny (aminy, nitridy), siřné sloučeniny (dvojmocná síra, merkaptany), apod.

1.3.1.4. Moření v kyselině sírové

Aby bylo možno použít při moření vhodnou kyselinu a optimální technologické podmínky pro různé materiály, je nutno znát základní činitele ovlivňující rychlost a kvalitu moření. Nejdůležitější jsou tyto činitele: koncentrace kyseliny, teplota mořicí lázně a vliv zplodin moření. Jsou i další vlivy, např. pohyb lázně nebo cizí příměsi v lázni.

Vliv koncentrace na rychlost moření, zvláště při nízkých teplotách, je malý. Ještě při 50 °C je rozdíl mezi 2 % resp. 20% kyselinou 15 resp. 25 % rozpuštěného podílu za 30 minut. Pro 80 % kyselinu je rozdíl již více než 40 % rozpuštěného podílu za 30 minut. Je tedy vhodné používat koncentrovanější kyselinu za vyšších teplot, kdy je zvýšeného obsahu kyseliny v lázni náležitě využito. Při koncentracích nad 25 % H_2SO_4 již rychlost rozpouštění nestoupá, naopak se rozpouštění zpomaluje. Běžně se v kyselině sírové moří za teplot 50 – 60 °C, vyšší teploty mohou vést k přemoření (přílišnému naleptání povrchu oceli) se všemi negativními jevy. Na **obr. 1.7.** je graficky znázorněn vliv koncentrace kyseliny sírové na dobu moření pro 3 teploty moření.



Obr. 1.7. Vliv koncentrace a teploty kyseliny sírové na dobu moření

Během moření se v lázni hromadí síran železnatý, který následně ovlivňuje další průběh moření. Zmenšuje působení kyseliny na ocel a podporuje rozpouštění okují. Síran železnatý je částečně, zvláště při zvýšených teplotách, rozpustný v lázni (pro každou teplotu existuje mez rozpustnosti, např. při teplotě 60 °C je max. přípustný obsah zelené skalice 450 g/l). Při ochlazení (např. při vytažení

materiálu z lázně) krystalizuje FeSO_4 jako zelená skalice ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Tato sůl následně na povrchu oxiduje, vzniká síran železitý $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (barva se mění ze zelené na rezavou), který následně hydrolyzuje na hydroxid železitý $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Tato sloučenina je nerozpustná a velmi špatně se z povrchu odstraňuje.

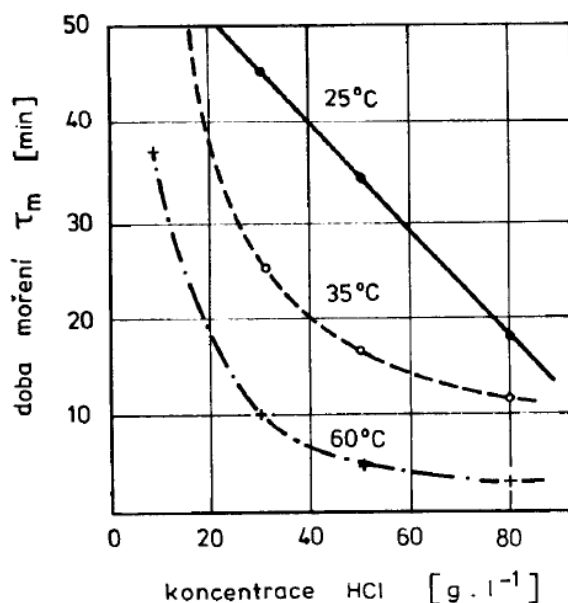
Pohyb lázně, nebo předmětu v lázni podstatně urychluje proces moření. Je to způsobeno jednak mechanickým účinkem proudu kapaliny na odplovávání okujů, jednak neustálým přívodem čerstvé lázně k mořenému povrchu.

Po moření v H_2SO_4 není kovová plocha po vyjmutí z lázně zcela čistá. Je šedivá až černá podle tloušťky vrstvy usazeného kalu. Jeho tloušťka je přímo úměrná obsahu uhlíku v mořené oceli.

1.3.1.5. Moření v kyselině chlorovodíkové

HCl se vedle H_2SO_4 používá při moření nejčastěji. Používaná teplota a koncentrace se však liší. Také soli, které při moření vznikají, se chovají u každé kyseliny jinak.

Rozpustnost okujů i oceli značně (exponenciálně) stoupá se stoupající koncentrací. Při nízké koncentraci je zajímavá i malá rozpustnost oxidů (viz. **kapitola 1.3.1.1**). Je tedy výhodné mořit v co nejvíce koncentrované kyselině chlorovodíkové (solné). V praxi se však nepoužívá vyšší koncentrace než 25 % HCl (cca $280 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$), kvůli vývinu dusivého chlorovodíku. Kombinovaný vliv koncentrace a teploty na dobu moření v kyselině chlorovodíkové je znázorněn na **obr. 1.8**.



Obr. 1.8. Vliv koncentrace a teploty kyseliny chlorovodíkové na dobu moření

Chlorid železnatý, který vzniká při moření v kyselině solné, je lépe rozpustný ve vodě i v mořící lázni než síran železnatý. Proto při moření v HCl neexistuje nebezpečí vykrystalizování solí jako při moření v H_2SO_4 , a lze proto mořit do většího nasycení mořící lázně chloridem železnatým. Zvýšení obsahu chloridu železnatého v lázni ale způsobuje vyšší rozpustnost oceli, které může být dost značné (zvláště při moření ve starších lázních).

Po moření v HCl zůstává povrch kovu čistý a světlý. Při použití méně koncentrované kyseliny se na povrchu může vyskytnout šedý povlak, který však lze snadno odstranit při oplachu.

1.3.1.6. Srovnání výhod a nevýhod moření v HCl a H₂SO₄

H₂SO₄ se v současnosti využívá více, je to dáno především jednodušším a levnějším provozem. H₂SO₄ lze dopravovat koncentrovanou (96 %), kdežto HCl max. 36 % (dopravujeme tedy více než 60 % vody. H₂SO₄ lze skladovat v ocelových nádobách, HCl musí být v nádobách pogumovaných. Další nevýhodou HCl je unikání chlorovodíku, který může způsobovat korozi součástí konstrukce mořirny.

HCl má přesto i několik důležitých výhod: lze mořit i za pokojové teploty, HCL méně naleptává kovový povrch (menší ztráty oceli a kyseliny, menší vývin H). Chlorid železnatý je dobře rozpustný. Povrch oceli je čistší.

Ideální mořicí kyselina by neměla mít žádnou z uvedených vad a při tom by si měla zachovávat výhody obou kyselin. Těmto ideálním vlastnostem se nejvíc blíží kyselina fosforečná. Navíc po vyjmutí materiálu z lázně se na povrchu vytvoří slabá vrstva nerozpustných fosforečnanů železa, která se svým složením blíží ochranným povlakům získávaným při fosfatizaci. Jedinou nevýhodou této kyseliny tak zůstává její poměrně vyšší cena.



Příklad 1: Je nutno připravit 100 kg 15 % kyseliny chlorovodíkové. Použitá kyselina má hustotu 22 °Bé (stupňů Baumé).

Z tabulek nejprve určíme koncentraci kyseliny. 22 °Bé = 35,39 hm. % HCl. x kg 35,39% HCl musí odpovídat 100 kg 15 % HCl (v této koncentraci se kyselina HCl neprodává).

$$x = 15 \cdot \frac{100}{35,39} = 42,38 \text{ kg HCl}$$

Je tedy zapotřebí 42,38 kg HCl s koncentrací 35,39 % doplnit do 100 kg vodou.



Příklad 2: Mořicí vana má obsah 1000 litrů. Je potřeba připravit 15 % roztok kyseliny sírové. K dispozici máte kyselinu sírovou o hustotě 66 °Bé. Kolik kg této kyseliny budete potřebovat?

Hustota 15 % H₂SO₄ = 1 102 kg.m³. 66 °Bé = 96 %.

Přepočítejte koncentraci 15 % na g.l⁻¹.



1.3.2. Povrchová úprava ocelového drátu po moření

Na moření navazuje v různých technologických variantách povrchová úprava s cílem je neutralizovat zbytky kyselin, odstranit z povrchu zbytky solí železa a vytvořit povlak s funkcí nosiče maziva, zabezpečující dobrý průběh plastické deformace, odpovídající jakost povrchu a malou spotřebu energie, průvleků a maziva.

1.3.2.1. Vodní oplach

Cílem je odstranit z povrchu zbytky mořidla, solí železa a kaly. Je třeba provádět ihned po ukončení moření, jinak se vytvoří na povrchu vrstva nesnadno rozpustných solí Fe. Ukazatelem úrovně oplachování je koncentrace škodlivin ulpěných na povrchu po vytažení z posledního oplachu. Někdy se před oplachem používá lázeň sloužící k odstranění tmavého povlaku z povrchu oceli (tzv. zesvětlovací lázeň). Jedná se o krátkodobý ponor do kyseliny dusičné.

Často je nutné odstranit i poslední zbytky kyseliny ulpělé v pórech kovu, které by mohly způsobovat drobné rezivění. Je proto vhodný ještě jeden oplach, s alkalickými látkami (NaOH), které neutralizují kyseliny (neutralizační oplach).

K vlastnímu oplachu se používají tyto postupy:

- oplachování ponorem nebo postřikem,
- stacionární, průtočné nebo cirkulační oplachování,
- jednostupňové či vícestupňové oplachování,
- studené nebo teplé oplachování,

K oplachování svitků se obvykle používá dvoustupňový systém (postřik, ponor), k průběžnému oplachování drátu v žilách vícestupňové kaskádové oplachy.

1.3.2.2. Nosič maziva

Po moření a oplachu se na ocelový drát určený k tažení nanáší nejrůznější druhy nosiče maziva, které ve spojení s mazivem významně zlepšují proces tažení. Ideální nosič maziva musí zajistit tyto požadavky:

- dobrou tvařitelnost drátu,
- pevnou vazbu s kovem,
- vysokou odolnost proti tlaku a teplotě,
- dobrý náběr maziva,
- rovnoměrnou vrstvu povlaku.

K základním druhům nosičů maziv (NM) pro tažení uhlíkového drátu patří:

- NM s mechanickou přilnavostí: vápno, borax
- NM s mechanickou vazbou na kov (lepší přilnavost): fosfáty
- Kovové povlaky: Měď, zinek

Vápnění

Používá se suspenze hydroxidu vápenatého o teplotě 95 až 100 °C. Není rozhodující množství na braného povlaku, ale jeho přilnavost. Přilnavost závisí na velikosti suspendovaných částic Ca(OH)_2 . Ideální je dvoustupňový pochod. V 1. kroku se ve zředěné vápenné emulzi neutralizují zbytky kyselin podle této rovnice:



Ve druhém kroku je koncentrace emulze nad 50 g/l. Ponor se provádí vícekrát následován vždy sušením při teplotách 150 až 200 °C. Vapnění je nejlevnější postup povrchové úpravy drátu. Vápno je ale hygroskopické (pohlcuje vlhkost) a při delším uskladnění se mění v prášek CaCO_3 .

Boraxování

Použití hlavně u uhlíkových ocelí (vyšší cena oproti vápnění). Provádí se ponorem do horkého boraxu (tetraboritanu sodného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) s následným sušením. Kvalita povrchu je vyšší než u vápna. Boraxování je dražší než vápnění, ale levnější než fosfátování. Borax je také žádoucí při svařování drátu, kde působí jako tavidlo. Nevýhodou boraxu je, že v prostředí vysoké vlhkosti váže vodu za vzniku tvrdého povlaku nevhodného k tvářeni.

Výhody použití vrstvy boraxu proti vápnění lze shrnout do následujících bodů :

- vrstva boraxu je souvislejší, pevnější a aktivnější k používaným mazivům a funguje zčásti i jako mazivo
- borax dovoluje zvýšit rychlost tváření
- dochází k menšímu zatížení provozu prašností ve srovnání s vápněním
- odstranění zbytkových vrstev boraxu je snadné

Fosfátování

Fosfátování je chemický proces úpravy oceli, při němž v lázni dihydrogenfosforečnan daného kovu s určitým přebytkem volné kyseliny fosforečné způsobuje na povrchu ponořeného kovového předmětu vyloučení nepatrně rozpustného fosforečnanu příslušného kovu. Při fosfátování oceli reaguje železo s volnou kyselinou fosforečnou za současného uvolňování vodíku. V důsledku porušení hydrolytické rovnováhy roztoku (pH) nastává rozklad dihydrogenfosforečnanu za vzniku terciálního fosforečnanu, který narůstá na povrchu oceli jako povlak. Probíhající pochody, např. pro fosfát zinku, popisují souhrnně následující reakce:



Fosforečnan zinečnatý se ukládá na povrchu oceli a vytváří souvislou vrstvu krystalického charakteru, která brání další reakci volné kyseliny s železem, až se po určité době fosfatizační reakce zcela zastaví. Průběh reakcí je závislý na teplotě.

Mědění

bude podrobněji popsáno v kapitole 5.5.

1.3.2.3. Sušení

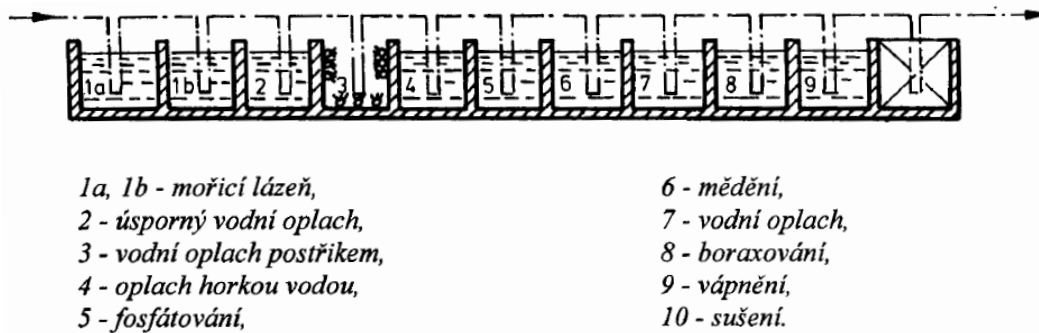
Cílem je odstranit vlhkost z drátu a zamezit tak další korozi a odstranit vodík nadifundovaný do povrchu při moření. Používají se různé typy konstrukce zařízení s přímým nebo nepřímým ohřevem. Suší se proudem vzduch při teplotě cca 200 °C po dobu 5 až 10 minut (pokud je hlavním cílem odstranění H pak 15 až 30 minut).

1.3.3. Technologická zařízení k moření a povrchové úpravě

Typ technologického zařízení závisí na druhu moření, geometrickém tvaru a uspořádání drátu (svitek, závit, žíla), na navazujících úpravách odokujovaného drátu, na stupni mechanizace a automatizace a předpokládaném zpracování odpadů.

Zařízení k diskontinuálnímu moření jsou aplikovány na svitky drátu, kontinuální pochody pro zpracování drátu v žilách smyčkách nebo závitech.

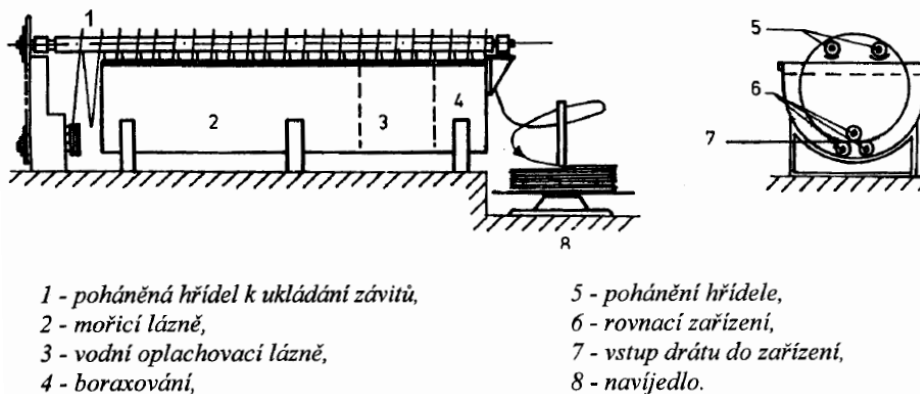
Základní uspořádání diskontinuálního procesu je schématicky uvedeno na **obr. 1.9**. Jedná se o klasickou vanovou mořírnu s přímkovým uspořádáním van. Na **obr. 1.10** je celkový pohled na mořírnu svitků. Linka pro moření závitů drátu je na **obr. 1.11**.



Obr. 1.9. Mořicí linka na svitky drátu



Obr. 1.10. Pohled na linku pro moření svitků – operace vápnění.



Obr. 1.11. Mořicí linka konstrukce Kenmore

1.3.4. Likvidace mořirenských odpadů

Moření a povrchová úprava drátu je zdrojem těchto typů škodlivin:

- plynné odpady (plyny a páry vzniklé odpařování, aerosoly vzniklé kondenzací atp). K likvidaci se používají různé odsávací systémy, které jsou vybaveny nejčastěji mokřými odlučovači - absorbéry.
- kapalné škodliviny (opotřeбенé mořirenské roztoky a kyselé odpadní oplachové vody), Oba druhy odpadních vod obsahují volnou kyselinu a soli železa, ale naprosto rozdílné koncentrace
- tuhé odpady (mořirenské kaly, nerozpustné okuje + nečistoty).

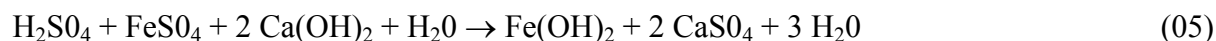
1.3.4.1. Neutralizace odpadních vod

Neutralizačně - srážecí pochod je podle ČSN 75 6505 charakterizován jako souhrn pochodů odstraňujících toxické a ostatní závadné látky z odpadních vod z povrchových úprav, založený na úpravě hodnoty pH, redox potenciálu, na srážení, koagulaci, sorpci a na sedimentaci.

Při neutralizaci opotřebovaných mořirenských roztoků (H_2SO_4 , HCl) dochází k reakci mezi kyselinou a zásadou za vzniku solí a vody.

K neutralizaci se v poslední době používá nejčastěji práškový tuhý vápenný hydrát s obsahem asi 85 % hmot. $Ca(OH)_2$.

Reakce při neutralizaci odpadních mořirenských roztoků kyseliny sírové probíhá podle rovnice:



Neutralizací kyselých odpadních vod vznikají velké objemy neutralizačních kalů, obsahující různé formy hydratovaných oxidů železa. Množství kalů lze snížit oddělenou neutralizací opotřebovaných mořirenských roztoků a oplachových vod.

K neutralizaci odpadních vod je používán diskontinuální nebo kontinuální proces, který probíhá u prvního způsobu v těchto krocích:

- shromažďování odpadních vod při jejich současném promíchávání,
- přidávání neutralizačního prostředku,
- oxidace hydroxidů železa ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$) provzdušněním,
- sedimentace pevných látek vzniklých oxidací,
- odčerpání kalů a jejich doprava na vhodné místo,
- odvodnění kalů v kalolisech.

1.3.4.2. Regenerace

Požadavky na zabezpečení ochrany životního prostředí a zvyšování hospodárnosti pochodu moření v kyselině sírové a chlorovodíkové vedly k vývoji postupů jejich regenerace a dalšího zhodnocení.

Ke zpracování odpadních mořicích lázní s kyselinou sírovou jsou aplikovány tyto postupy:

- částečná regenerace, vykrystalizováním síranu železnatého z opotřebovaných roztoků,
- úplná regenerace mořicí kyseliny termickým rozkladem síranu železnatého z roztoku,
- elektrolytická regenerace a jiné postupy regenerace.

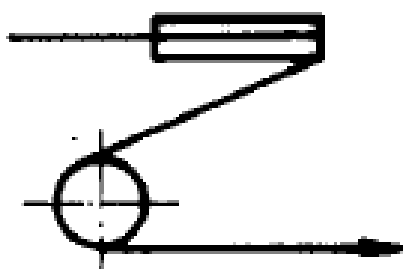
1.3.5. Mechanické odokujování

V praxi se uplatňují tyto dva způsoby:

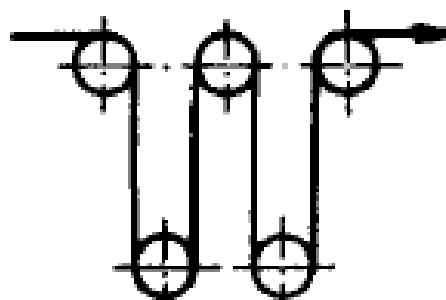
- ohýbání drátu v žilách s následným mechanickým čištěním povrchu,
- tryskání drátu v žilách, svitcích, nebo ve šroubovici.

1.3.5.1. Odokujování ohýbáním

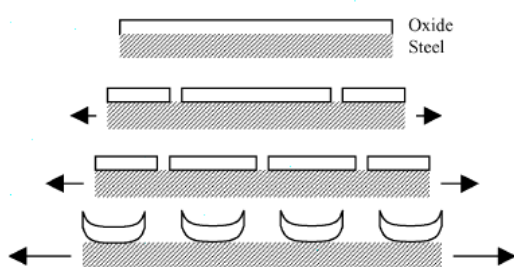
Postup odokujování drátu ohýbáním přes systém dvou či více kladek v jedné (**obr. 1.12.**) nebo dvou rovinách (**obr. 1.13.**) vychází ze základních vlastností okují křehkosti a malé tažnosti, při deformaci nad 12 % dochází k lámání a odpadávání okují. Schéma praskání okují při tahovém resp. tlakovém namáhání je na **obr. 1.14.** resp. **1.15.** Pohled na popraskanou vrstvu okují na povrchu kovu je na **obr. 1.16.**



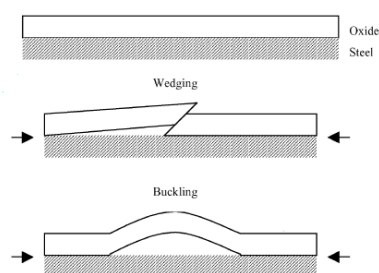
Obr. 1.12. Ohýbání v jedné rovině



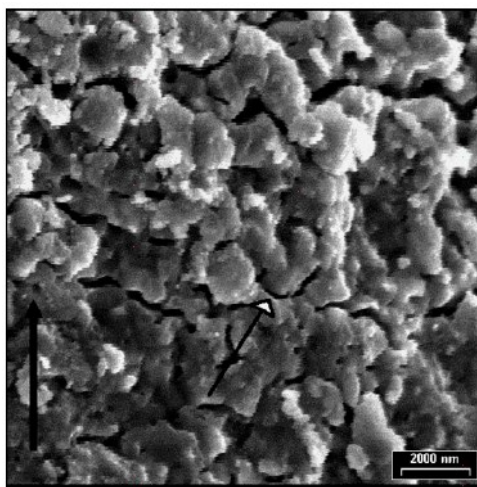
Obr. 1.13. Ohýbání ve 2 rovinách natočených o 90°



Obr. 1.14. Praskání okují - tah



Obr. 1.15. Praskání okují - tlak

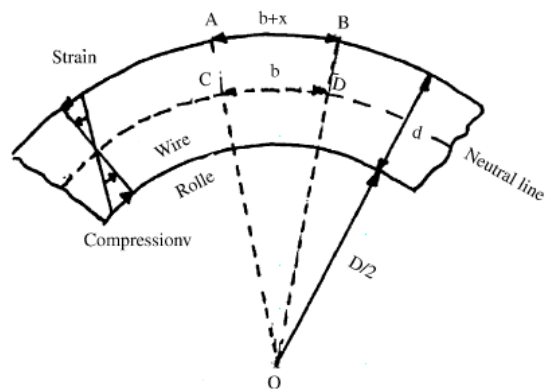


Obr. 1.16. SEM analýza praskání okují

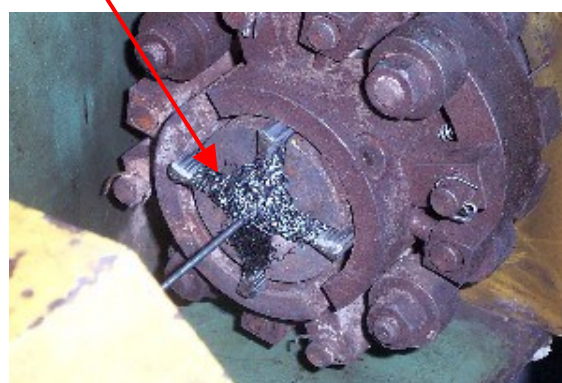


Příklad 3: Odvoďte vzorec pro výpočet průměru ohýbacích kladek v závislosti na průměru drátu.

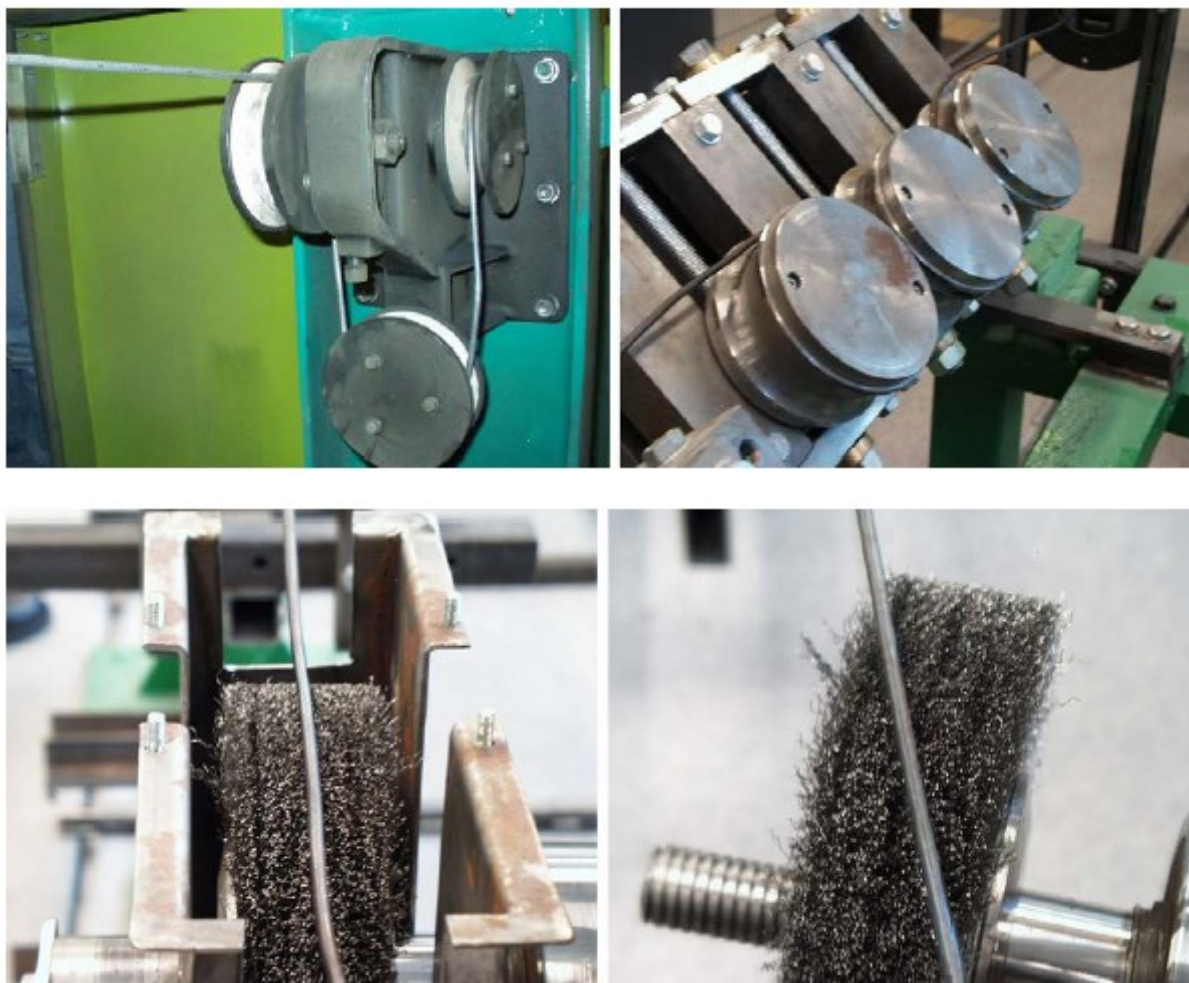
Průměr ohýbací kladky D . Střed kladky O .
Průměr drátu d .



Odokujování ohýbáním na kladkách je provozně nenáročné, jednoduché na obsluhu i údržbu. K nevýhodám patří to, že do zařízení musí vstupovat suchý drát. Uplatňuje se především u drátů z nízkouhlíkových ocelí do průměru cca 10 mm. Příklad kompaktního zařízení na mechanické odokujování skládající se z lamače okují a z čištění povrchu drátu průchodem rotačními kartáči je na **obr. 1.17**. Na **obr. 1.18**, nahoře jsou další příklady konfigurace kladek, dole je ukázka běžně používaného kartáčování s různými variantami vzájemné polohy drátu a kartáče. Je nutno také počítat s tím, že část okují zůstane na povrchu. Množství okují, které zůstane na povrchu závisí na chemickém složení oceli a na použitém způsobu odstranění (počet směrů ohybu, počet kladek, způsob kartáčování).

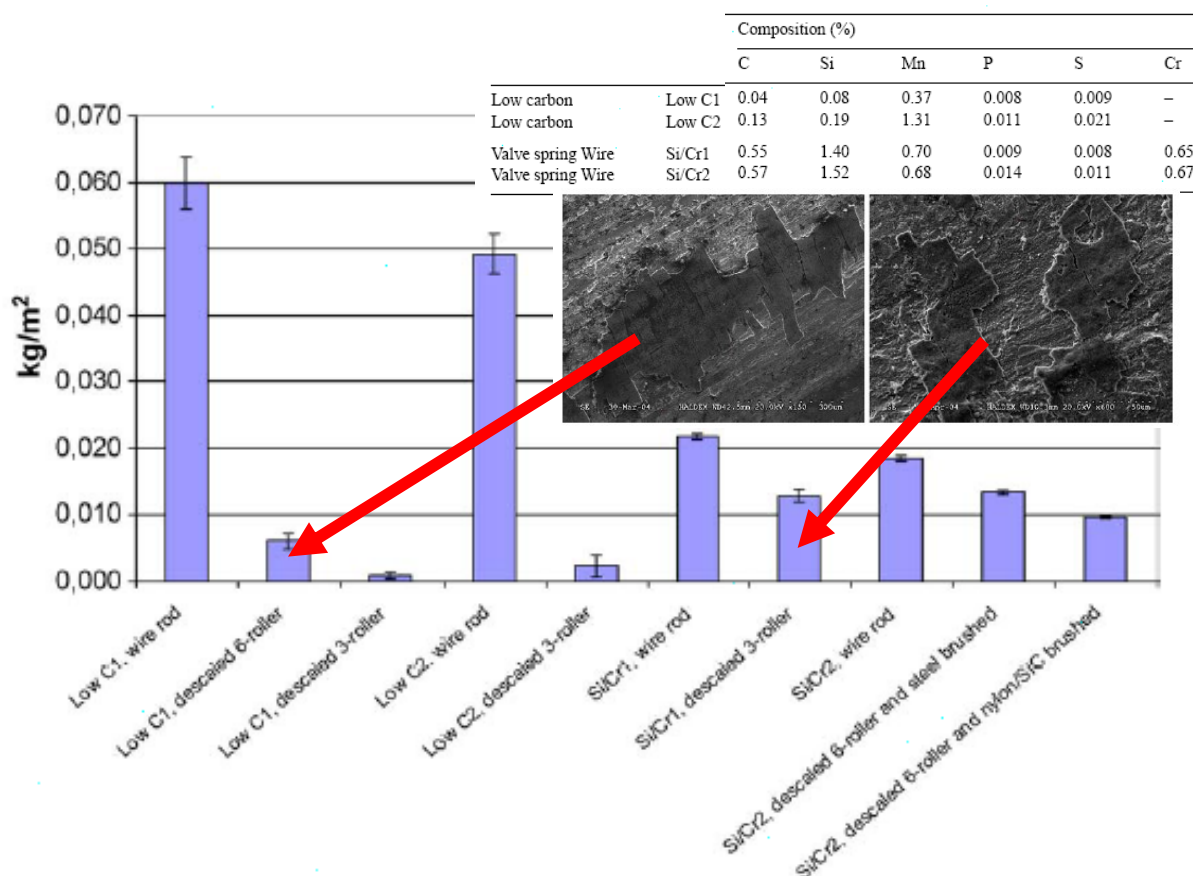


Obr. 1.17. Zařízení pro odokujování ohýbáním a kartáčováním



Obr. 1.18. nahoře) příklady konfigurace ohýbacích kladek, dole) běžně používaný způsob kartáčování

Na **obr. 1.19.** jsou výsledky experimentu, který měl za cíl posoudit vliv chemického složení a technologie odstraňování okují na množství okují (kg.m^{-2}), které zůstanou na drátě a na kvalitu povrchu. Chemické složení dvou nízkouhlíkových ocelí a dvou ocelí na pružiny s příměsí Si a Cr je rovněž ukázáno v tabulce na **obr. 1.19.** Množství okují na drátě je pro jednotlivé oceli před a po testu zobrazeno ve sloupcovém grafu na **obr. 1.19.** byly použity dva lamače okují 6 kladkový s průměrem kladek $D = 120 \text{ mm}$ ($\varepsilon = 4,4 \%$) a 3 kladkový s průměrem kladek $D = 92 \text{ mm}$ ($\varepsilon = 5,6 \%$). Menší průměr kladek vedl u nízkouhlíkových ocelí k poklesu okují na povrchu z $0,006$ na $0,0009 \text{ kg.m}^{-2}$ u ocelí na pružiny nebyl pokles tak významný. Spíše naopak se dá říct, že odokujování lámáním není pro tyto oceli vhodné (na drátě po lámání zůstává až 50 % okují). Ani kartáčování nezbavilo povrch okují dokonale jak lze vidět z fotografií na **obr. 1.19.**



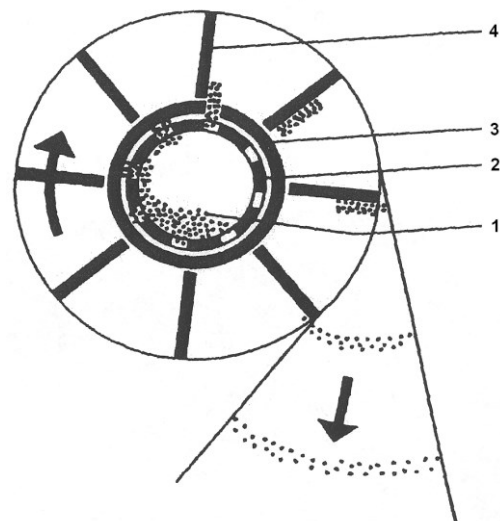
Obr. 1.19. Množství okují na drátě po lámání a kartáčování pro 2 typy oceli

1.3.5.2. Odokujování tryskáním

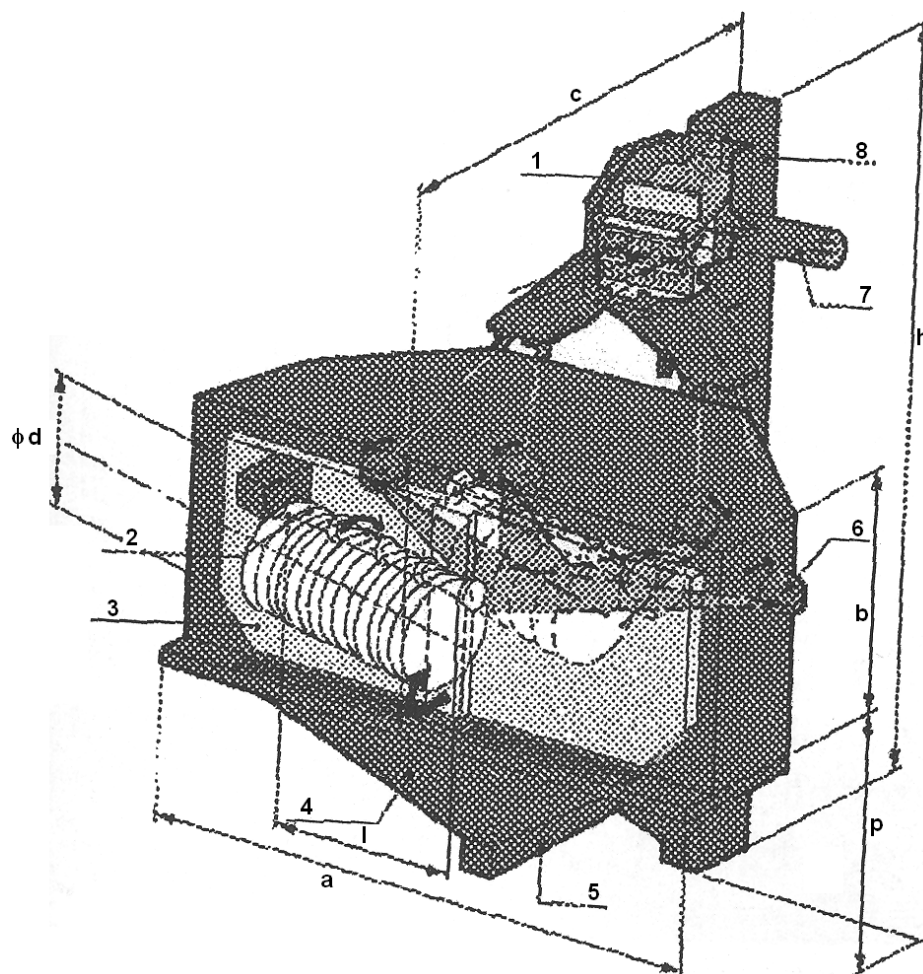
Odokujování tryskáním využití abrazivního účinku např. sekaného drátu, litinové drtě nebo granulátu, který naráží vysokou rychlostí na povrch VD. Tato metoda se kromě k odstraňování okují používá při odstraňování sazí (vzniklých zuhelnatěním zbytků maziva na drátě při žihání) a barev. K vymrštění abraziva proti povrchu drátu se používají tři systémy:

- tlakové trysky
- sací trysky
- metací kola

První dva systémy se využívají pro lehčí abrazivní tělíska jako plastické kuličky a nehodí se příliš k odstraňování okují. K tomu se používají metací kola **obr. 1.20.** (rychlost otáčení 500 – 4000 ot.min⁻¹, rychlost dopadu abraziva 15 – 120 m.s⁻¹. Na **obr. 1.21.** je schéma zařízení firmy Carlo Banfi pro tryskání drátu ve svitku. Dva svitky jsou umístěny v komoře na nosném rameni. I když se svitky otáčejí, pořád velmi reálně hrozí že na některá místa povrchu se abrazivo vůbec nedostane.

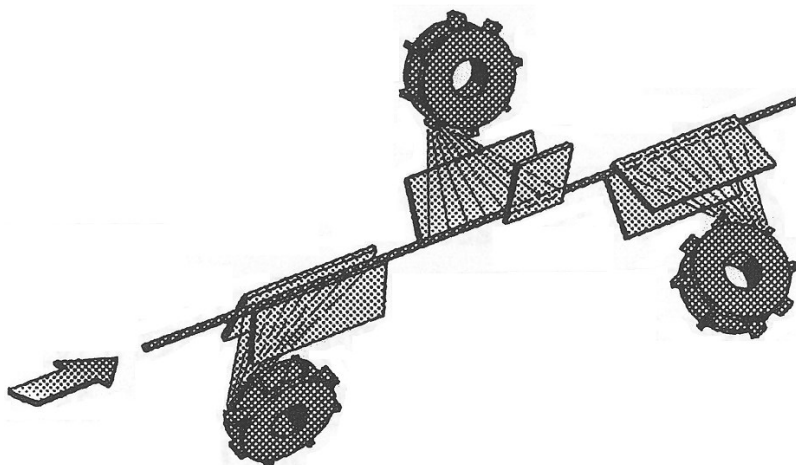


Obr. 1.20. Princip metacího kola, 1 – abrazivo, 2 – rotor, 3 – koš, 4 – lopatky



Obr. 1.21. Zařízení pro tryskání drátu ve svitcích, 1 – odlučovač, 2 – nosné rameno, 3 – dveře pro nosné rameno, 4 – nálevka, 5 – šnek, 6 – metací mechanismus, 7 – spojení k odprašování, 8 – dopravník; průměry svitku $\phi d = 800 - 1\,250\text{ mm}$, výška $h = 7 - 8,5\text{ m}$, šířka $a = 4,3 - 7,4\text{ m}$.

Pokud se jedná o tryskání drátu v žilách je klíčové správné rozmístění metacích kol a jejich vzdálenost od povrchu drátu. Pokud se toto povede, lze zcela odstranit proces moření z výroby taženého drátu a tím zajistit na straně výrobců velké úspory. Příklad otryskávání drátu v žile je schematicky uveden na **obr. 1.22**.



Obr. 1.22. Tryskání drátu v žile – příklad rozmístění metacích kol



Otázky ke kapitole 1

1. *Co je to koroze?*
2. *Jaký je rozdíl mezi rzí a okujemi?*
3. *Jaké se okuje dělí podle chemického složení?*
4. *Co jsou primární a co sekundární okuje? Jak se odstraňují primární okuje?*
5. *Proč nám vadí primární okuje a proč sekundární?*
6. *Jak bude probíhat moření pokud je povrch oceli pokryt všemi vrstvami okují?*
7. *Dá se proces moření v tomto případě nějak urychlit?*
8. *Jaký je vliv teploty a doby setrvání na této teplotě na množství okují?*
9. *Jak lze snížit množství okují na VD?*
10. *Vysvětlete podstatu moření a porovnejte s mechanickým odokujením.*
11. *Kdy při moření vzniká vodík?*
12. *Která koncentrace kyseliny solné je pro moření ideální (1%, 18,5 %, 21 %) a proč?*
13. *Jaká jsou negativa a jaká pozitiva vývinu vodíku při moření?*
14. *Jak lze snížit obsah vodíku, který se dostane do oceli při moření?*
15. *Porovnejte výhody a nevýhody moření v běžných kyselinách.*
16. *Jaká je funkce nosiče maziva?*
17. *Jaké znáte konstrukce mořících linek?*
18. *Na čem je založena podstata lámání a otryskávání okují?*
19. *Vysvětlete princip metacího kola.*
20. *Jak lze eliminovat množství okují na drátě po ohýbání?*

2. TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ



240 minut



Po prostudování této kapitoly

- budete seznámeni se základními rozdělení tepelného zpracování,
- si připomenete základní informace o stavbě a chování oceli,
- seznámíte se s mechanismem přeměny přechlazeného austenitu,
- budete rozumět transformačním diagramům a budete vědět co ovlivňuje polohu křivek počátku a konce fázových transformací,
- připomenete si produkty přeměny nepřechlazeného austenitu
- seznámíte se s jednotlivými typy žíhání a popouštění a s jejich fyzikální podstatou.



2.1. Základy tepelného zpracování

Tepelné zpracování je podle ČSN 42 0004 proces, při němž je předmět nebo jeho část v tuhém stavu podroben jednomu nebo více tepelným cyklům za účelem dosažení požadovaných vlastností materiálu. Každý postup tepelného zpracování má 3 části: ohřev na teplotu, výdrž na teplotě a ochlazování. Postupy tepelného zpracování se obvykle zobrazují v souřadnicích teplota - čas.

Hlavním činitelem, který ovlivňuje vlastnosti oceli při tepelném zpracování je teplota.

Strukturní přeměny, které nastávají při ohřevu a ochlazování oceli během tepelného zpracování se řídí v podstatě rovnovážným diagramem Fe - Fe₃C.

Postupy tepelného zpracování lze rozčlenit podle, teploty procesu a účelu použití viz. **tabulka 2.1.**

Tabulka 2.1 Rozdělení postupů tepelného zpracování (TZ)

Žíhání	bez překrystalizace	ke snížení pnutí
		rekrytalizační
		na měkko
		protivločkové
		k odstranění křehkosti po moření
	s překrystalizací	normalizační
Kalení	homogenizační	
	kombinované	izotermické
	přímé	
	přerušované	
Popouštění	termální	
	izotermické, izotermické zušlechťování	
Popouštění	napouštění, zušlechťování (kalení + popouštění)	
Povrchové kalení	plamenem, indukci	

2.1.1. Čisté železo

Železo má atomové číslo 26, atomovou hmotnost 55,85 a existuje ve dvou alotropických modifikacích.

Modifikace γ s krychlovou plošně středěnou mřížkou je stálá při teplotách 910 a 1392 °C.

Druhá alotropická modifikace železa, která má krychlovou prostorově středěnou mřížku, je stálá jednak pod teplotou 910 °C a jednak nad teplotou 1392 °C až k teplotě tání 1539 °C. V nízkoteplotní oblasti dostává železo označení α ve vysokoteplotní oblasti železo δ . Ukázalo se, že jde o jednu modifikaci a obě její oblasti stability se mohou vlivem některých přísad spojit v jednu souvislou oblast.

Na křivce ohřevu a ochlazování v závislosti na čase se projevují přeměny alotropické modifikace čistého kovu výraznou prodlevou. Jedná se přeměny $\alpha \rightarrow \gamma$ při teplotě A_3 a $\gamma \rightarrow \delta$ při teplotě A_4 . Při první přeměně se zmenší objem vzhledem k těsnějšímu uspořádání atomů v mřížce železa γ , než u železa α . Při druhé přeměně dochází naopak ke zvětšení objemu.

S uhlíkem a mnoha dalšími prvky tvoří železo tuhé roztoky v jedné nebo v obou modifikacích. Tím se často významně ovlivňují některé vlastnosti železa i teploty přeměn.

2.1.2. Uhlík v železe

Rozpustnost uhlíku v železe závisí na modifikaci a teplotě. V modifikaci α se uhlík rozpouští jen zcela nepatrně, kdežto v modifikaci γ se může rozpustit až 2,11 % uhlíku. Podle současných znalostí je rozpustnost uhlíku v modifikaci α při 727 °C jen 0,02 %. S klesající teplotou se rozpustnost uhlíku rychle zmenšuje a již asi při 500 °C klesne na 0,004 % a při 20 °C je řádově asi 10^{-7} %. Tuhý roztok uhlíku v modifikaci α je označován jako *ferit* a. Rozpustnost uhlíku ve vysokoteplotní modifikaci δ je sice větší, nepřesáhne však hodnotu 0,10% při teplotě 1499 °C. Tento tuhý roztok je označován jako *ferit* δ .

Příčinou značně rozdílné rozpustnosti uhlíku v modifikacích α a γ je různý typ krystalové mřížky. V mřížce železa γ jsou i přes těsnější uspořádání atomů větší volné prostory, takže se v nich může umístit poměrně malý atom uhlíku s atomovým poloměrem $0,77 \cdot 10^{-10}$ m, kdežto do volných prostorů mřížky železa α nebo δ se atom uhlíku nevejde.

Při větším obsahu uhlíku, než odpovídá hranici rozpustnosti, vzniká při dané teplotě nová fáze - sloučenina Fe_3C , karbid železa, který má metalografické pojmenování *cementit*. Krystalizuje ortorombicky, má teplotu tavení asi 1 380 °C a nemá žádné alotropické modifikace. Za teploty 217 °C ztrácí svoje slabé magnetické vlastnosti. Cementit je velmi tvrdou a křehkou intermediární fází, jejíž přítomnost ve struktuře slitin železa výrazně zvětšuje pevnost, současně však zmenšuje houževnatost. Tvrdost cementitu je kolem 700 až 800 HV.

Kromě tohoto typu karbidu mohou existovat i další karbidy železa $Fe_{2,4}C$ a FeC , které se objevují jako přechodné fáze při popouštění zakalené oceli.

Atomy uhlíku v cementitu mohou být nahrazeny jinými vhodnými prvky o malém atomovém poloměru, jako jsou např. dusík, vodík, bór. Stejně tak mohou být nahrazeny atomy železa jinými prvky o nepříliš odlišném atomovém poloměru, než má železo, např. manganem, chromem. Vznikají tak *komplexní karbidy*. Přitom atomy železa mohou být nahrazeny manganem v každém poměru, vzniká karbid $(Fe,Mn)_3C$, chromem asi do 10 %, vzniká karbid $(Fe,Cr)_3C$ a v poměrně malém podílu (pod 5 %)

vanadem, wolframem. Všeobecně lze říci, že náhrada železa v cementitu jiným prvkem je tím obtížnější, čím je poloměr atomu přísadového prvku odchylnější od atomového poloměru železa.

2.1.3. Charakteristika oceli

Ocel je slitina železa s uhlíkem a doprovodnými prvky. Vyrábí se většinou zkujňováním surového železa vyrobeného ve vysoké peci. Podstatou zkujňování je snižování obsahu uhlíku a odstraňování příměsí surového železa oksličováním.

Kromě uhlíku, který má rozhodující vliv na vlastnosti slitiny železa, uplatňují se zde často významnou měrou i další prvky. Některé z nich jsou přítomny vždy v ocelích a litinách ve větším či menším množství, které souvisí s použitými surovinami a výrobním pochodem. Říkáme jim doprovodné prvky. Další prvky do oceli a litiny přidáváme, abychom žadaným způsobem upravili jejich vlastnosti. To jsou tzv. přísadové neboli slitinové (legující) prvky. Doprovodné prvky obvykle dále dělíme na škodlivé čili nečistoty a na prospěšné, kterými v průběhu výrobního pochodu vážeme nebo odstraňujeme větší část nečistot tak, aby se jejich škodlivé působení udrželo v přípustných mezích.

Prvky, vyskytující se nejčastěji v oceli, můžeme do zmíněných skupin rozdělit takto:

- a) doprovodné - škodlivé - S, O, P, N, H,
- prospěšné - Mn, Si, Al, (Cu);
- b) slitinové - Cr, Ni, Si, Mo, W, V, Al, Nb, (Cu).

Je možno říci, že každá ocel, i nejjednodušší uhlíková, obsahuje řadu prvků a je vlastně složitou soustavou. Hranici, od které má být ocel posuzována jako slitinová je podle ČSN 42 0002 pro jednotlivé prvky následující: Mn - 0,9 %, Si - 0,5 %, Cr - 0,3 %, Mo - 0,1 %, Ni - 0,2 %, V - 0,1 %, W - 0,1 %, Ti - 0,1 %.

2.1.4. Rovnovážný diagram slitin Fe – Fe₃C

V železe může být uhlík obsažen jako složka tuhého roztoku, jako grafit nebo jako karbid železa Fe₃C, který obsahuje 6,67 % C.

Stabilní soustavu tvoří rovnovážný diagram železo - grafit, metastabilní soustavu železo - karbid železa (**obr. 2.1.**). Větší význam má metastabilní soustava.

Strukturní složky slitin železo - uhlík jsou:

- austenit** - tuhý roztok uhlíku v železu γ ; kromě uhlíku se v austenitu rozpouštějí i jiné legující prvky, austenit je nemagnetický, velmi houževnatý a tvrný;
- cementit** - karbid železa Fe₃C - na likvidu CD se vylučuje z taveniny primární cementit, na čáře ES z austenitu sekundární cementit a na čáře PQ z železa a terciární cementit; cementit je tvrdý, křehký a otěruvzdorný;
- ledeburit** - eutektikum se 4,3 % C se vylučuje v bodě C při 1147 °C; v oblasti mezi 1147 a 723 °C se skládá ze směsi austenitu s 2 % C a cementitu a pod 723 °C z perlitu a cementitu;
- ferit** - železo α je téměř bez uhlíku, největší rozpustnost činí 0,025 % C; je měkký a tvrný a do teploty 768 °C magnetický;
- perlit** - eutektoid s 0,8 % C se vylučuje v bodě S při 723 °C; skládá se ze směsi feritu a cementitu. Tvrdost perlitu závisí na jeho tvaru a je u lamelárního perlitu 190 až 220 HV a u zrnitého globulárního perlitu 160 až 190 HV.;
- železo δ** - obsahuje v rozmezí 1390 - 1534 °C nejvýše 0,10 % C, je nemagnetické; je to vlastně železo α .

Tabulka 2.2 Označení překrystalizačních teplot

A	označení teplot přeměny,
A _c	označení teplot přeměny při ohřevu,
A _r	označení teplot přeměny při ochlazování,
A ₁	rovnovážná teplota perlitické přeměny (čára PSK),
A ₂	rovnovážná teplota, při níž ferit mění své feromagnetické vlastnosti (čára MO), Curieův bod,
A ₃	teplota udávající horní hranici rovnovážné oblasti ferit - austenit (čára GOS),
A _{cm}	teplota udávající horní hranici rovnovážné oblasti (austenit + sekundární cementit) - austenit (čára SE),
A _{c1}	teplota, při níž se při ohřevu přeměňuje perlit a začíná přeměňovat ferit v austenit (čára PSK),
A _{c3}	teplota, při níž je při ohřevu ukončena přeměna feritu na austenit,
A _{c,cm}	teplota, při níž je při ohřevu ukončeno rozpouštění sekundárního cementitu v austenitu (čára SE),
A _{r,cm}	teplota, při níž se při ochlazování začíná z austenitu vylučovat sekundární cementit (čára SE),
A _{r1}	teplota při níž se při ochlazování začíná přeměňovat austenit v perlit (čára PSK),
A _{r3}	teplota, při níž se při ochlazování začíná z austenitu vylučovat ferit (čára SE),

Čára MOSK je teplota, při níž nastává přeměna nemagnetické oceli v magnetickou a opačně. Teploty přeměn při ohřevu a při ochlazování se navzájem poněkud liší z důvodu tepelné hystereze.

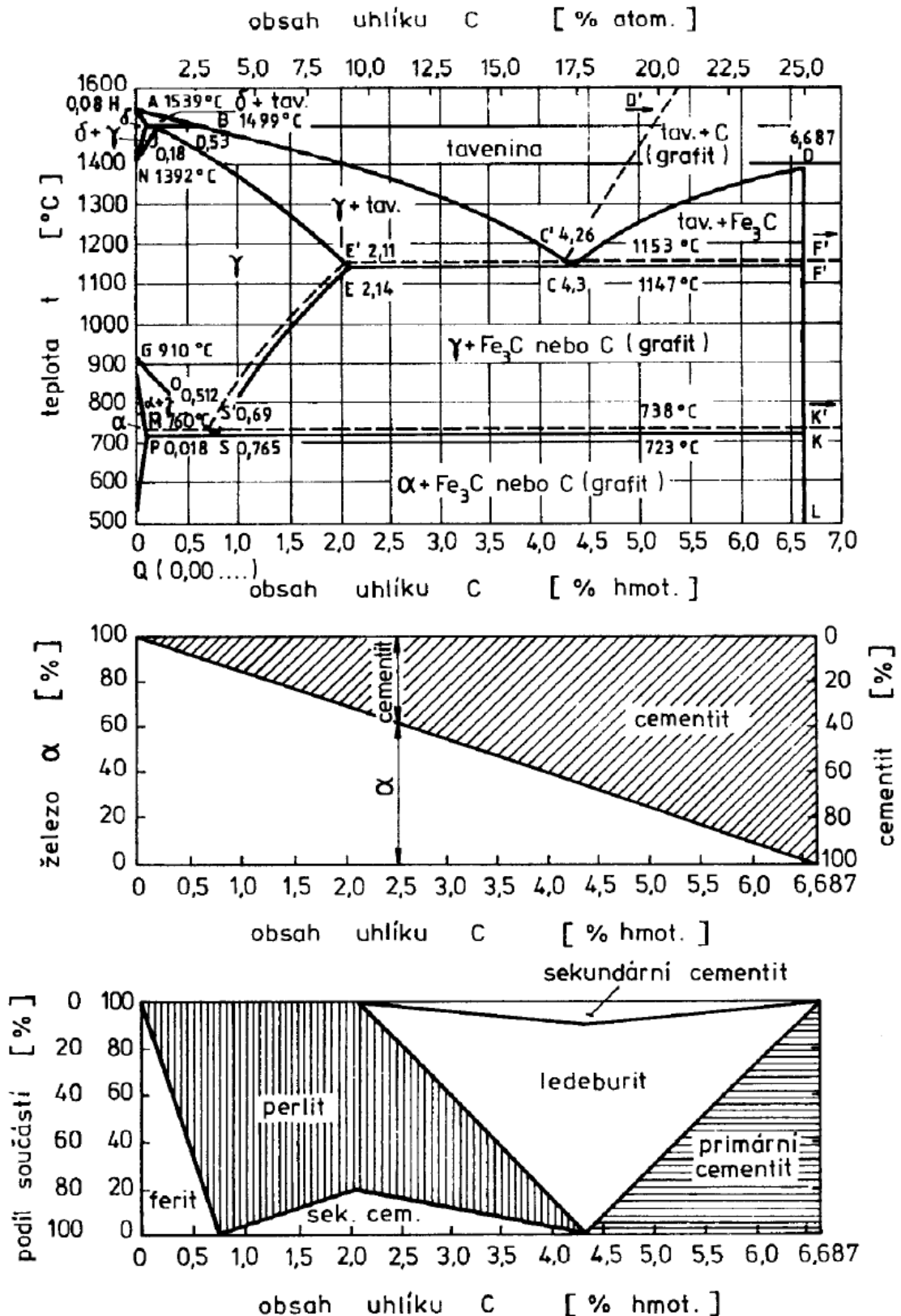
Oceli se podle struktury rozdělují na:

- podeutektoidní - obsah uhlíku méně než 0,8 % (ferit + perlit),
- eutektoidní - obsah uhlíku 0,8 %, (perlit)
- nadeutektoidní - obsah uhlíku více než 0,8 % (perlit + cementit).

Při rychlém ohřevu nebo ochlazování nastávají přeměny při jiných teplotách. Například při rychlejším chlazení se teplota A_r snižuje rychleji než teplota A₁ a množství feritu je menší než při pomalém chladnutí. S rychlejším chladnutím je kromě jiných jevů spojen u ocelí do obsahu uhlíku 0,4 % vznik tzv. Widmannstättenovy struktury.

Litiny se podle struktury rozdělují na:

- podeutektické - obsah uhlíku 2 až 4,3 % (perlit+ledeburit + sekundární cementit),
- eutektické - obsah uhlíku 4,3 % (ledeburit)
- nadeutektické - více než 0,8 % C (ledeburit + primární cementit).



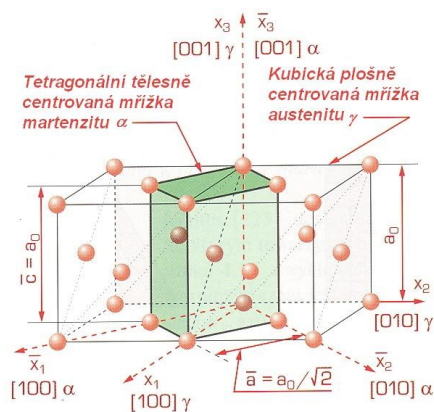
Obr. 2.1. Rovnovážný diagram železa a uhlíku
 plně - metastabilní soustava železo - karbid železa,
 čárkovaně - stabilní soustava železo - grafit
 Ve spodní části je graficky znázorněn:

- a) podíl Fe a Fe_3C ve slitinách železa a uhlíku krystalizujících metastabilně (Sauveurovy diagramy),
 b) podíl všech strukturních součástí

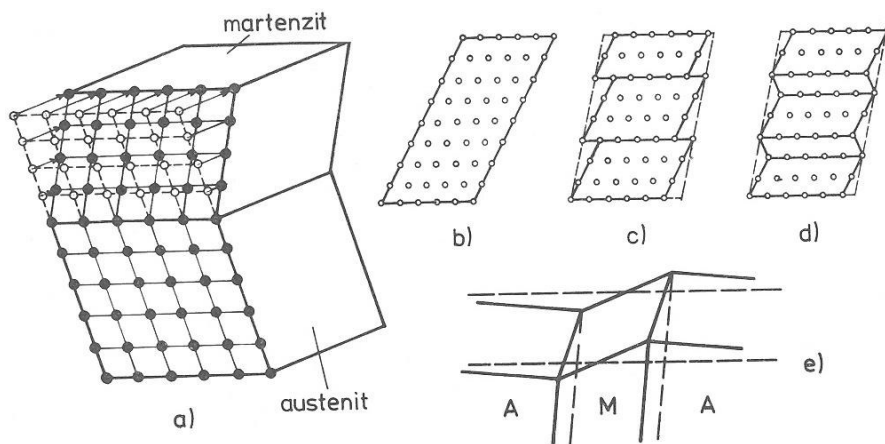
2.2. Struktura ocelí při rychlém ochlazování

2.2.1. Martenzitická přeměna

Martenzitická přeměna probíhá při výrazném přechlazení austenitu za nízkých teplot, kdy už není možná difúze nejen substitučních prvků, ale ani difúze uhlíku. Charakter procesu je podobný plastické deformaci a proto bývá nazýván střižovou přeměnou. Produktem této bezdifúzní přeměny, která probíhá v intervalu teplot M_s a M_f , je martenzit, nerovnovážený metastabilní silně přesycený tuhý roztok uhlíku v železe α . Martenzit je typickou strukturní součástí zakalené oceli, krystalizuje v tetragonální prostorově centrované mřížce (**obr. 2.2.**). Parametry mřížky a její tetragonalita (poměr $\bar{c}/\bar{a}$) se zvětšuje v závislosti na obsahu uhlíku. Při koncentraci nižší jak 0,2 % C segreguje velká většina atomů uhlíku na dislokacích nebo na strukturních hranicích jehlic martenzitu, jehož tetragonalita je obtížně měřitelná. Při vyšších obsazích jsou atomy uhlíku umístěny v intersticiálních oktaedrických polohách prostorově centrované mřížky α .



Obr. 2.2. Vztah mezi mřížkou martenzitu a austenitu



Obr. 2.3. Schéma martenzitické přeměny; a,b) homogenní deformace, c) nehomogenní deformace skluzem, d) nehomogenní deformace dvojčatěním, e) deformace volného povrchu vzorku při vzniku desky (jehlice) martenzitu

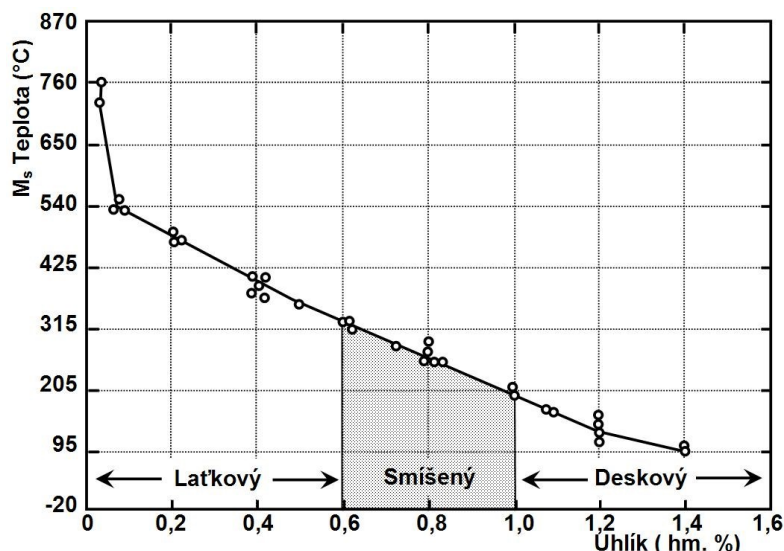
Střední rovina desek martenzitu je označována jako řídicí (habitová) rovina. Kurdjumov a Sachs definovali krystalografický vztah mezi austenitem a martenzitem ve tvaru $/111/\gamma /110/\alpha - [110]\gamma [111]\alpha$. Při tomto vztahu zůstává teoreticky beze změny plošná úhlopříčka v mřížce γ a tělesná úhlopříčka v mřížce α . Ve skutečnosti však existuje mezi rovinami určitý rozdíl, který se pohybuje v závislosti na obsahu uhlíku okolo 2 %. Mechanismus vzniku martenzitu záleží v homogenní deformaci, kterou se vytvoří přetvořený objem (krystal) martenzitu (**obr. 2.3 a) b)**). Odporem, který klade okolí transformovaného objemu jsou vyvolány napětí, které vedou k druhé nehomogenní deformaci, která se uskutečňuje jen v mřížce martenzitu. Tyto jevy jsou spojeny s vytvořením povrchového reliéfu (**obr. 2.3 e)**). Nehomogenní (dodatečná) deformace se děje skluzem (**obr. 2.3 c)**), nebo dvojčatěním (**obr. 2.3 d)**), čímž se vytváří vnitřní struktura (substruktura) martenzitu. Podle ní je možno rozlišit dva druhy martenzitu. Dislokační martenzit jehlicovitý (lat'kovitý) morfologie je bez vnitřních dvojčat a je tvořen hustou spleť dislokací (pevný a houževnatější). Dvojčatový (deskovitý) martenzit je tvořen deskami, které jsou rozděleny vnitřními dvojčaty (pevnější a méně houževnatý).

Faktory rozhodující o vnikajícím martenzitu nejsou zcela objasněny. Jehlicovitý martenzit vzniká u nízkouhlíkových ocelí a u ocelí bohatě legovaných substitučními prvky, deskovitý u uhlíkových a slitinových ocelí se středním a vyšším obsahem uhlíku (**obr. 2.4.**). Vzhledem k uvažované substruktuře martenzitu nelze přehlédnout příspěvek zpevnění vyvolaný vysokou hustotou mřížkových poruch. Podle současných znalostí se také martenzitická přeměna uskutečňuje nukleací a růstem. Jednu z nejvýznamnějších představ nukleace zárodků martenzitu formulovali Cohen aj.

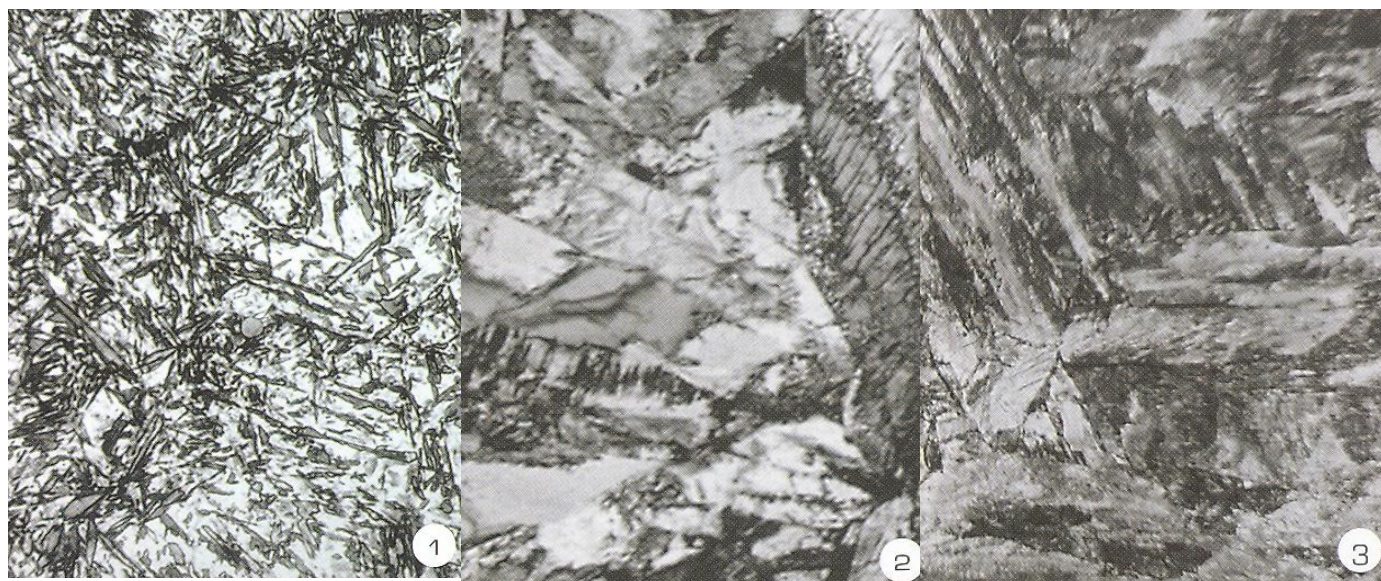
Předpokládali, že vhodným uspořádáním dislokací vznikají oblasti, které se svou energií přibližují energii martenzitu. V okolí dislokačního rozhraní se hromadí intersticiály, jejichž přítomnost blokuje pohyb dislokací. Tím možno vysvětlit existenci velké energetické bariéry mezi austenitickým a martenzitickým stavem. Růst martenzitu se uskutečňuje pohybem semikoherentního rozhraní austenit-martenzit, který je energeticky náročný a může se uskutečnit teprve při dostatečně velkém přechlazení. Semikoherentní rozhraní je však velmi pohyblivé a rychlost růstu martenzitu může dosahovat velkých hodnot (rychlost zvuku).

Ukazuje se, že délka desek je omezena překážkami, které kladou významný odpor dislokací (hranice zrn, hranice vytvořených desek martenzitu, precipitáty ap.). Celková rychlost tvorby martenzitu závisí tedy především na rychlosti nukleace. Tato je podstatně závislá na teplotě přeměny. Po rychlém ochlazení na teplotu mezi M_s a M_f transformuje austenit velkou rychlostí v martenzit a při dalším snižování teploty již nepokračuje růst martenzitických útvarů, přeměna pokračuje tvorbou nových útvarů martenzitu a rozsah transformace je tedy v podstatě jen funkcí teploty (termická povaha). S klesající teplotou se podíl martenzitu zvětšuje, nikdy však nedosáhne 100 %, neboť ve výsledné struktuře je zachováno určité množství zbytkového austenitu (**obr. 2.5.**). Při prodlevě ležící v oblasti teplot M_s a M_f martenzitická přeměna téměř okamžitě ustává a po ukončení prodlevy nepokračuje ihned s dalším ochlazováním, nýbrž až po určitém poklesu teploty (stabilizace austenitu). Tím se zbývající část transformační křivky posouvá k nižším teplotám a tím i k vyšším podílům zbytkového austenitu. Příčinou stabilizace austenitu může být jednak relaxace pnutí v krystalové mřížce, jednak zablokování dislokací intersticiály na mezifázovém rozhraní austenit-martenzit.

V teplotním intervalu mezi perlitickou a martenzitickou přeměnou, tj. při středně velkém přechlazení, dochází k bainitické transformaci přechlazeného austenitu. Teplotní oblast bainitické přeměny se u uhlíkových ocelí překrývá s oblastí perlitickou, u slitinových ocelí legovaných karbidotvornými prvky jsou obě oblasti odděleny teplotním pásmem stabilnějšího austenitu.



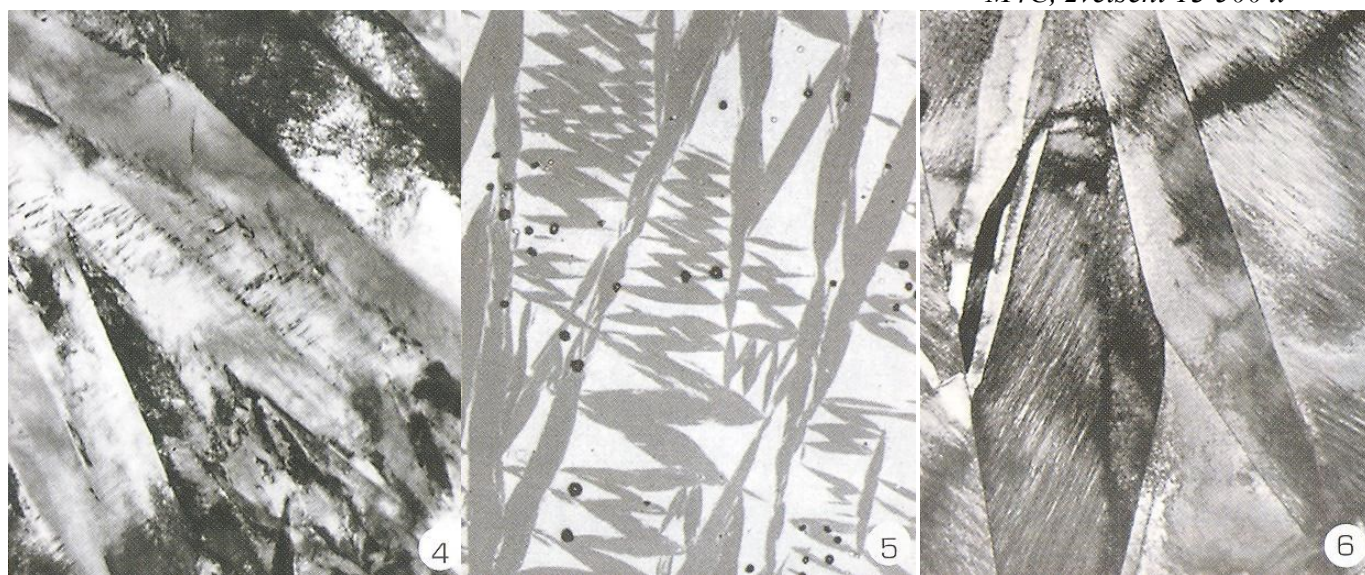
Obr. 2.4. Vliv obsahu uhlíku na teploty M_s a na množství jehlicovitého (latkového) a deskového



Jehlicový martenzit oceli typu 50Cr1; zvětšení 680 x

Tenká fólie zakalené rychlořezné oceli typu HS 12-0-2C, jehlicový martenzit s cementitem uvnitř jehlic a se zbytkovým austenitem, zvětšení 19 000 x

Tenká fólie z antikorozi oceli pro práci za zvýšených teplot X37CrMoV5-1, popuštěný jehlicový martenzit s disperzními precipitáty karbidů M_4C_3 a M_4C , zvětšení 13 500 x



Tenká fólie rychlořezné oceli typu HS 9-2-2 po kalení z 1 240 °C a popuštění při 540 °C, popuštěný martenzit, zvětšení 30 000 x

Deskový martenzit ve slitině FeNi33; zvětšení 200 x

Tenká fólie slitiny FeNi33; deskový martenzit s dvojčaty; zvětšení 20 000 x

Obr. 2.5. Mikrostruktury martenzitu

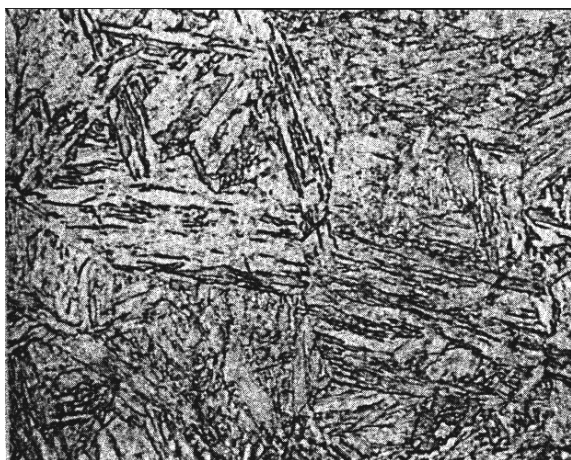
2.2.2. Bainitická přeměna

Přeměnou přechlazeného austenitu za teplot $\approx 550^\circ\text{C}$ až M_s vzniká nelamelární feriticko-karbidická směs nazývaná *bainit*. Základem bainitické přeměny je přeměna plošně středěné mřížky železa γ v tělesně středěnou mřížku železa α , změna v rozložení uhlíku a vzniku karbidické fáze. Z podmínek bainitické přeměny v ocelích (intersticiální difúze je možná, difúze Fe a substitučních

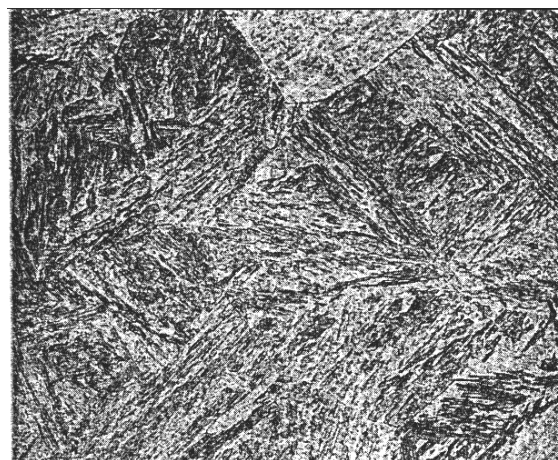
přísad je nepatrná) vyplývá, že v průběhu přeměny nedochází k rozdělení substitučních přísad mezi tuhý roztok α a karbidy (nevzniká legovaný cementit ani speciální karbidy). Svou povahou je bainitická přeměna zvláštním typem přeměny, jejíž některé rysy odpovídají martenzitické (střihové), některé naopak perlitické (difúzní) přeměně. Mezi charakteristiky podobné přeměně martenzitické patří např. vznik povrchového reliéfu, který doprovází růst základní fáze, tj. bainitického feritu (více nebo méně přesycený tuhý roztok uhlíku v železe α), krystalografická souvislost mřížky bainitického feritu a výchozího austenitu, morfologie bainitického feritu (desková, jehlicová-latčková). Rozsah izotermické bainitické přeměny závisí na teplotě přeměny (*bainitická křivka*), bainitická přeměna se může zastavit za přítomnosti určitého množství netransformovaného austenitu. Naopak přeměně perlitické se vznik bainitu podobá především malou rychlostí růstu bainitického feritu (asi o 10 řádů menší než rychlost růstu desky martenzitu) a existenci inkubační doby před začátkem izotermické bainitické přeměny. Složitost a mnohotvárnost bainitické přeměny je příčinou toho, že dosud není jednotný názor na mechanismus tvorby bainitu. Většinou se předpokládá, že bainitický ferit vzniká z austenitu střihovým mechanismem (podobně jako martenzit), ale jeho růst je značnou měrou řízen rychlostí transportu atomů uhlíku od postupujícího mezifázového rozhraní bainitický ferit-austenit, tzn. difúzí uhlíku.

2.2.2.1 Bainit vzniklý izotermicky

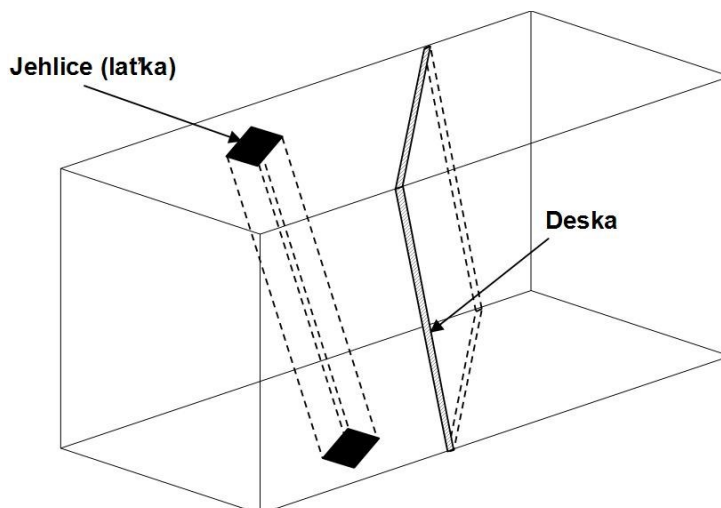
Struktura bainitu se výrazně mění s teplotou přeměny i s chemickým složením austenitu. Obvykle se rozlišují dva základní druhy – bainit horní a dolní. U oceli o obsahem uhlíku $\approx 0,6\%$ vzniká *horní bainit* za teplot vyšších než $\approx 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, v teplotní oblasti 350 až M_s se tvoří *dolní bainit*. K nukleaci horního i dolního bainitu dochází přednostně na hranicích austenitických zrn a na bainitických deskách (jehlicích) ve struktuře již existujících. Zárodky bainitického feritu rostou ve tvaru jehlic (latěk) od hranice austenitického zrna podél určitých krystalografických rovin austenitu. Růstem bainitického feritu se sousední austenit obohatí uhlíkem a na mezifázovém rozhraní $\gamma - \alpha$, v jisté vzdálenosti za čelem jehlice, precipitují částice cementitu. Strukturu *horního bainitu* (**obr. 2.6.**) tvoří svazky hrubších jehlic (latěk) bainitického feritu, s podélně uspořádanými částicemi cementitu, které jsou vyloučeny hlavně na povrchu jehlic, sklon rovin austenit/ferit je blízký $\{111\}_{\gamma}/\{110\}_{\alpha}$. *Dolní bainit* (**obr. 2.7.**) vznikající za nižších teplot je tvořen tenkými deskami (třidimenzionální schéma tvaru desek a jehlic je na **obr. 2.8.**)



Obr. 2.6. Horní bainit (Ni-Cr-Mo ocel) 1 000x



Obr. 2.7. Dolní bainit (Ni-Cr-Mo ocel) 1 000x

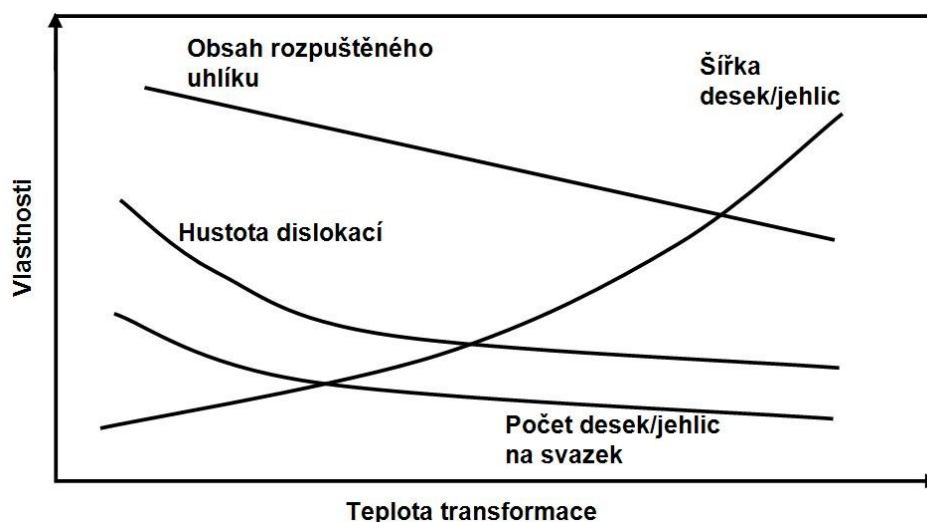


Obr. 2.8. 3D pohled na tvar desky a jehlice bainitického feritu.

bainitického feritu, které vyrůstají rovněž podél určitých preferenčních rovin austenitu (blízko $\{111\}_\gamma$) převážně od hranic zrn. Bainitický ferit je více přesycen uhlíkem a k precipitaci jemných částic karbidů dochází převážně uvnitř desek. Karbidickou fází je v počátečním stadiu přeměny karbid ϵ , který je později nahrazen cementitem. Strukturu dolního bainitu tvoří svazky tenkých desek bainitického feritu, které obsahují velké množství jemných karbidů, vyloučených podél určitých rovin.

Během přeměny se dosud netransformovaný austenit obohacuje uhlíkem. Rozsah změn koncentrace uhlíku závisí kromě teploty také na obsahu a druhu legujících prvků. Největší obohacení bylo u podeutektoidních ocelí s přísadou Si, Al a V, menší vliv má Cr, Ni a Mn.

Mechanické vlastnosti bainitických struktur ovlivňuje zejména velikost desek, resp. jehlic bainitického feritu, disperze karbidických částic, hustota dislokací v bainitickém feritu a intersticiální atomy C rozpuštěné v bainitickém feritu. Při poklesu teploty se zmenšuje tloušťka částic bainitického feritu, vzrůstá hustota dislokací i koncentrace C v tuhém roztoku (viz. **obr. 2.9.**) a zjemňuje se disperze karbidů, pevnost a tvrdost bainitu vzrůstá. Bainit nedosahuje tvrdosti martenzitické struktury, houževnatost je však výrazně vyšší. V porovnání s lamelárními strukturami perlitického typu jsou pevnostní vlastnosti bainitu vyšší [20].



Obr. 2.9. Kvantitativní popis trendů mikrostrukturních faktorů jako funkce teploty transformace.

2.2.2.2 Spojitě ochlazovaný bainit

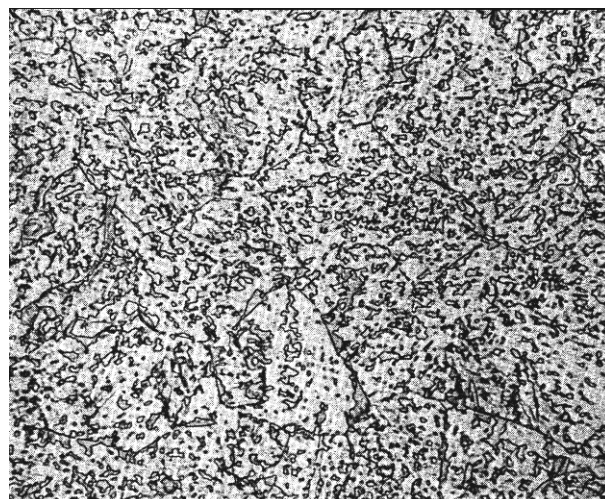
Ve výrobní praxi je problematické rozlišovat bainit na *horní* a *dolní*, protože běžné ochlazování neprobíhá izotermicky a neřídí se tudíž *IRA* diagramem, ale často se ochlazuje konstantní ochlazovací rychlostí a rozpad austenitu se řídí diagramem *ARA*. Spojitě ochlazovaný bainit je mnohem komplexnější a existují i jiné formy bainitu jako např., *globulární* (zrnitý) bainit (**obr. 2.9**).

Vzhledem k velkému množství variací bainitu, byla zavedena nová klasifikace. Dle současných poznatků se bainitická morfologie v širokém rozsahu obsahu uhlíku (0.05 % až eutektoidní obsah) dělí do tří skupin [18]:

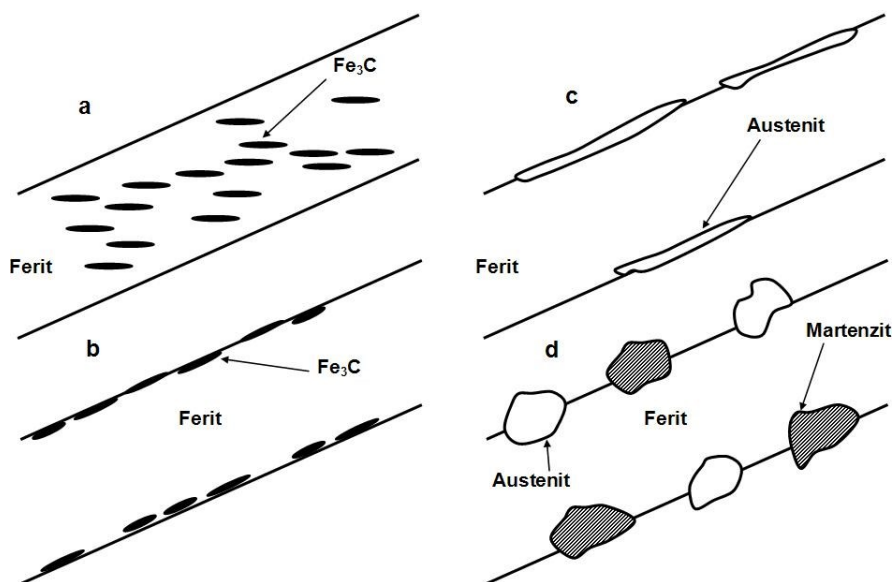
B₁ (**obr. 2.10a**) bainit s jehlicovým feritem a s precipitací karbidů uvnitř feritických desek (dolní bainit).

B₂ bainit s jehlicovým feritem s vyloučením karbidického precipitátu (**obr. 2.10b**) nebo filmu martenzitu - zbytkový austenit na rozhraní feritických desek (bezkarbidický bainit, patří sem i horní bainit, **obr. 2.10c**). Tyto oceli vykazují dobrou otěruvzdornost srovnatelnou nebo lepší než perlitické oceli se stejnou tvrdostí při vysokých kontaktních tlacích. Struktura B₂ je typická pro nízkouhlíkové bainity (do 0,2 % C). Pro vyšší obsahy uhlíku je k dosažení vyšších pevností nutná přítomnost Si (nad 0,5 %) pro potlačení vzniku karbidů a zlepšení plastických vlastností.

B₃ (**obr. 2.10d**) bainit s jehlicovým feritem s diskrétně vyloučenými ostrůvky martenzitu se zbytkovým austenitem (granulární bainit).

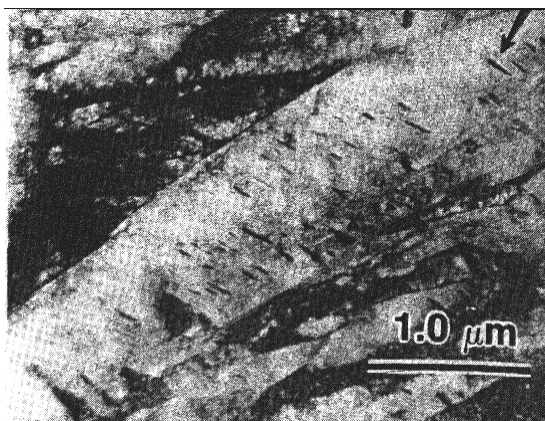


Obr. 2.9. Globulární bainit, 1 000x.

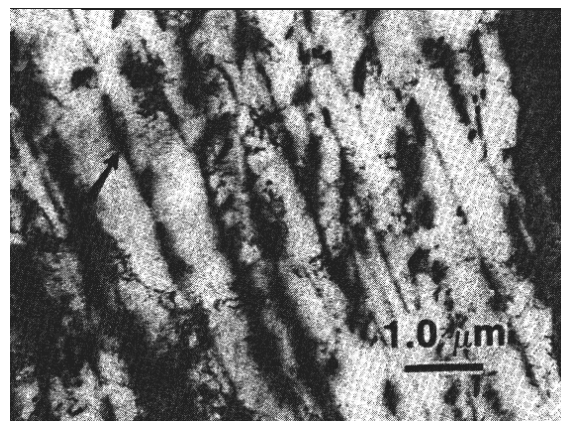


Obr. 2.10. Schéma znázorňující různé morfologie bainitu. (a) B₁ bainit (dolní bainit) s karbidy uvnitř feritických desek, (b) B₂ bainit (horní bainit) s karbidy na hranicích feritických desek, (c) B₂ (bezkarbidický) bainit se zbytkovým austenitem na hranicích feritických desek, (d) B₃(globulární) bainit s diskrétními ostrůvky zbytkového austenitu a / nebo martenzitu na hranicích feritických desek.

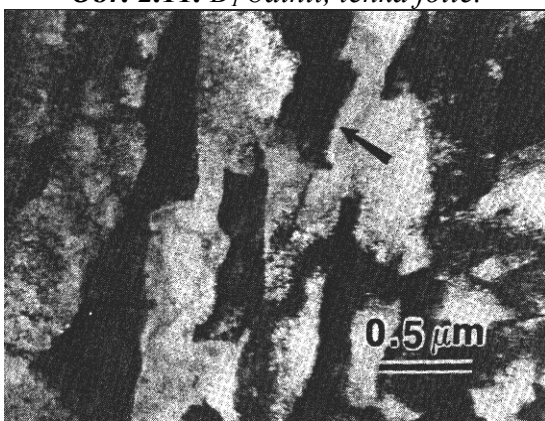
Protože je mikrostruktura prvních dvou typů bainitu velice jemná je obtížné je rozlišit pouze pomocí optického mikroskopu, je tedy nutné použít elektronový mikroskop. Např., **obr. 2.11.** reprezentuje B₁ bainit, **obr. 2.12.** - B₂ bainit a **obr. 2.13.** - B₃ bainit. Elektronový mikroskop je také nutný, pokud chceme odlišit B₁ bainit od popuštěného lathkového martenzitu. Morfologie lathkového martenzitu je na **obr. 2.14.** a **obr. 2.15.** Karbidy se na rozdíl od dolního bainitu vyskytují ve třech různých rovinách krystalové mřížky (na obrázcích se to jeví jako tři různé úhly).



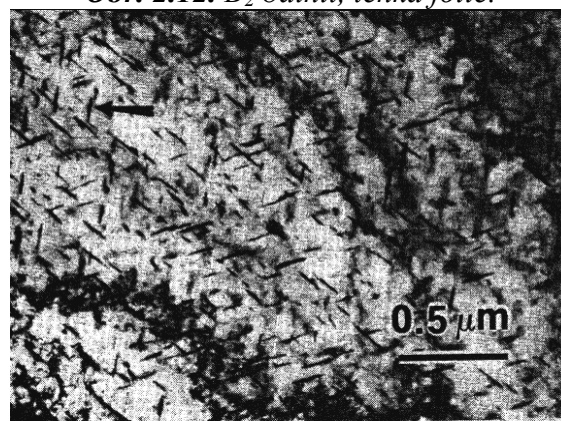
Obr. 2.11. B₁ bainit, tenká fólie.



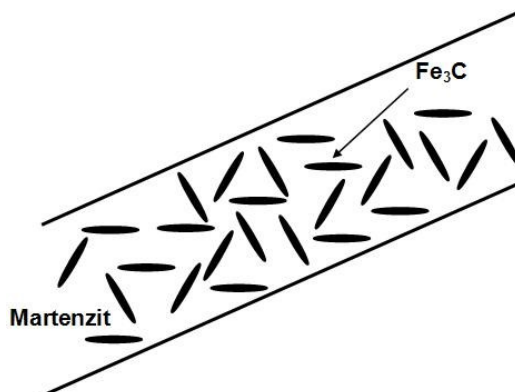
Obr. 2.12. B₂ bainit, tenká fólie.



Obr. 2.13. B₃ bainit, tenká fólie



Obr. 2.14. Popuštěný lathkový martenzit, tenká fólie.



Obr. 2.15. Schéma zobrazující karbidy ve třech rovinách v lathce temperovaného martenzitu

2.3. Transformační diagramy

Diagramy znázorňující průběh přeměny přechlazeného austenitu a udávající vliv teploty a času na průběh přeměny se nazývají transformační diagramy. Platí jen pro určitou ocel (danou např. chemickým složením nebo označením podle ČSN) a pro určité podmínky austenitizace (teplota a doba austenitizace). Obsahují údaje o počátku a konci jednotlivých druhů přeměn austenitu, často jsou uvedeny také např. podíly produktů určité přeměny, hodnoty tvrdosti příslušející výsledné struktuře apod. Transformační diagramy dnes užívané jsou dvojího druhu: **izotermické diagramy**, které udávají dobu přeměny austenitu za izotermických podmínek, a **anizotermické diagramy**, udávající doby potřebné k přeměně austenitu při různých rychlostech ochlazování.

Transformační diagramy IRA a ARA mají značný praktický význam. Slouží jako důležitý podklad při tepelném zpracování ocelí. Umožňují optimalizovat postupy tepelného zpracování, účelně volit druh oceli pro dané podmínky provozního namáhání a dokonaleji využít vlastností oceli. Diagramy IRA mají význam především pro izotermické pochody (izotermické žhání, izotermické zušlechťování), diagramy ARA se uplatňují ve větším rozsahu, neboť při většině postupů tepelného zpracování austenit transformuje při plynulém ochlazování.

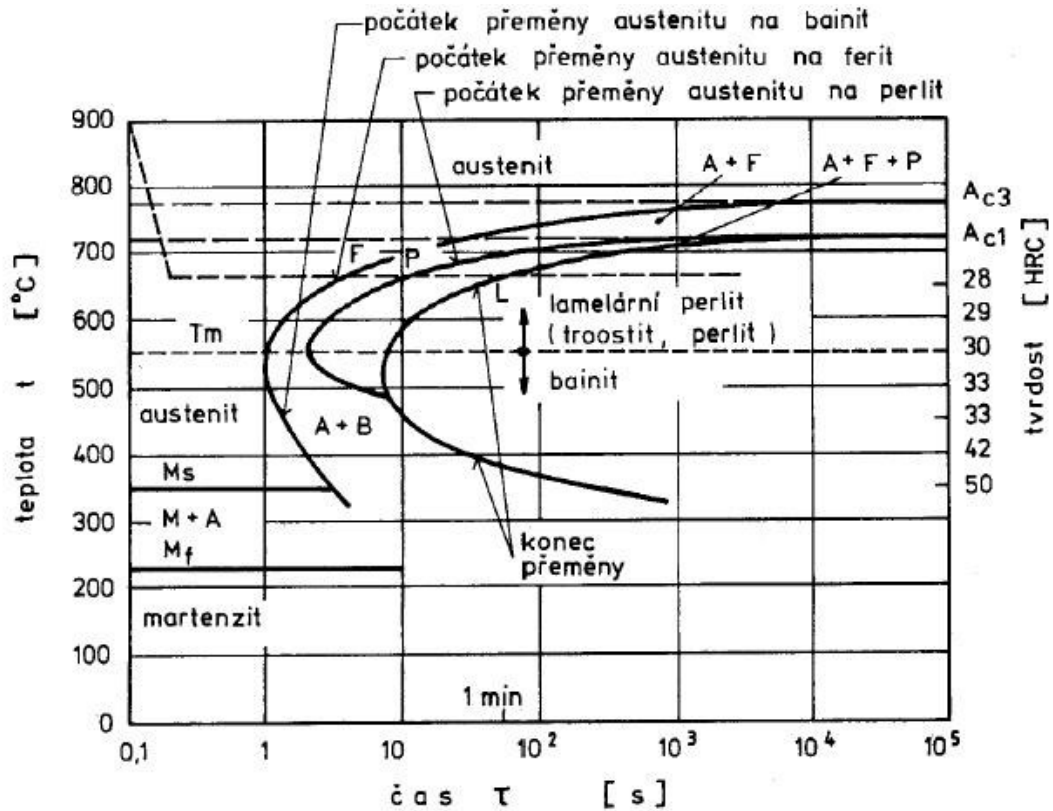
2.3.1. Izotermické transformační diagramy

Perlitická přeměna je difúzní přeměnou, její rychlost je dána rychlostí tvorby zárodků a rychlostí jejich růstu. Při malém přechlazení austenitu pod teplotu A_1 mají oba kinetické parametry přeměny nepatrnou hodnotu, rychlost přeměny je proto malá; první zrna perlitu se objeví až po velmi dlouhé době setrvání na transformační teplotě (dlouhá inkubační doba) a rovněž doba přeměny je značná. Při větším přechlazení se zvýší rychlost nukleace i rychlost růstu a zvětší se i celková rychlost přeměny. Se vzrůstajícím přechlazením se však zmenšuje rychlost difúze železa tzn., že od určité teploty se rychlost přeměny opět snižuje; křivka počátku i konce perlitické přeměny má proto v souřadném systému teplota-čas tvar C (**obr. 2.16.**). Obdobný tvar mají také křivky počátku a konce bainitické přeměny.

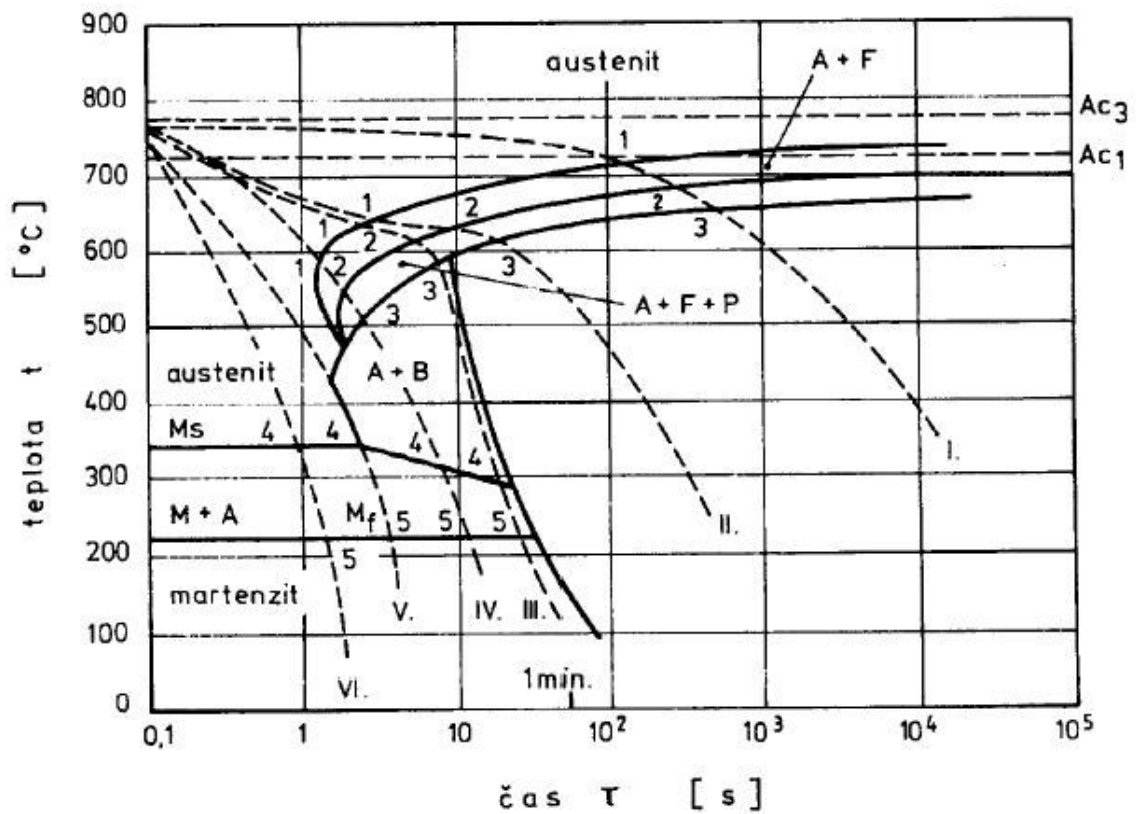
Křivky perlitické a bainitické přeměny se u uhlíkové oceli v určité oblasti překrývají, diagram je však obvykle v této části nahrazen společnou křivkou počátku i konce izotermické přeměny. Vlevo od začátku přeměny austenitu (P_s , B_s) je struktura austenitická až po teplotu začátku martenzitické přeměny (M_s). Vpravo od křivky konce přeměny austenitu (P_f , B_f) je struktura tvořena produkty přeměny. V rozmezí teplot A_1 až $\approx 550^\circ\text{C}$ vznikají lamelární perlitické struktury, v teplotní oblasti od „nosu“ diagramu až po teplotu M_s vzniká izotermickým rozpadem austenitu bainit. Oblast izotermického rozpadu austenitu, jehož produktem jsou strukturní součásti vzniklé difúzními pochody, končí za teploty M_s . Pod touto teplotou probíhá bezdifúzní martenzitická přeměna (**kap. 2.2.1.**).

Velmi malá stabilita austenitu a krátké reakční doby v okolí teploty 550°C a naopak zvýšená stabilita austenitu za teplot blízko A_1 i M_s a dlouhé reakční doby vyžadují použití logaritmické stupnice na ose času (**obr. 2.16.**).

U ocelí o složení jiném než eutektoidním začíná přeměna austenitu vylučováním příslušné proeutektoidní fáze. U padeutektoidních ocelí začíná přeměna tvorbou proeutektoidního feritu; počátek vylučování feritu udává v diagramu křivka F_s (**obr. 2.16.**), která se asymptoticky blíží kritické teplotě A_3 . U nadeutektoidních ocelí udává počátek vylučování proeutektoidního cementitu (sekundární cementit) křivka C_s .



Obr. 2.16. Diagram izotermického rozpadu austenitu IRA diagram uhlíkové oceli s 0,44 % C.



Obr. 2.17. Diagram anizotermického rozpadu austenitu ARA diagram uhlíkové oceli s 0,44 % C.

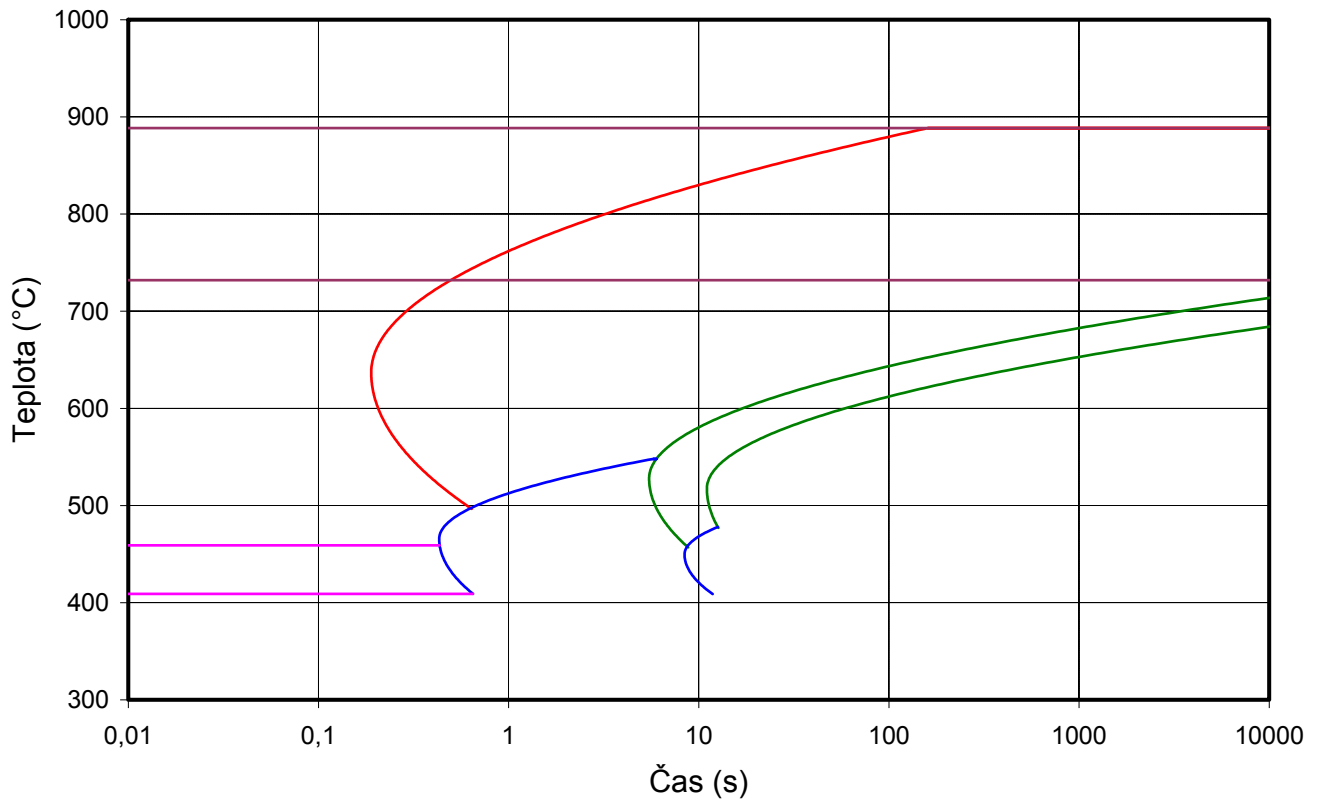
2.3.2. Anizotermické transformační diagramy

Diagramy ARA udávají počátky a konce jednotlivých přeměn, které byly získány při plynulém ochlazování austenitu různou rychlostí (**obr. 2.18.**). Ve srovnání s diagramy IRA jsou složitější, protože výsledná struktura oceli může být tvořena směsí produktů přeměn, které probíhají za různých teplot. Při ochlazování eutektoidní oceli vzniká při určitém přechlazení z austenitu perlit. Počátek a konec perlitické přeměny je posunut k nižším teplotám tím více, čím je rychlost ochlazování větší (křivky I. a II.). Po dosažení určité ochlazovací rychlosti nestačí všechen austenit transformovat v perlitické oblasti a jeho část se zachová až do teplot, kdy již probíhá přeměna bainitická. Ve struktuře se po takovém ochlazování (křivka III. a IV.) objeví spolu s perlitem také bainit (a martenzit). Při určité rychlosti ochlazování začíná rozpad austenitu přímo bainitickou reakcí (křivka V.) a pod M_s pokračuje martenzitickou přeměnou. Se vzrůstající rychlostí ochlazování se podíl martenzitu ve struktuře zvětšuje, až konečně od určité rychlosti ochlazování (křivka VI.) austenit transformuje pouze na martenzit (popřípadě se zčásti zachová jako zbytkový austenit). Nejmenší rychlost ochlazování, kdy je výsledná struktura tvořena pouze martenzitem (nevyskytují se produkty difúzního rozpadu austenitu; může však být přítomen zbytkový austenit) se nazývá kritickou rychlost martenzitické přeměny.

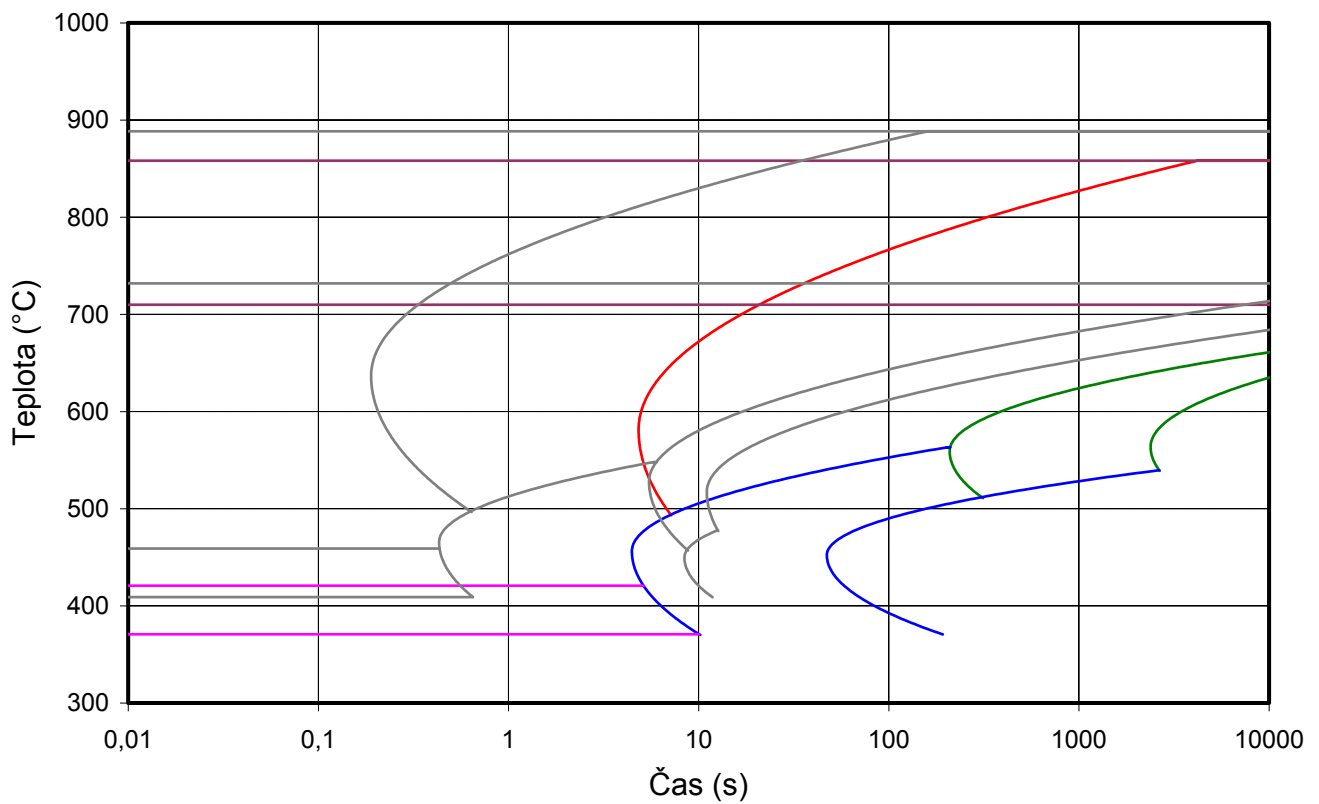
2.3.3. Transformační diagramy – vliv chemického složení

Na tvar a polohu křivek transformačních diagramů má vliv mnoho činitelů. Všechny přísadové prvky, s výjimkou Co a Al, zvyšují stabilitu austenitu, tzn. posouvají křivky počátku a konce přeměny doprava. Posuv křivek v diagramech ARA (směrem k nižším teplotám a delším časům) je, díky vyšší teplotní hysterezi, ve srovnání s diagramy IRA u legovaných ocelí větší než u nelegovaných-uhlíkových. Přísady rozpustné v tuhém roztoku (Ni, Cu, Mn) nemění tvar diagramu (původní tvar: ocel 0,08 % C, 0,3 % Mn, 0,1 % Si, velikost austenitického zrna $d = 100 \mu\text{m}$, zbytková deformace $e = 0$, viz. **obr. 2.19.**) ovlivňují pouze jeho posun (doprava) (**obr. 2.20.**). Přísady karbidotvorné (Mo, Cr, W, V) mění výrazně i tvar diagramu, neboť od vzdalují feritickou (červená křivka) a perlitickou (zelené křivky) oblast od bainitické (modré křivky) oblasti (**obr. 2.21.**). Kromě zásadního vlivu chemického složení oceli se významně uplatňují také podmínky austenitizace; větší chemická homogenita a větší zrno austenitu posouvají křivky rozpadu austenitu doprava (**obr. 2.22.**), vměstky a nerozpuštěné karbidy mají opačný účinek. Významný vliv má i zbytková deformace, která posouvá křivky v diagramech doleva (**obr. 2.23.**). Přísadové prvky a podmínky austenitizace ovlivňují také polohu teplotního intervalu $M_s - M_f$ (fialové křivky), v němž probíhá martenzitická přeměna.

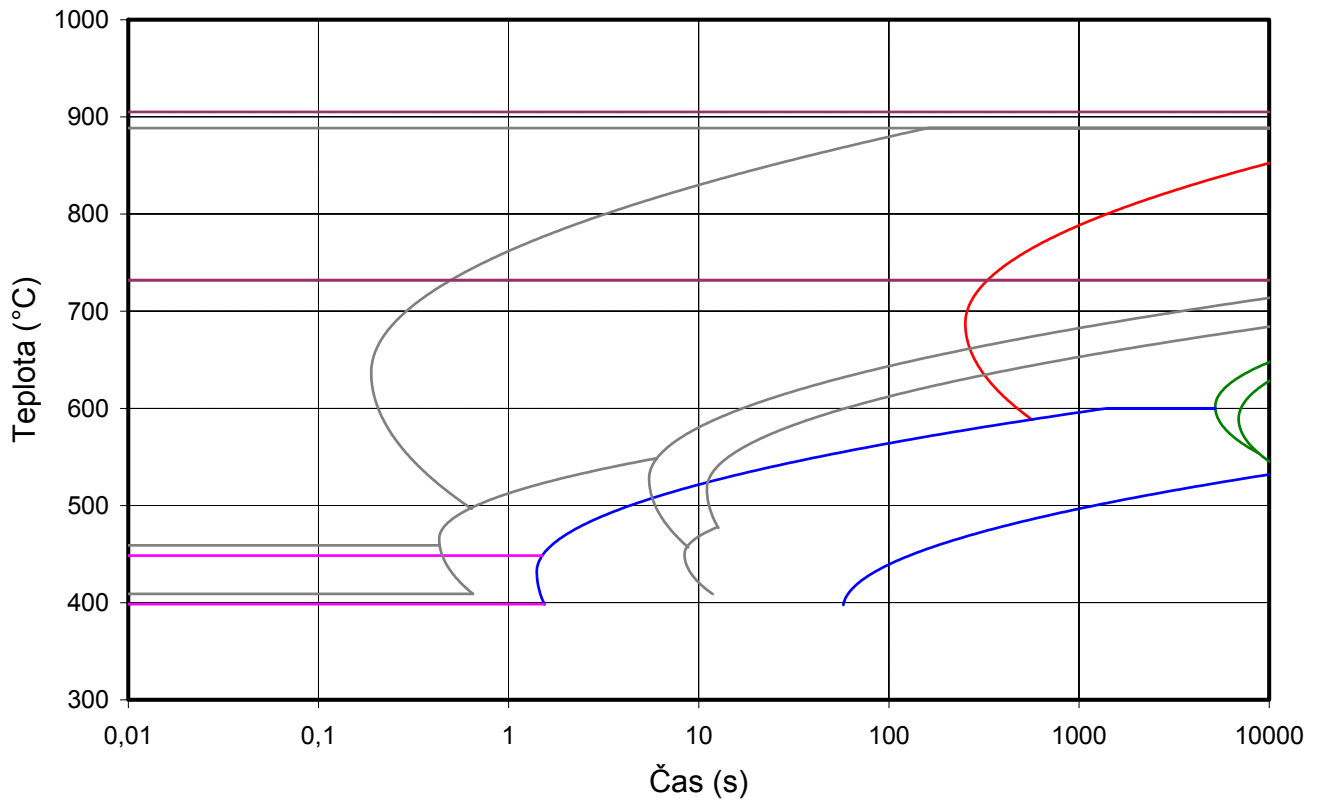
Vzhledem k vlivu těchto činitelů na polohu i tvar diagramů obou druhů (IRA; ARA) se u každého diagramu uvádí: chemické složení, austenitizační teplota, doba setrvání na austenitizační teplotě a velikost zrna austenitu.



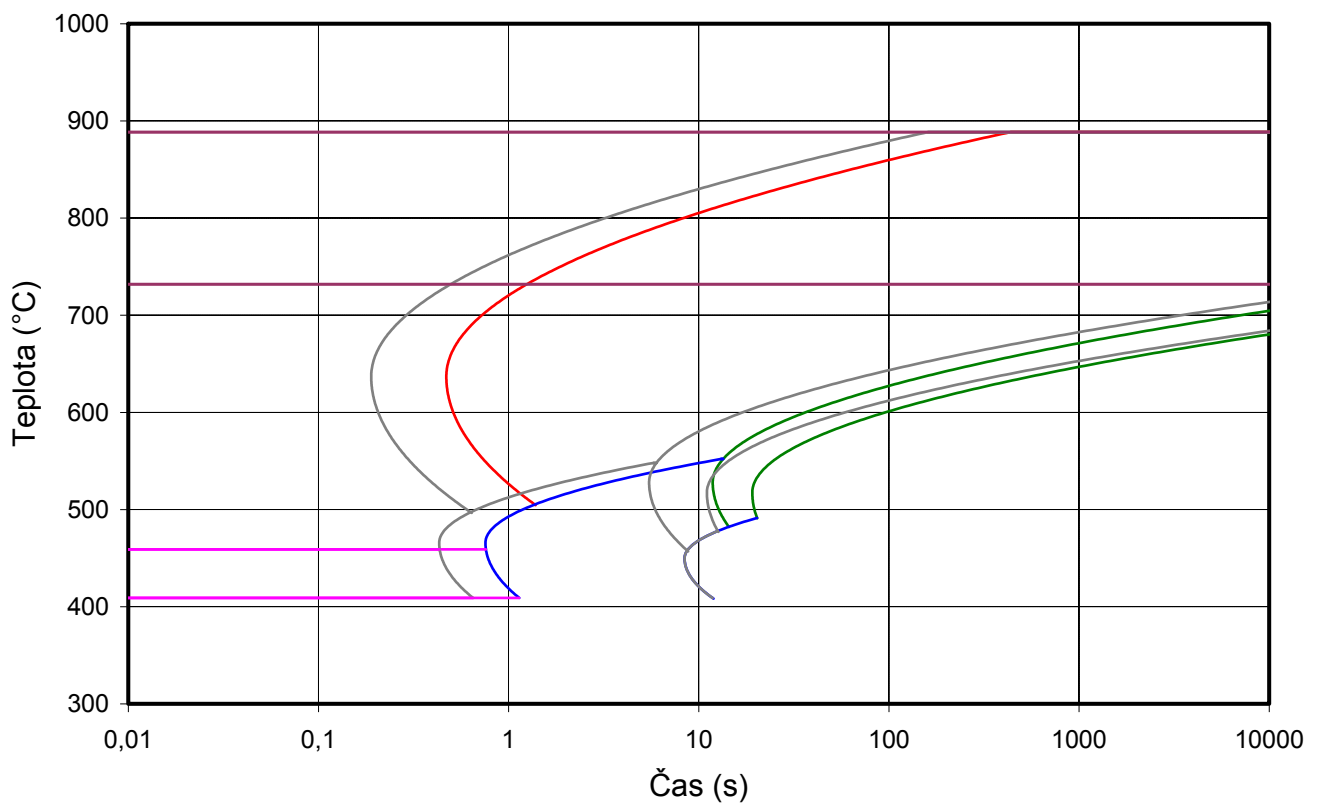
Obr. 2.19. ARA diagram základní oceli, 0,08 % C, 0,3 % Mn, 0,1 % Si, $d = 100 \mu\text{m}$, $e = 0$



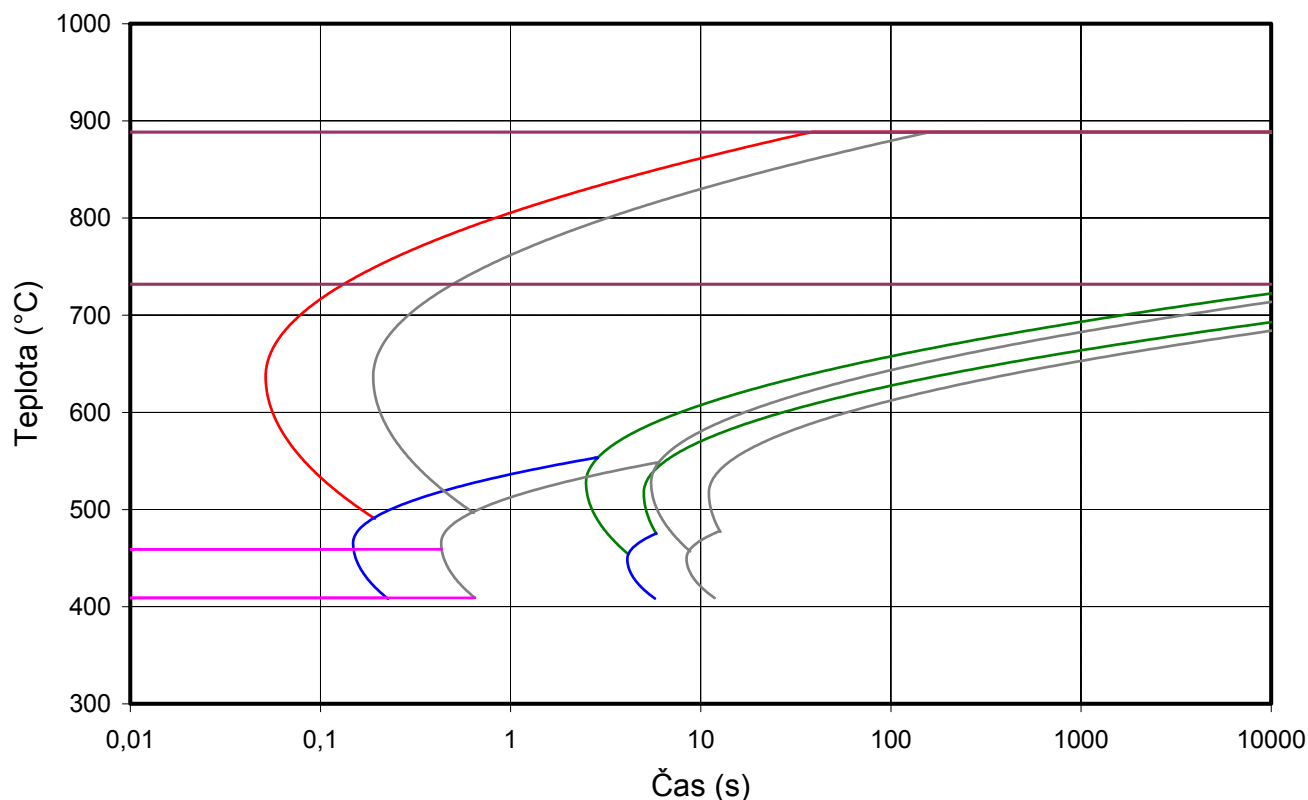
Obr. 2.20. Vliv manganu, 0,08 % C, 0,3 % Mn, 0,1 % Si, 2 % Mn, $d = 100 \mu\text{m}$, $e = 0$



Obr. 2.21. Vliv karbidotvorných prvků, 0,08 % C, 0,3 % Mn, 0,1 % Si, 0,003 % B, 0,7 % Mo,
 $d = 100 \mu\text{m}$, $e = 0$



Obr. 2.22. Vliv velikosti zrna, 0,08 % C, 0,3 % Mn, 0,1 % Si, $d = 200 \mu\text{m}$, $e = 0$



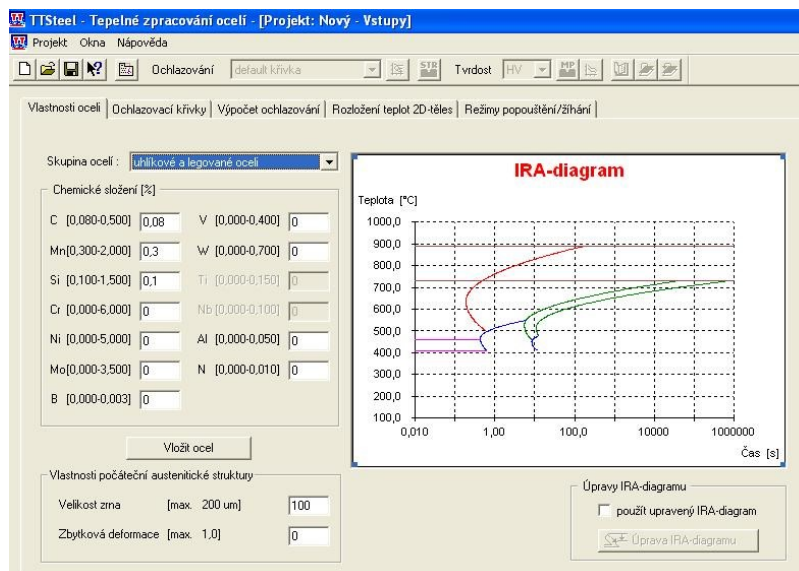
Obr. 2.23. Vliv zbytkové deformace, 0,08 % C, 0,3 % Mn, 0,1 % Si, $d = 100 \mu\text{m}$, $e = 0,5$

2.3.4. Program pro simulaci tepelného zpracování ocelí TTSteel 2.1

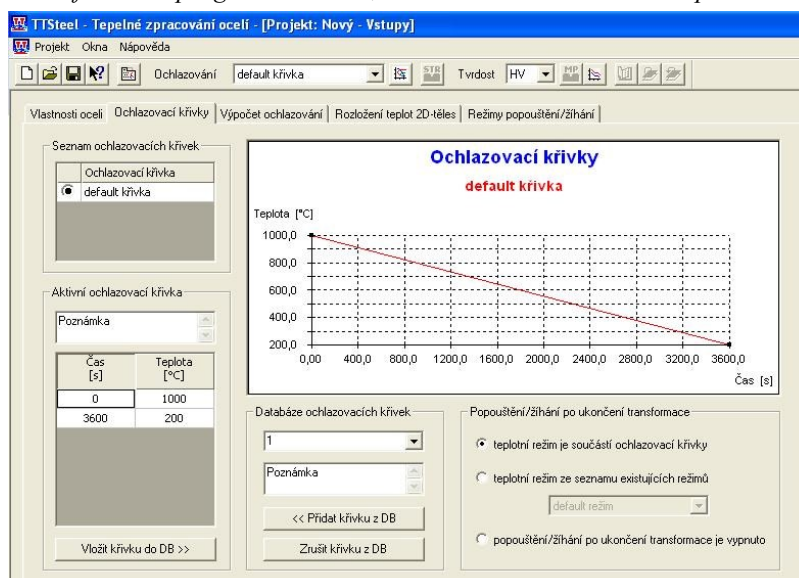
Grafy na **obr. 2.19.** až **2.23.** byly vytvořeny pomocí programu TTSteel 2.1. Program TTSteel je určen k výpočtu mechanických vlastností ocelí po jejich tepelném zpracování (kalení, popouštění/žihání). Program na základě chemického složení oceli a vlastností počáteční austenitické struktury, které se zadávají v úvodním formuláři programu (**obr. 2.24.**) vytvoří ARA diagram pro uhlíkové, konstrukční, mikrolegované a nástrojové legované oceli. Rozpadový diagram je dále použit pro simulaci anizotermické transformace oceli podle předem definované anizotermické ochlazovací křivky (**obr. 2.25.**). Následuje výpočet tvrdosti HV, na základě které se počítá pevnost R_m a tvrdost v ostatních jednotkách. Mez kluzu R_e je počítána speciálním algoritmem. Výpočtová simulace rozpadu austenitu na sekundární strukturu může být dále doplněna o popouštění, které v závislosti na podmínkách popouštění stanoví konečné mechanické vlastnosti oceli. Kromě základního studia klasického rozpadu rekrystalizovaného austenitu umožňuje program TTSteel také studium rozpadu deformovaného austenitu při termomechanickém zpracování tvářených výrobků.

Program TTSteel je doplněn o modul pro výpočet ochlazovacích křivek pro standardní 2D-tělesa (tyče kruhového nebo obdélníkového průřezu, válec, prstenec, trubka) (**obr. 2.26.**). Program dále umožňuje načtení obecných 2D-těles včetně teplot vypočítaných pomocí některých MKP-programů.

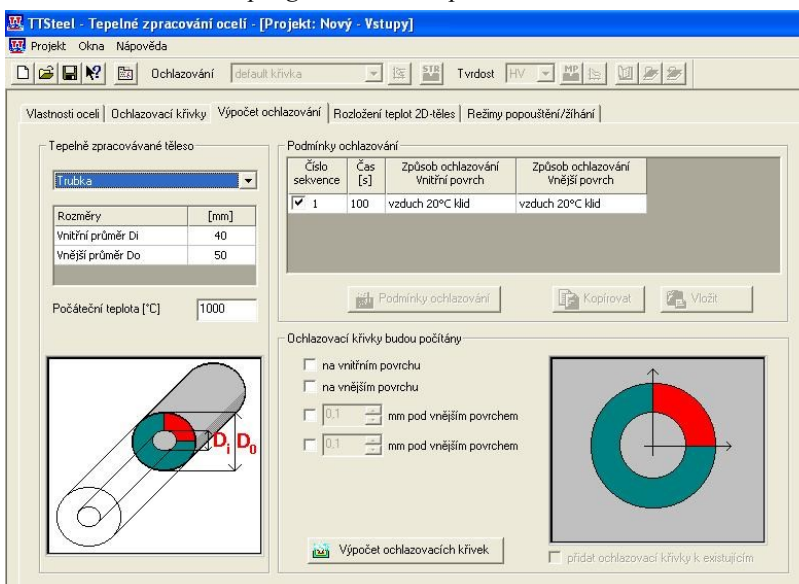
Výsledné mechanické vlastnosti oceli lze získat buď pouze pro jednu vybranou ochlazovací křivku s případným následným popouštěním/žiháním nebo ve formě vrstevnic rozložení mechanických vlastností po průřezu 2D-tělesa nebo jako grafy průběhu mechanických vlastností pod povrchem tělesa.



Obr. 2.24. Úvodní formulář programu TTSteel, zadání chemického složení a podmínek austenitizace



Obr. 2.25. Formulář programu TTSteel pro zadání ochlazovacích křivek



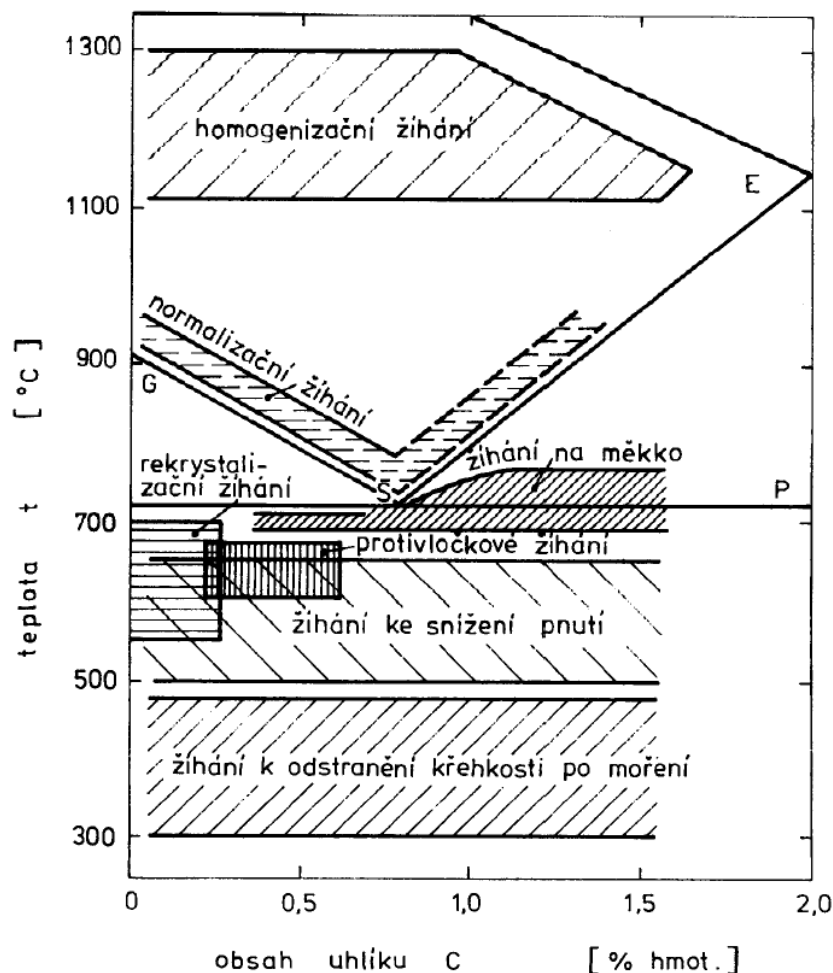
Obr. 2.26. Formulář programu TTSteel pro výpočet ochlazovacích křivek základních těles (trubka)

2.4. Žihání

Žiháním nazýváme postup při tepelném zpracování, při kterém se výrobky ohřívají na určitou teplotu a po výdrži následuje (zpravidla pomalé) ochlazování. Cílem je pak dosažení určité úrovně rovnovážného stavu (stabilní struktury). Účel žihání bývá různý a závisí nejen na druhu oceli, ale i na předcházejících výrobních operacích jedná se např. o: odstranění nerovnoměrnosti struktury a její zjemnění, vyrovnaní rozdílů v chemickém složení (homogenizace), dosažení nízké tvrdosti, snížení zbytkových pnutí, zotavení deformovaných zrn apod. Často se žihání nepoužívá jako konečné operace tepelného zpracování výrobku, ale jako tzv. mezižihání, tj. operace zařazené do technologického postupu z důvodů přípravy struktury (vlastností) pro operace následující.

Některé způsoby žihání vyžadují přeměnu počáteční feriticko perlitické struktury na austenit, u jiných k fázovým transformacím při ohřevu nedochází (teplota je nad A_{c1}) (**obr. 2.27.**). Rozdělujeme tedy:

- Žihání bez překrystalizace
- Žihání s překrystalizací



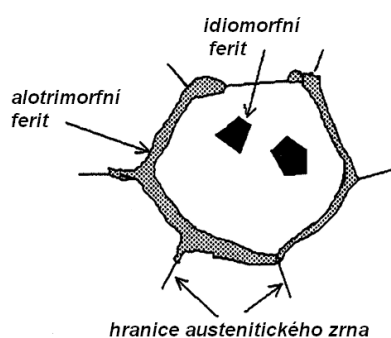
Obr. 2.27. Oblasti žihacích teplot v rovnovážném diagramu Fe-Fe₃C

Protože se většinou jedná o pomalé ochlazování ev. nízké přechlazení mají významný vliv proeutektoidní a perlitické přeměna. Při malém přechlazení austenitu začíná jeho přeměna v podeutektoidní oceli vylučováním feritu, v nadeutektoidní oceli vylučováním sekundárního cementitu.

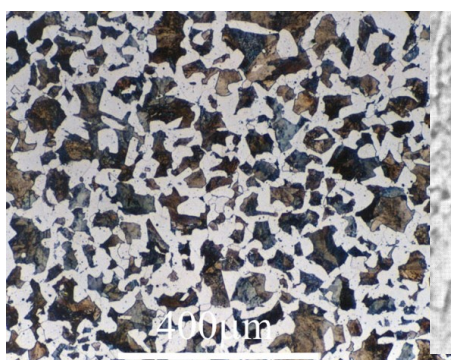
Společným znakem tvorby obou těchto proeutektoidních fází jsou obecně platné zákonitosti nukleace a růstu i morfologie obou fází.

Z morfologického hlediska existují tři základní útvary proeutektoidních fází: alotrimorfni částice, Widmannstättenovy desky a idiomorfni částice. Vznik různých útvarů proeutektoidních fází závisí především na obsahu uhlíku i na přítomnosti jiných prvků v oceli, na velikosti austenitického zrna, na teplotě přeměny, jakož i na čistotě oceli. Některé z těchto útvarů proeutektoidních fází významně zvyšují křehkost a proto se snažíme jejich vzniku zabránit. Rozdíl mezi alotrimorfním a idiomorfním feritem je vysvětlen na **obr. 2.28**.

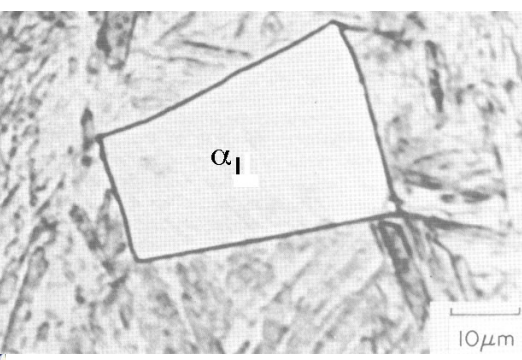
Alotrimorfni částice nukleují na hranicích austenitických zrn a rostou přednostně podél nich, takže postupně vytvářejí více či méně souvislé síťové. Příklad síťového alotrimorfního feritu po hranici perlitických kolonií je uveden na **obr. 2.29**. Na **obr. 2.30** je mikrostruktura oceli s idiomorfním feritem.



Obr. 2.28: Rozdíl mezi alotrimorfním a idiomorfním feritem

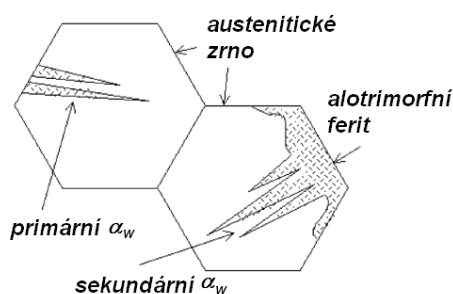


Obr. 2.29: Alotrimorfním ferit (bílá místa) a perlit (tmavá místa)

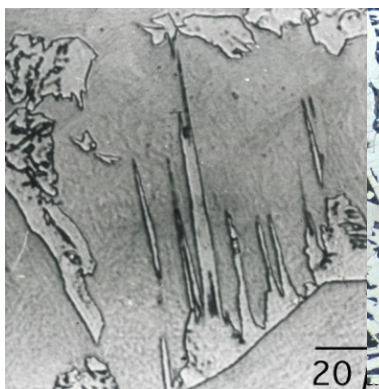


Obr. 2.30: Idiomorfni ferit v materiálu, který se částečně přeměnil na α , zbytek γ se po zakalení přeměnil na martenzit.

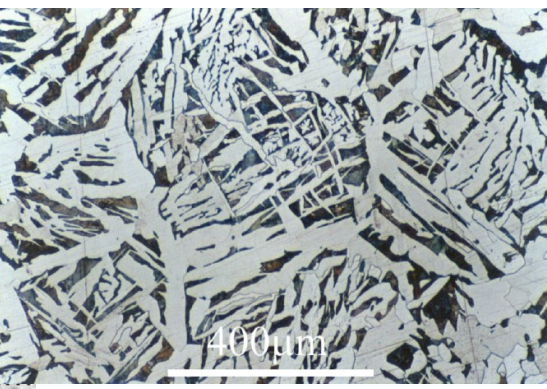
Widmannstättenovy částice proeutektoidních fází vznikají při velkém přesycení tuhého roztoku příslušnou složkou. Widmannstättenovy desky feritu (**obr. 2.31**), se nejčastěji vyskytují u ocelí s nízkým obsahem uhlíku a s hrubým austenitickým zrnem, a to při určité příznivé velikosti přechlazení. Obdobné je vylučování Widmannstättenových desek cementitu i když je méně běžné. Nukleace Widmannstättenových částic probíhá vždy heterogenně a to jednak na hranicích zrn austenitu (primární desky **obr. 2.32**), jednak na dříve vzniklých alotrimorfních částicích (sekundární desky **obr. 2.33**). Tvorba Widmannstättenovy desky se vyznačuje vznikem reliéfu (jako u martenzitu a bainitu), z toho lze soudit, že na růstu se podílí skluzový mechanismus.



Obr. 2.31. Rozdíl mezi primárním a sekundárním Widmann-stättenovým feritem



Obr. 2.32. Mikrostruktura primárního Widmann-stättenova feritu, zbytek matrice tvoří martenzit



Obr. 2.33. Mikrostruktura sekundárního Widmannstättanova feritu a perlitu.

2.4.1. Žihání bez překrystalizace

Jedná se o žihání, při kterých obvykle teplota žihání nepřesáhne teplotu A_{c1} . V ocelích se hlavně mění rozpustnost uhlíku a dusíku, dochází k sferoidizaci a koagulaci karbidických částic, rozpadají nerovnovážné fáze případně dochází k opevňovacím pochodům (zotavení a rekrystalizace).

Při žihání pod A_{c1} dochází v podstatě pouze ke strukturním změnám v oceli (sferoidizace, koagulace karbidických částic, zotavování, rekrystalizace, růst zrna).

2.4.1.1 Žihání ke stabilizaci rozměrů

Účelem tohoto zpracování je dosažení co největší stability rozměrů, zejména kalibrů a měřidel. Změnám rozměrů přesných měřidel i změnám magnetických vlastností permanentních magnetů zabráňujeme úmyslným dlouhodobým popouštěním martenzitu a snahou o dokonalý rozpad zbytkového austenitu. Vlastní zpracování (u nízkolegovaných ocelí) sestává z ohřevu na teplotu obvykle 120 °C, z výdrže na této teplotě po dobu cca 200 h a následujícího ochlazení. U ocelí s vyšším obsahem legujících prvků se používá teplot až 160 °C a doby výdrže až 500 h. Do této skupiny tepelného zpracování možno zařadit i stabilizaci valivých ložisek, kde po kalení se zmrazováním se zařazuje dlouhodobé popouštění na teplotu 170 až 200 °C.

2.4.1.2 Umělé stárnutí ocelí

Účelem tohoto žihání je urychlit proces precipitace dusíku a uhlíku z přesyceného tuhého roztoku alfa. Má význam pouze u nízkouhlíkových ocelí (do 0.2 % C), při vyšším obsahu uhlíku jsou změny vlastností způsobené precipitací překryté přítomností perlitu. K precipitaci dusíku dochází nejintenzivněji při teplotách 150 °C, k precipitaci uhlíku při teplotách 250 °C. Parametry žihání se nejlépe získají ze zkoušek umělého stárnutí zpracovávaného materiálu.

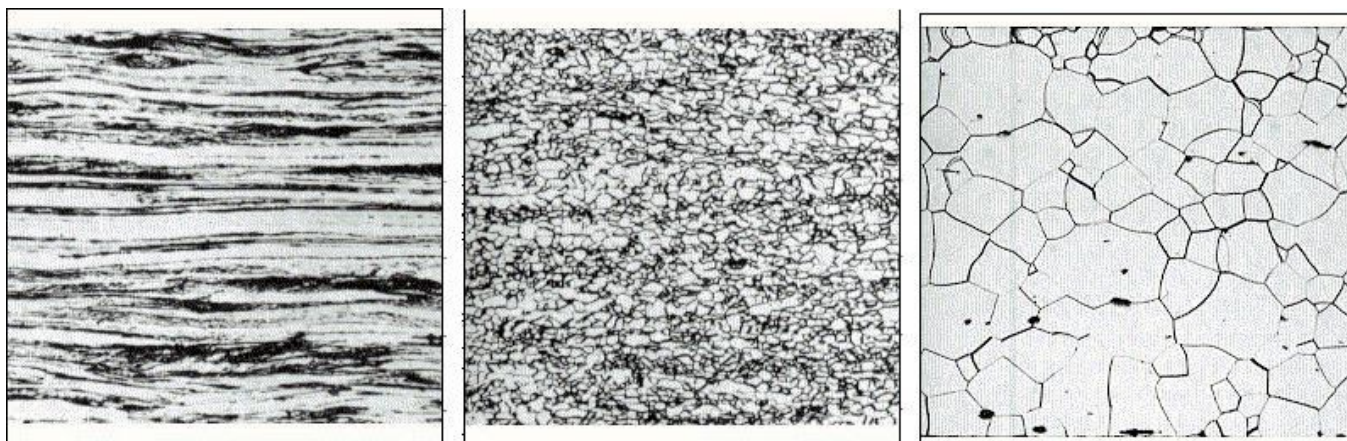
2.4.1.3 Žihání ke snížení pnutí

Účelem je snížení vnitřních pnutí vzniklých jako důsledek nestejnoměrného ochlazování, místního ohřevu (svařování), tváření za studena apod.), bez záměrné změny struktury a bez podstatných změn původních mechanických vlastností. Vlastní postup sestává z pomalého ohřevu (100 až 200 °C.h⁻¹) na žihací teplotu, z výdrže na teplotě (obvykle 1 až 2 h, po dokonalém vyrovnání teploty v průřezu) a z dalšího pomalého ochlazování (30 až 50 °C.h⁻¹) do teploty 200 až 250 °C. Základní význam má volba teploty žihání, která se pohybuje u konstrukčních ocelí obvykle v rozmezí 450 až 650 °C. Dolní hranice je dána poklesem meze kluzu nezbytným pro snížení pnutí plastickou deformací, horní hranice by měla být o 20 až 30 °C nižší než teplota popouštění u zušlechťených ocelí a o tutéž hodnotu vyšší než případná provozní teplota součástí. Vnitřní pnutí představovaná ve výrobku pružnou deformací mřížky se za těchto teplot snižují místní plastickou deformací. Aby nedocházelo ke vzniku dalších vnitřních pnutí je následné ochlazování velmi pomalé (v peci). Nízkolegované svařitelné oceli se zvýšenou mezí kluzu, u kterých dochází při ohřevu k precipitačnímu zpevnění, se žihají při teplotách 530 až 580 °C. U vysokolegovaných ocelí (např. rychlořezné oceli) před konečným tepelným zpracováním jsou žihací teploty vyšší a mohou dosahovat až 780 °C. Naopak žihání ke snížení pnutí u povrchově kalených součástí se provádí pouze při teplotách 150 až 200 °C. V tomto případě je důležitější zachování tvrdosti zakalené vrstvy než velké snížení vnitřních pnutí.

2.4.1.4 Rekrystalizační žíhání

Účelem rekrystalizačního žíhání je obnovení tvárných vlastností oceli po tváření za studena. Tedy (dle ČSN 42 004) odstranění protažených zrn a zpevnění způsobeného tvářením za studena za současného vzniku nových feritických zrn, bez znaků deformace a obnovení schopnosti plastické deformace oceli. Vlastní postup se skládá z ohřevu na teplotu nejméně rekrystalizační (obvykle 550 až 700 °C), z krátké výdrže (cca 1 h) a následujícího ochlazování. Výše teploty závisí na stupni deformace, nesmí však překročit teplotu A_{c1} , aby nedošlo k překrystalizaci. Má-li se dosáhnout zjemnění struktury po nižším stupni protváření je nutno použít nižší žíhací teploty. Výhodnější (hlavně při nerovnoměrné deformaci, kdy hrozí nebezpečí místního zhrubnutí zrna) je zvolit normalizační žíhání (případně patentování), které bezpečně zaručí výsledný jemnozrný stav v celém výrobku. U nepolymorfních feritických ocelí je rekrystalizační teplota cca 800 °C, u austenitických ocelí se obvykle volí teplota rozpouštěcího žíhání. Naopak zhrubnutí zrna, které se požaduje např. u ocelí pro transformátorové plechy, lze dosáhnout žíháním při vyšších teplotách po nižší než kritické deformaci za studena (5 až 12 %). Začátek rekrystalizace a rekrystalizační teplota jsou ovlivňovány různými činiteli, ale zejména předchozím stupněm tváření.

Oceli po tváření za studena při následném ohřevu rekrystalizují. Při teplotách pod bodem přeměny se tvoří jádra nových krystalů. Čím větší byl stupeň přetváření, tím více nových krystalů vzniká, rekrystalizace začíná při nižších teplotách a zrno je jemnější. Trvá-li ohřev i po ukončení rekrystalizace, nebo je-li teplota ohřevu příliš vysoká, začnou některá zrna narůstat na úkor jiných a struktura hrubne (**obr. 2.34.**). Při určitém stupni protváření v rozsahu 8 až 16 % a ohřevu na teploty 650 až 850 °C dochází k velkému zhrubnutí zrn. Hrubozrná struktura ocelového drátu má sklon ke křehkému lomu, což se projevuje ve velice malém počtu ohybů drátu. Drát může praskat při průchodu rovinacím strojem. K největšímu zhrubnutí zrna dochází při celkové deformaci drátu $Q_c \approx 10$ %. Nebezpečí zhrubnutí zrna se u nízkouhlíkového ocelového drátu taženého kritickou deformací s růstem obsahu uhlíku snižuje a u ocelí s obsahem uhlíku 0,3 % mizí.



Obr. 2.34. Strukturní změny při rekrystalizačním žíhání oceli, z leva do prava: deformovaná struktura (zpevněný stav), ukončení statické rekrystalizace (podíl uzdravené struktury $X = 1$), zhrubnutí zrna po statické rekrystalizaci.



Příklad 4: Pomocí laboratorního experimentu popište kinetiku statické rekrytalizace oceli St24 (DIN 1.0237) v závislosti na teplotě rekrytalizace (nejméně 3 teploty). Máte k dispozici drát z této oceli tažený za studena z $d_0 = 5,5$ na $d_n = 2$ mm. Vyjděte z poznatků, které jste získali v předmětu Metalurgická tvaritelnost. Připravte plán experimentu, který zkonzultujte s vedoucím cvičení.

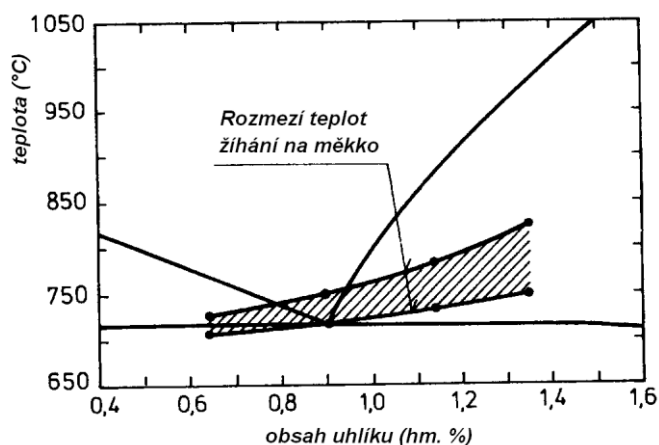


2.4.1.5 Žihání na měkko

Účelem tohoto žihání je zpravidla převedení lamelárního perlitu na globulární (**obr. 2.35.**). U oceli s obsahem uhlíku nad 0.4 %, u eutektoidních a nadeutektoidních ocelí dochází ke snížení tvrdosti a tím zlepšení následné obrobitelnosti za studena. Rovněž je snahou dosáhnout větší homogenizace struktury vhodné pro následující kalení. Vlastní postup žihání na měkko sestává z ohřevu na teplotu těsně pod rozmezí přeměny nebo uvnitř tohoto rozmezí (**obr. 2.36.**), výdrž na této teplotě, popř. kolísání kolem jmenovité teploty a další řízené ochlazování obvykle v peci nebo ochranném obalu. Nejjednodušší žihání na měkko se provádí u podeutektoidních nízkolegovaných ocelí a to ohřevem na teplotu těsně pod A_{c1} s několikahodinovou výdrží na této teplotě. U ocelí s vyšším



Obr. 2.35. Sfeoridizovaný cementit ve feritické matici



Obr. 2.36. Doporučená oblast teplot žihání na měkko

obsahem prvků, které snižují difúzní rychlost uhlíku ve feritu nebo stabilizujících cementit, je potřebné prodloužit dobu žihání až na desítky hodin. Je-li výchozí strukturou bainit nebo martenzit, dochází k poměrně rychlému vylučování a následnému shlukování karbidů. Je-li výchozí strukturou lamelární perlit, probíhá sbalování lamel pomalu a to tím pomaleji, čím jsou lamely hrubší. Z hrubého lamelárního perlitu se při tomto způsobu (stejně jako při příliš dlouhé výdrži) vytvoří hrubý globulární perlit. Karbidické síťoví, tj. nadeutektoidní karbidy vyloučené na hranicích austenitických zrn, se tímto žiháním neodstraní.

U nadeutektoidních ocelí, výše legovaných, rychlořezných a chromových ocelí se urychluje vytváření globulárního perlitu žiháním při teplotách nad A_{c1} s následujícím plynulým ochlazováním. Je-li ve výchozí struktuře lamelární perlit, je tento způsob žihání jedině možný k získání jemného globulárního perlitu. Žihací teplota nesmí být příliš vysoká, aby nedošlo k úplnému rozpuštění cementitu (homogenizaci austenitu), aby v oceli bylo co nejvíce zárodků, z nichž se při ochlazování vylučují jemné a stejnoměrně rozložené karbidy. Čím má ocel vyšší obsah uhlíku (event. je více legována) tím déle se karbidy rozpouštějí a tím bývá žihací teplota vyšší (např. pro ocel s 0.9 % C je

žíhací teplota 730 0C, pro 1.2 % C asi 750 0C). K vytvoření globulí cementitu dochází při následujícím pomalém ochlazování (rychlost 10 až 15 0C.h-1). Čím pomalejší je ochlazování přes kritické teploty, tím hrubší jsou karbidy a nižší tvrdost. Naopak při vyšší rychlosti ochlazování může vzniknout lamelární perlit. Pomalé ochlazování je nutné nejen do teploty 600 až 650 0C, ale i níže pro zabránění vzniku tepelných zbytkových pnutí. Průběh žíhání lze poněkud urychlit kolísáním žíhací teploty kolem bodu A1 /obr. 5.9c, d/. Pásmo žíhacích teplot a ochlazovacích rychlostí je velmi úzké a proto žíhání naměkko velkých vsázek v komorových pecích není ideální. I při malé rychlosti ohřevu dochází k nerovnoměrnému ohřevu vsázky, tím k různé homogenizaci austenitu a různé rychlosti ochlazování, což má vliv na konečnou "sferoidizaci" cementitu. Zároveň při těchto podmínkách nelze, ze stejných důvodů, urychlovat průběh žíhání kolísáním teploty, protože změny teploty se projeví pouze na povrchu vsázky. Výhodnější je použití pecí průběžných, kde je možno dosáhnout nejen rovnoměrnějšího rozložení teploty, ale i požadovaných změn (vyšší teplota ev. podchlazení) a prodlev.

Změny vlastností žíhaných slitin závisí na stupni sferoidizace (poměr množství sferoidizovaného cementitu k celkovému množství cementitu). Pokles tvrdosti v závislosti na čase při izotermickém žíhání pod teplotou A_{c1} lze vyjádřit vztahem odvozeným z rozborů koagulačních procesů v mikrostruktuře:

$$HV = HV_{\alpha} \cdot K_1 \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad K_1 = 0,3 \cdot \frac{f_c}{K_2} \cdot HV_{\alpha} \quad (06)$$

HV_{α} - tvrdost feritické matrice, f_c - objemový podíl cementitu,
pro střední velikost (poloměr) částic dle Lifšice-Slyozova-Wagnera platí:

$$r = K_2 \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (07)$$

K_2 zahrnuje vliv žíhací teploty - vhodná velikost $2 \cdot r = 3 \mu m$

Sferoidizace karbidů se může nepříznivě projevit při austenitizaci zpomalením jejich rozpouštění (**kap. 3.2.**). Proto je třeba volit kompromis mezi zlepšením obrobitelnosti a zapalitelností i prokalitelností, tj. volit nižší stupeň sferoidizace.

Nízkouhlíkový ocelový drát vyžíhaný na měkko se používá k výrobě řetězů, spojovacích součástí pro výrobu dílů objemovým tvářením za studena a pro všeobecné účely.

Na měkko vyžíhaný ocelový vysokouhlíkový drát je vhodný např. k výrobě jehel, kuliček a válečků do ložisek aj.

2.4.1.6 Žíhání ve vakuu a ochranné atmosféře

K zabezpečení lesklého povrchu vyžíhaného ocelového drátu je nutno materiál během žíhání chránit před oxidací, oduhličením a nauhličením. Tato ochrana je zajišťována žíháním ocelového drátu ve vakuu nebo v ochranné atmosféře. Pecní nebo ochranná atmosféra žíhací pece bezprostředně neovlivňuje technologické vlastnosti žíhaného drátu. Působením pecní atmosféry ale může dojít k oxidaci povrchu drátu a povrchovému oduhličení nebo nauhličení drátu, nebo ke změně velikosti zrna v povrchové vrstvě drátu, což může ovlivnit mechanické vlastnosti. Obvykle je tento vliv malý a může být zjištěn jen u technologických vlastností (ohyby, kruty), které jsou ovlivňovány stavem povrchu drátu.

U ocelového drátu s oduhličeným povrchem se pevnost, mez kluzu, tažnost a kontrakce nepatrně zmenšují, počet ohybů a krutů mírně roste. Mez únavy drátu se přitom může snižovat nebo také

zvyšovat, Rozdílný vliv povrchového oduhličení na mez únavy drátu je dán rozdílným charakterem oduhličené vrstvy.

Vliv různých druhů ochranného plynu na obsah uhlíku v povrchové vrstvě drátu je rozdílný.

Žihání drátu ve vakuu bylo vyvinuto zejména k lesklému žihání legovaných ocelových drátů a zabezpečuje plnou ochranu drátu před oxidací. Velikost vakua je nutno zajistit pokud možno pod hodnotu 0,1 torr, protože již nepatrný obsah kyslíku vede k povrchovému oduhličení a při žihání legovaných ocelových drátů ke vzniku matného povrchu.

Plně inertním ochranným plynem je technický argon. Běžná čistota argonu 99,95 % ale neposkytuje absolutní ochranu před mírnou oxidací a malým oduhličením povrchu drátu.

V tažárnách nejčastěji používané ochranné plyny jsou směsi CO_2 , CO , H_2 a N_2 s přídavkem malého množství metanu.

2.4.2. Žihání s překrystalizací

Při žihání nad A_{c1} dochází k úplné, nebo alespoň částečné přeměně výchozí feriticko-perlitické struktury na austenit. Pódeutektoidní oceli se žihají za teplot nad A_3 , nádeutektoidní oceli za teplot nad A_{cm} .

2.4.2.1. Žihání homogenizační (difúzní)

Účelem homogenizačního žihání je vyrovnat co nejvíce nestejnomyernost chemického složení oceli difúzí. Pásmová heterogenita (likvence) závisí na tvaru litého či tvářeného polotovaru a týká se především nečistot a plynů. Mezidendritická heterogenita (segregace) závisí na morfologii dendritů, která ovlivňuje rozložení legujících a doprovodných prvků. U tvářených polotovarů jsou jak dendrity, tak i oblasti likvence přednostně prodlouženy v určitém směru, čímž vzniká řádkovitá struktura. Ta je charakterizována roztečí mezi řádky a koncentračním profilem ve směru kolmém k řádkům, přičemž rozteč mezi řádky klesá s rostoucím stupněm protváření. Homogenizační žihání jako samostatná operace je ohřev na teplotu značně vyšší než jsou teploty A_{c3} resp. A_{cm} (zaručení dostatečné difuzivity), tedy mezi teplotami 1000 až 1200 °C, dostatečně dlouhá výdrž na této teplotě (6 až 15 h) a pomalé ochlazování z této teploty dle tvaru odlitků. Při volbě podmínek homogenizačního žihání je třeba tedy uvažovat difuzivitu segregujícího prvku a přípustný stupeň segregace (jedná se o zmenšení nebo odstranění mezidendritické heterogenity ne pásmové). V důsledku dlouhé výdrže na vysoké teplotě dochází k vyrovnání chemického složení a zrovnomyernění struktury (zlepšení makrostruktury oceli), ale současně k vyšší oxidaci i oduhličení povrchu a k silnému růstu austenitického zrna (zhrubnutí struktury - zhoršení mikrostruktury). Homogenizační žihání je nákladnou operací, proto je velmi vhodné spojení s ohřevem ke tváření, kdy se prodlouží prodleva na válcovací nebo kovací teplotě. K zjemnění zrna austenitu může dojít rekystalizací v přestávkách mezi navazujícími tvářecími operacemi. U netvářených výrobků se zjemnění zrna docílí dalšími operacemi např. normalizací (kombinované žihání). Homogenizační žihání je ponejvíce využíváno u velkých odlitků nebo výkovků z legovaných ocelí.

2.4.2.2. Normalizační žihání

Účelem normalizačního žihání je především dosažení jemnozrnné a rovnoměrné struktury tvořené obvykle směsí feritu a perlitu. Vlastní postup normalizačního žihání se skládá z co nejrychlejšího

ohřevu na teplotu 30 až 50 °C nad A_{c3} resp. A_{cm} , krátkého vyrovnání teploty v celém průřezu a dalšího ochlazování obvykle na klidném vzduchu (cca 100 až 200 °C.h⁻¹). Nejčastější použití normalizačního žíhání je u odlitků a výkovků, též menších svařenců (u velkých nebezpečí deformace vlastní vahou) a u výlisků za studena. Výsledná struktura ocelí po normalizačním žíhání není jednoznačně definovaná, závisí na chemickém složení oceli i na velikosti žíhaného výrobku.

Zpravidla se normalizují oceli podeutektoidní. Oceli s vyšším obsahem uhlíku nebo legujících prvků při ochlazování na vzduchu vytvářejí struktury smíšené, popř. i čistě bainitické nebo martenzitické. Oceli nadeutektoidní se zpravidla normalizačně nežíhají. Pokud se má normalizací odstranit karbidické síťové na hranicích austenitických zrn, způsobené pomalým ochlazováním z tvářecích teplot, je vhodná normalizační teplota asi 30 °C nad A_{cm} a pak rychlé ochlazení až na teplotu pod 700 °C. Další ochlazování musí být pomalé. Pro zjemnění zrna u těchto ocelí se provádí ohřev jen nad teplotu A_{c1} s následujícím ochlazováním na vzduchu.

Normalizační žíhání se nepoužívá jen ke zjemnění a zrovnoměnění struktury, jako přípravy pro další tepelné zpracování ev. možnost dalšího tváření, ale i jako konečné operace tepelného zpracování méně namáhaných strojních součástí. Aby se odstranilo vnitřní pnutí, snížila pevnost a zlepšily plastické vlastnosti, výrobek se po normalizaci ještě žíhá při teplotách 500 až 600 °C. Významné je normalizační žíhání ocelových odlitků, kde hrubé a nestejněoměrné zrna, vzniklé při pomalém ochlazování z teplot odlévání, se po normalizačním žíhání zjemní a zlepší se i plastické vlastnosti oceli.

2.4.2.3. Žíhání pro zhrubnutí zrna

Účelem tohoto žíhání je zvětšení austenitického zrna. Vlastní postup se skládá z austenitizace na teplotách značně vyšších než A_{c3} (950 až 1000 °C) a dalšího ochlazování obvykle v peci. Toto zpracování se používá ve zvláštních případech, jako u ocelových plechů pro elektrotechniku, u oceli k cementování apod. U transformátorových nebo dynamových plechů zvětšení hrubosti zrna omezuje ztráty při přemagnetování (magnetická hystereze). Dalším využitím je u ocelí s nízkým obsahem uhlíku, které jsou příliš měkké, a proto špatně obrobitelné. Při obrábění totiž vzniká dlouhá tříska a povrch obrobku je pak nejakostní. Hrubozrnná struktura je obrobitelnost lepší.

2.5. Popouštění

Tepelné zpracování, které následuje po zakalení a jehož cílem je dosáhnout stavu bližšího rovnovážnému stavu oceli, je označováno jako popouštění. Skládá se z ohřevu na teploty nižší než A_1 , výdrže na teplotě a následujícího ochlazování vhodnou rychlostí. Protože vnitřní pnutí mohou být příčinou vzniku trhlin i po vyjmutí předmětu z kalicí lázně, má popouštění následovat ihned po zakalení. Při postupném zvyšování teploty probíhají v zakalené oceli pochody, které ji přibližují rovnovážnému stavu.

2.5.1. Přeměny při popouštění

Pro uhlíkové oceli s obsahem nad 0,2 % C se uvažují obvykle čtyři stadia popouštění, i když teplotní hranice mezi nimi nelze jednoznačně vymezit (jednotlivé pochody se mohou vzájemně překrývat).

První stadium popouštění (do ≈ 200 °C), to je rozpad uhlíkem silně přesyceného tuhého roztoku α -tetragonálního martenzitu na nerovnovážný karbid ϵ ($Fe_{2,4}C$) (s těsně uspořádanou šesterečnou

mřížkou) a nízkouhlíkový martenzit (s obsahem $\approx 0,25 \text{ \% C}$). Tento produkt vznikající v I. stadiu popouštění bývá označován jako popuštěný (kubický) martenzit. Vznik kubického martenzitu je doprovázen mírným snížením tvrdosti, zmenšováním měrného objemu oceli a snížením vnitřních pnutí.

Ve druhém stadiu popouštění (≈ 200 až $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$) probíhá rozpad zbytkového austenitu ve strukturu bainitického typu. Mechanismus přeměny lze považovat za stejný jako při rozpadu austenitu za stejných teplot, po přímém ochlazení z oblasti stabilního austenitu. Strukturu produktu této přeměny lze srovnávat také se strukturou martenzitu popuštěného na stejnou teplotu. Ze změn vlastností je nejvýznamnější zvětšení měrného objemu oceli.

Ve třetím stadiu popouštění (nad $\approx 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) vzniká rovnovážný karbid Fe_3C a nízkouhlíkový martenzit se mění v rovnovážný tuhý roztok α -ferit. Za nižších popouštěcích teplot mají částice cementitu tyčinkovou morfologii; při vyšších teplotách ($\approx 400^{\circ}\text{C}$) se tyčinkové karbidy rozpouštějí a vznikají kulovitá zrnka cementitu. Přeměna nízkouhlíkového martenzitu ve ferit je charakterizována postupným snižováním obsahu C v tuhém roztoku a změnou substruktury spojenou s pochody zotavování. Přeměny ve třetím stadiu popouštění jsou doprovázeny výraznou změnou vlastností oceli; snižuje se tvrdost, zvětšuje se tvárnost a houževnatost, klesá vnitřní pnutí a zmenšuje se měrný objem. Výsledkem pochodů ve třetím stadiu je feriticko-cementitická struktura nazývaná sorbit.

Jako čtvrté stadium popouštění (nad $\approx 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$) bývá označováno postupné hrubnutí částic cementitu, rekrystalizace a hrubnutí feritického zrna. Pevnostní vlastnosti dále klesají, zvětšuje se houževnatost a plasticita oceli. Struktura, která se získá za nižších popouštěcích teplot v tomto rozmezí, je sorbit, za nejvyšších teplot (pod A_1) zrnitý perlit. U legovaných ocelí zahrnuje čtvrté stadium popouštění buď jen obohacování cementitu karbidotvornými prvky, nebo i vznik nových karbidů s odlišnou mřížkou, než má cementit, tj. speciálních karbidů ($(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$, Mo_2C , VC apod.). Precipitace těchto karbidů je podmíněna difúzí legovacího prvku, kterým je karbid tvořen. Při teplotách nižších než $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy je rychlost difúze atomů substitučních přísad malá, se speciální karbidy tvoří obtížně. Převážná většina reakcí, které probíhají při popouštění uhlíkových nebo nízkolegovaných ocelí, je doprovázena snižováním tvrdosti oceli. U některých ocelí s karbidotvornými přísadami dochází však po popouštění za teploty $\approx 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ke zvýšení tvrdosti, jež souvisí s precipitací jemných částic speciálních karbidů a označuje se jako sekundární tvrdost.

2.5.2. Rozdělení popouštění

Rozsah změn struktury, a tím i mechanických vlastností závisí na teplotě a době popouštění. Téhož účinku lze do jisté míry dosáhnout prodloužením doby za nižší teploty nebo kratší prodlevou za vyšší teploty; v technické praxi se většinou užívá prodleva dvě hodiny. Podle výšky popouštěcí teploty, která má na výsledné vlastnosti převládající vliv, rozlišuje ČSN 42 0004-69 popouštění při nízkých a vyšších teplotách.

Popouštění při nízkých teplotách se uskutečňuje obvykle v rozmezí teplot 100 až $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (u vysokolegovaných ocelí až $\approx 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Jeho účelem je snížit úroveň vnitřních pnutí, zmenšit podíl zbytkového austenitu, zlepšit houževnatost, popř. stabilizovat rozměry, při zachování vysoké tvrdosti. Používá se zejména u nástrojových ocelí, u nichž základním požadavkem je vysoká tvrdost a odolnost proti opotřebení. U konstrukčních ocelí je tento způsob méně častý; zpravidla se užívá u cementovaných a u povrchově kalených součástí, také u valivých ložisek a některých druhů vysokopevných ocelí.

Předměty se popouštějí ve vroucí vodě, teplé olejové lázni, solných lázních, elektrických pecích s nucenou cirkulací atmosféry atd.

Popouštění při vyšších teplotách, obvykle v rozmezí 400 až 650 °C, se používá, jsou-li požadovány vysoké pevnostní vlastnosti (R_m ; $R_{p0,2}$) a současně značná plasticita a houževnatost oceli. Takovou kombinaci vlastností poskytuje sorbitická struktura, která se získá kalením a následujícím popouštěním při vyšších teplotách. Celý tento postup tepelného zpracování se nazývá zušlechťování (anizotermické). Zušlechťují se silně namáhané součásti z konstrukčních ocelí.

2.5.3. Popouštěcí křehkost

Při zvyšování popouštěcí teploty všeobecně klesá tvrdost, pevnost, mez kluzu a zvětšuje se plasticita a houževnatost. V určitých oblastech popouštěcích teplot však není pokles pevnostních vlastností doprovázen odpovídajícím vzrůstem houževnatosti. Příčinou tohoto jevu je vývoj popouštěcí křehkosti. Při popouštění za teplot v rozmezí 250 až 400 °C dochází ke zkřehnutí, které je označováno jako **nízkoteplotní popouštěcí křehkost**. Vysvětluje se pochody, které probíhají při popouštění v místech hranic původních zrn austenitu (precipitace cementitu, popř. nitridů) a vedou k jejich zkřehnutí. U legovaných ocelí (zejména s přísadami Cr, Ni, Mn) dochází při popouštění v okolí teploty 550 °C ke zkřehnutí, které je označováno jako **vysokoteplotní popouštěcí křehkost**. Je spojováno s difúzí atomů některých nečistot a stopových prvků (P, S, Sn, Sb, Bi) k hranicím původních zrn austenitu a jejich zvýšenou koncentrací v těchto místech. Tento druh zkřehnutí se vyvíjí buď přímo za popouštěcí teploty ($\approx 550^\circ\text{C}$), tzn. izotermicky, nebo při pomalém ochlazování (v peci, na vzduchu) z vyšší popouštěcí teploty (např. 650 °C), anizotermicky. Zkřehnutí lze odstranit novým ohřevem na teplotu 650 °C a rychlým ochlazováním (do vody nebo do oleje). Další ohřev na teplotu 650 °C a pomalé ochlazování zkřehnutí opět vyvolá. Sklon oceli k tomuto druhu zkřehnutí omezuje přísada molybdenu. Podobně, ale slaběji působí i přísada wolframu. Na rozdíl od nízkoteplotní popouštěcí křehkosti, která je označována jako trvalá, je vysokoteplotní popouštěcí křehkost vratná, tzn. odstranitelná.

2.6. Základní rozdělení žíhacích pecí

K žíhání ocelového drátu jsou používány různé druhy žíhacích pecí. Také zahraniční výrobci nabízejí rozličné typy těchto zařízení. Pro lepší orientaci používáme následující rozdělení.

Typy pecí podle konstrukce

- Pece kontinuální
 - průtažné na dráty v žilách
 - průběžné na svitky drátů
 - průběžné speciální (s rozvinutými svitky)
- Pece diskontinuální



Obr. 2.37. Šachtová hlubinná pec

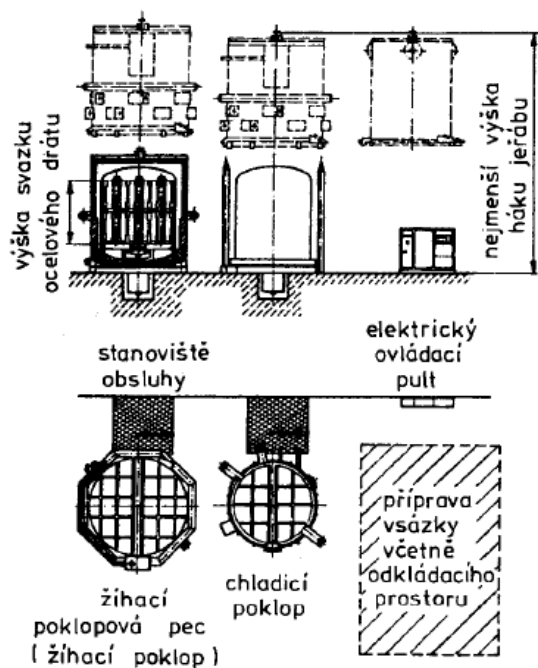
- šachtové (obr. 2.37.)
- pokloповé (obr. 2.38. a 2.39.)
- řadové pokloповé

Typy pecí podle energetických zdrojů

- plynové
- elektrické
- pece na tekutá paliva

Typy pecí podle způsobu ochrany materiálu

- bez ochranné atmosféry
- s ochrannou atmosférou
- žíhání ve vakuu



Obr.2.38. Schéma plynové pokloповé žihací pece s vysokým přestupem tepla konvekci



Obr. 2.39. Elektrická pokloповá žihací pec, sundávání chladícího pokloпов po skončení žíhání, vlevo vzadu žihací pokloпов.

Tabulka 2.3 Průměrná spotřeba energie, průměrná tepelná účinnost vybraných typů žhacích pecí a okujovitost žíhaného ocelového drátu

Žhací pec	Průměr drátu	Výkon	Teplota drátu	Spotřeba energie	Účinnost	Atmosféra	Okujovitost
	[mm]	[kg.h ⁻¹]	[°C]	[MJ.t ⁻¹]	[%]	-	[g.m ⁻²]
Průtažná plynová muflová vícežilová pec	1,8-4,0 0,8-1,8	2400 450	720 - 750	2300 5500	18-22 7 - 8	oxidační	10-20
Průběžná plynová pec na svitky drátu, ochranná atmosféra	0,8 - 11,0	2200	720	1260 až 1730	24-33	inertní	do 5
Šachtová plynová pec pro žhání drátu na černo	0,7 - 20,0	300	700 - 900	2600 až 3000	14-20	oxidační	40-70
Šachtová plynová pec konstrukce Grünewald	2,0-21,0	1250	max. 950	2560	16-25	oxidační	10-30
Šachtová elektrická pec konstrukce Grünewald	0,2 - 2,0	86-185	670 - 720	2300	16 - 18	oxidační	10-30
Pokloповá elektrická pec Herdickerhoff; dvojnásobné vakuum a ochranná atm.	0,2 - 2,0	167	580	584	57	inertní	0
	0,5 - 6,0	250	720	850	49		
Pokloповá elektrická pec Ebner, ochranná atmosféra	2,0-21,0	708	700	1487	28	inertní	0
	1,0-18,0	1560	715	1150	36,5		



Otázky ke kapitole 2

1. Jaký je základní rozdíl mezi kalením a popouštěním?
2. Jaký je rozdíl mezi rekrystalizací a překrystalizací?
3. Co je to alotropická modifikace kovu?
4. Stručně vysvětlete význam uhlíku v oceli.
5. Nakreslete diagram železo – karbid železa a popiště jednotlivé fáze a teploty.
6. Vysvětlete podstatu martenzitické přeměny.
7. Vysvětlete podstatu bainitické přeměny. Jaký je rozdíl mezi horním a dolním bainitem?
8. Co je to lobulární bainit?
9. Vysvětlete jak lze zkonstruovat diagramy ARA nebo IRA. Jaký je mezi nimi rozdíl?
10. Jaký vliv na polohu křivek počátku a konce přeměny má chemické složení oceli, velikost zrna a zbytková deformace?
11. Jaké znáte základní morfologické typy feritu? Načrtněte je.
12. Jaký je princip žhání ke snížení pnutí?
13. Jaký je princip rekrystalizačního žhání? Jak popíšete kinetiku rekrystalizace?
14. Jaký je princip žhání na měkko?
15. Jak je při žhání zajištěn lesklý povrch drátu?
16. Jaký je princip difúzního žhání?
17. Jaký je princip normalizačního žhání?
18. Kdy se uměle vyvolává hrubé zrno?
19. K jakým typům přeměn dochází při popouštění?
20. Co je to sorbit?
21. Kdy se používá popouštění při nízkých a kdy při vysokých teplotách?
22. Co je příčinou popouštěcí křehkosti?
23. Jaké znáte základní způsoby rozdělení žhacích pecí?
24. Vysvětlete princip fungování pokloповé pece.

3. PATENTOVÁNÍ



100 minut



Po prostudování této kapitoly

- budete umět definovat proces patentování,
- bude umět vysvětlit mikrostrukturní faktory perlitu,
- budete obeznámeni se základními fyzikálními ději probíhajícími při patentování,
- budete rozumět vlivům, které ovlivňují mikrostrukturu oceli při patentování,
- budete se orientovat v technologických zařízeních pro patentování,



3.1. Úvod

Patentování je zvláštním případem izotermického zušlechťování. Austenitizovaný drát získává průchodem olověnou lázní o teplotě 500 až 550 °C velmi houževnatou a pevnou strukturu tvořenou jemně lamelárním perlitem. Ta umožňuje značné redukce průřezu při dalším tažení. Mechanické vlastnosti drátu po patentování jsou však považovány za lepší, a to nejen v absolutních hodnotách, ale i v rovnoměrnosti těchto hodnot.

Používá se pro vstupní tepelné zpracování válcovaného drátu (pokud nebyl VD řízeně ochlazován), nebo jako mezioperační tepelné zpracování ocelí s obsahem uhlíku od 0,3 do 1,0 %.

Vývoj je zaměřen do dvou oblastí:

1. Klasický způsob patentování (do Pb, do solí, do polymeru, stlačeným vzduchem, p. ve fluidním loži).
2. Rozvoj jiných systémů TZ s podobným účinkem (ŘOVD, Easy Drawing Continuous EDC firmy SKF Steel v Boförs ve Švédsku, Kobe Kakogawa Patenting KKP firmy Kobe Kakogawa z Japonska).

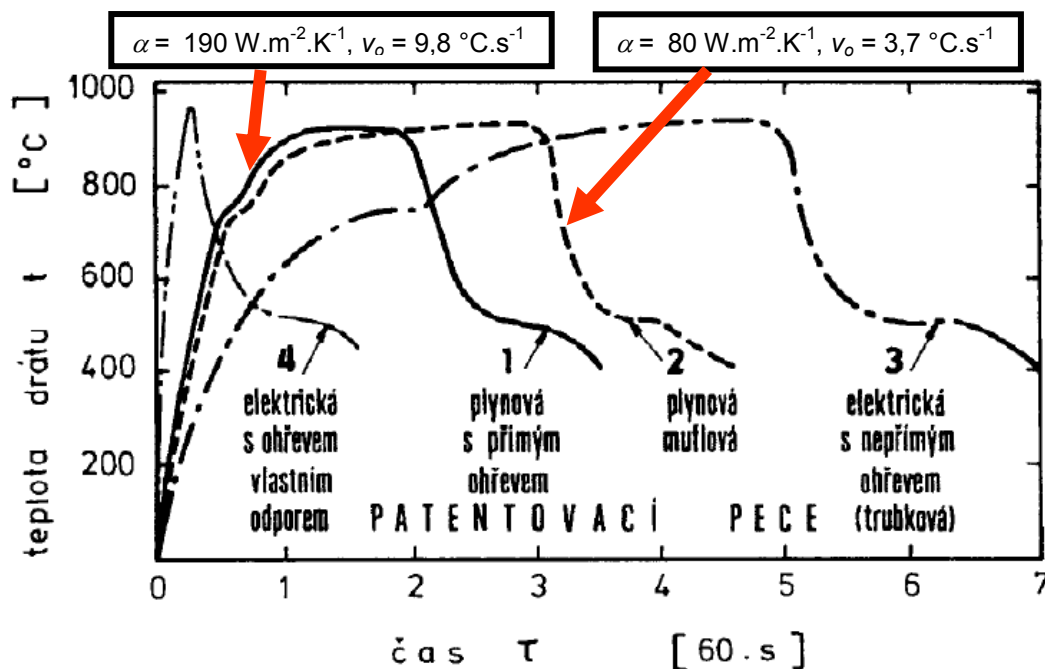
3.2. Austenitizační ohřev

V minulém století intuitivně zavedený proces tzv. patentování je tepelné zpracování, obsahující austenitizaci a perlitickou přeměnu austenitu. Jemně lamelami perlit, vznikající rozpadem podchlazeného austenitu při teplotách okolo 550 °C, má pozoruhodné vlastnosti: odolává morfologickým změnám až do teplot přes 600 °C; při výchozí pevnosti až do 1300 MPa je drát z uhlíkové oceli s touto strukturou tažitelný celkovým plošným úběrem přes 90 %, přičemž dochází k deformačnímu zpevnění i více než na dvojnásobek výchozí pevnosti; při vysokém úběru má ještě výborné plastické vlastnosti.

Na austenizační ohřev se obvykle kladou tyto požadavky:

- dosažení homogenního austenitu s rozpuštěnými karbidy
- dosažení určité velikosti austenitického zrna
- neoduhličený a nezokujený povrch

Náběh na austenitizační teplotu až do teploty A_{c1} lze v podstatě považovat za „neproduktivní“ ohřev a z tohoto hlediska je zkrácení této fáze ohřevu jedním z významných faktorů, ovlivňujících výkonnost pecního zařízení. Klasické způsoby ohřevu drátu do 13 mm s relativně pomalým náběhem na teplotu se uskutečňují ve vícežilových průtažných pecích s přímým nebo dříve nepřímým ohřevem. Nepřímý ohřev v trubkové peci je velmi pomalý; celkový koeficient přestupu tepla α při ohřevu drátu průměru 5,5 mm na teplotu 900 °C nepřesahuje $80 \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-1}$, což odpovídá průměrné rychlosti ohřevu $3,7 \text{ °C.s}^{-1}$. Přímý ohřev v plynové peci s impulsivními hořáky zajišťuje podstatně účinnější přestup tepla ($190 \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-1}$) s průměrnou rychlostí ohřevu $9,8 \text{ °C.s}^{-1}$. Porovnání průběhu teplot při patentování na různých typech pecí je provedeno na **obr. 3.1**.



Obr. 3.1. Průběh teplot ohřevu a ochlazování drátu o obsahu uhlíku 0,7 % v různých typech patentovacích pecí

Austenitizace uhlíkových ocelí probíhá poměrně rychle, je-li rychlost ohřevu $v_o < 10 \text{ °C.s}^{-1}$, pak je dosaženo úplného rozpuštění karbidů a homogenizace austenitu již při ohřevu na 900°C, bez výdrže na této teplotě. Rychlost růstu austenitického zrna je řízena difúzí.

Pro tento proces se uvádí aktivační energie 460 kJ.mol^{-1} . Pro tuto hodnotu lze na základě principu ekvivalence teploty a času difúzně řízených procesů vypočítat ekvivalentní režimy austenitizace, tj. doby ohřevu na různých teplotách, vedoucí ke stejné velikosti austenitického zrna. Tento přepočet vychází z předpokladu, že dva režimy tepelného zpracování, při nichž probíhají pochody řízené difúzí, jsou navzájem ekvivalentní, pokud platí vztah:

$$\tau_1 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T_1}\right) = \tau_2 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T_2}\right) \quad (08)$$

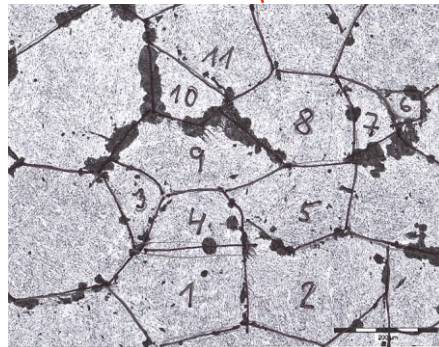
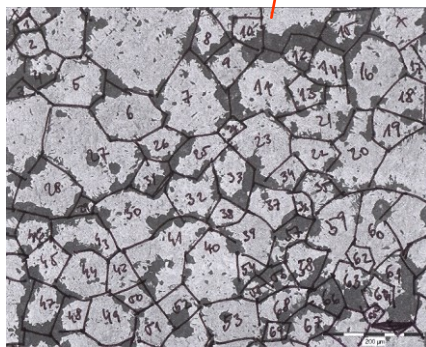
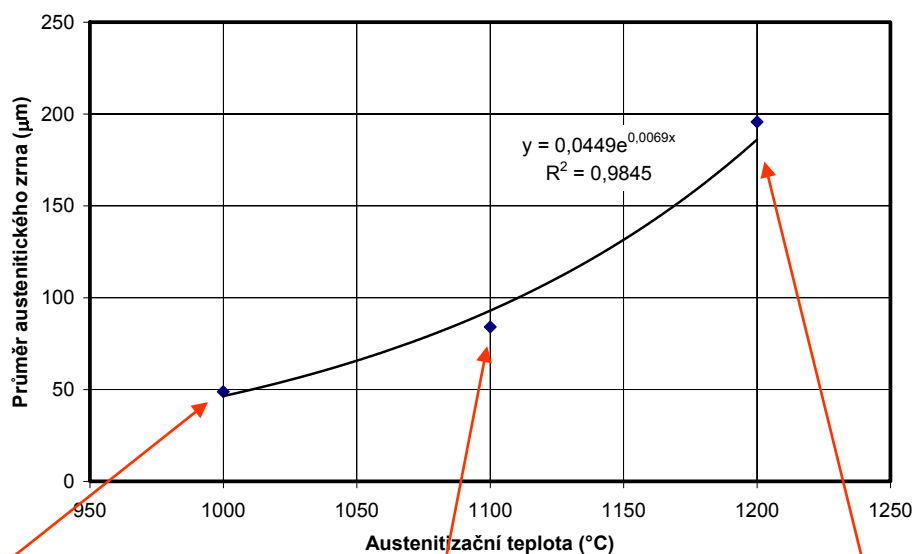
τ_1 a τ_2 - doba ohřevu na teplotu (s)

T_1 a T_2 - teplota (K),

Q - zdánlivá aktivační energie řídicího procesu (J.mol^{-1}),

R - univerzální plynová konstanta ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Růst teploty má přitom podstatně intenzivnější účinek než prodlužování doby ohřevu na dané teplotě. Např. dvouminutový ohřev na teplotě 900 °C má na velikost zrna stejný účinek jako 12 s výdrže na teplotě 960 °C. Zvýšením teploty o 60 °C se tedy potřebná doba setrvání na teplotě zkrátí na desetinu vůči ohřevu na teplotě 900 °C. Z tohoto pohledu je zřejmé, že pokud jde o snahu zvyšovat velikost zrna, je výhodnější volit vyšší teploty ohřevu než prodlužovat jeho dobu. Nicméně teploty ohřevu nad 950 °C se projevují v rychlé oxidaci povrchu drátu, pokud pec nepracuje s ochrannou atmosférou. Tenká vrstvička oxidů je sice pro ohřev taženého drátu s původně lesklým povrchem výhodná, protože zvyšuje koeficient emisivity ε z 0,5 na 0,8 a tím zvyšuje součinitel přestupu tepla α , ale přesto je nadměrná oxidace nežádoucí. Okuje totiž následně brání účinnému chlazení v olovu a navíc způsobují vynášení olova z lázně. Vliv teploty austenitizace na velikost austenitického zrna je vyjádřen na **obr. 3.2.** Velikost původního austenitického zrna perlitických ocelí se stanovuje tak, že se vzorky po austenitizaci zakalí rychlostí jen o něco menší než je rychlost kritická. Dojde tak k vytvoření perlitu na hranicích původního γ zrna, které se poté přemění na směs bainitu a martenzitu.



Obr. 3.2. nahoře)- vliv teploty austenitizace na velikost austenitického zrna, **dole) –** mikrostruktury odpovídající jednotlivým teplotám



Příklad 5: Pomocí programu excel stanovte aktivační energii růstu austenitického zrna oceli z **obr. 3.2.** Potřebná data uvádí **tabulka 3.1.**

Tabulka 3.1. Data pro výpočet příkladu 5

Austenitizační teplota (°C)	1000	1100	1200
Velikost γ zrna (μm)	49	84	195



3.3. Rozpad austenitu

Na rozdíl od podmínek austenitizace jsou fyzikálně metalurgické a technologické zásady pro ochlazovací část patentovacích zařízení jednoznačnější. Optimálních podmínek přeměny austenitu na jemný perlit je dosahováno u uhlíkových ocelí při teplotách okolo 550 °C. Na tuto teplotu má obsah uhlíku jen malý vliv. Tato teplota odpovídá teplotě perlitického nosu IRA diagramů. Při této teplotě vzniká jemně lamelární perlit s mezilamelární vzdáleností pod 80 nm. Současně je potlačen vznik feritu na hranicích původních austenitických zrn, takže je možno získat čistě perlitickou strukturu i u pondektoidních ocelí.

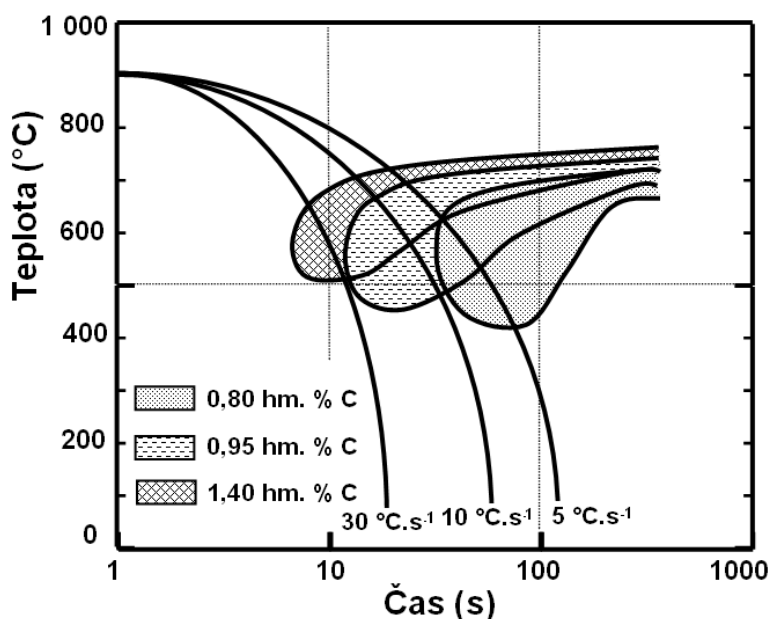
Teplotu lázně je nutno upravovat podle průměru drátu, protože s rostoucím průměrem drátu, klesá rychlost ochlazování v podpovrchových vrstvách a k přeměně austenitu tak dochází při vyšších teplotách, než je teplota lázně (až 60 °C v případě průměru drátu $d = 15$ mm). Nejedná se zde tedy již o izotermické ochlazování, ale o rozpad austenitu při plynulém ochlazování. Inkubační doba u uhlíkových ocelí se v oblasti perlitického nosu (cca 600 °C) diagramu IRA pohybuje v sekundách - viz **tabulka 3.2**.

Tabulka 3.2 Inkubační doba a struktura perlitické oceli v závislosti na velikosti austenitického zrna

Obsah uhlíku	Zrno	Čas počátku přeměny při 600 °C	Obsah volného feritu
[hm. %]	ASTM	[s]	[obj. %]
0,53	7 až 8	1,0	2
	3 až 5	2,5	1
0,63	7 až 8	3,5	2
	3 až 5	4,0	1

3.3.1. Vliv obsahu C na polohu perlitického nosu

Vliv obsahu uhlíku na polohu oblasti perlitické transformace a průběh křivek zrychleného ochlazování jsou na **obr. 3.3**. Nejdelší čas a nejnižší teplotu perlitického nosu mají oceli s eutektidním složením, zvýšení obsahu uhlíku vede k posunu k nižším časům a vyšším teplotám.



Obr. 3.3. Vliv obsahu uhlíku na polohu perlitického nosu.

3.3.2. Vliv velikosti γ zrna

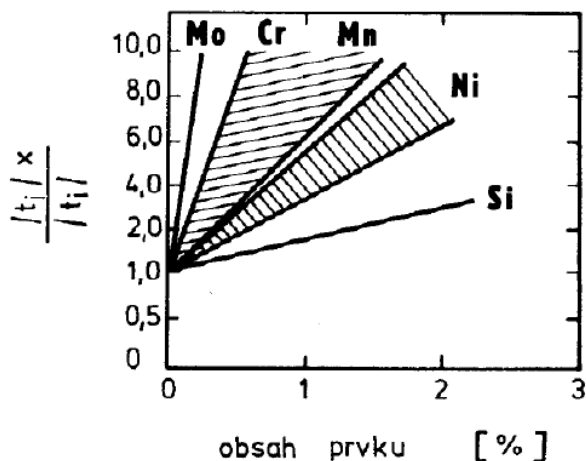
Vznik perlitu i feritu z austenitu je heterogenní reakcí, lokalizovanou především na hranice austenitických zrn. Struktura s větším zrnem má menší celkovou plochu hranic zrn, a nukleace perlitu nebo feritu je pomalejší. Křivky v IRA diagramu se posouvají k delším časům a inkubační doba se prodlužuje. Větší zrna proto umožňuje přiblížit se lépe teplotě olova ještě před počátkem rozpadu austenitu a zlepšuje proto izotermičnost perlitické přeměny. Větší množství zárodků by mohla mít struktura se zbytkovou deformací, jenže v případě patentování drátů žádný zbytková deformace ve struktuře nezůstane.

3.3.3. Kinetika fázové přeměny a její důsledky

Vlastní perlitická přeměna austenitu uhlíkových ocelí probíhá v oblasti perlitického nosu rychlostí zhruba 10^{-5} až 10^{-6} m.s $^{-1}$, to znamená, že rozpad austenitu s velikostí zrna řádově v desítkách mikrometrů je ukončen za několik sekund. Z tohoto důvodu je prvních deset sekund ochlazování drátu v olovu nejkritičtějších pro výslednou strukturu a vlastnosti po patentování. Vstupní část olověné lázně je proto nutno velmi pečlivě kontrolovat. Ve vstupní části lázně dochází k ohřevu olova vnášením tepla ohřátým drátem. Je tedy vhodné ochlazovat vstupní část lázně buď nepřímým chlazením lázně stlačeným vzduchem nebo cirkulací olova. Efektivním, ale technologicky poměrně náročným zlepšením izotermického způsobu přeměny zvláště u velkých průměrů drátů, jsou různé systémy dvoustupňového patentování. Dvoustupňové patentování využívá inkubační doby perlitické přeměny k prudkému ochlazení na teplotu zhruba 100 až 200 °C nad počátek vzniku martenzitu a k náběhu na vlastní teplotu přeměny zespolu vlivem vyrovnání teploty středu a povrchu drátu.

3.3.4. Vliv legujících prvků

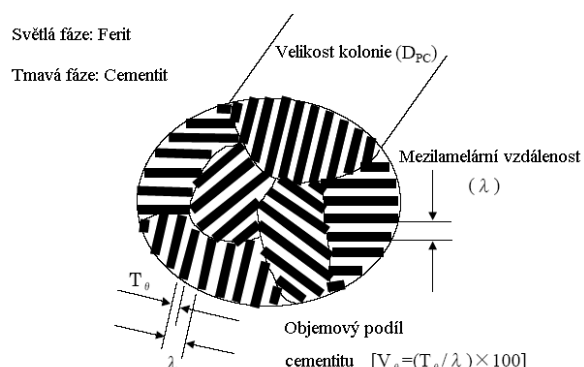
Legující prvky silně ovlivňují kinetiku rozpadu austenitu. U ocelí k patentování se tedy většinou vyskytují v nízkých koncentracích. Legury rovněž brzdí rychlost růstu perlitu, což se projeví prodloužením doby přeměny. V klesajícím pořadí účinnosti jednotlivých legur na brzdění inkubační doby a rychlosti růstu perlitu lze seřadit běžné legury v tomto sledu: Mo, Cr, Mn, Ni, Si. Na **obr. 3.4.** je vidět, jak jednotlivé legury v oceli s obsahem 0,8 % uhlíku ovlivňují inkubační dobu izotermní přeměny austenitu při teplotě 627 °C. Na ose y v grafu na **obr. 3.4.** je vyneseno poměr času ukončení izotermické přeměny oceli s daným množstvím legujícího prvku (t_i) $\times$ ku času ukončení izotermické přeměny eutektoidní oceli bez příměsí (t_f).



Obr. 176. Vliv legur na ukončení izotermické přeměny při 627 °C eutektoidních ocelí

3.3.5. Mikrostrukturní faktory perlitu

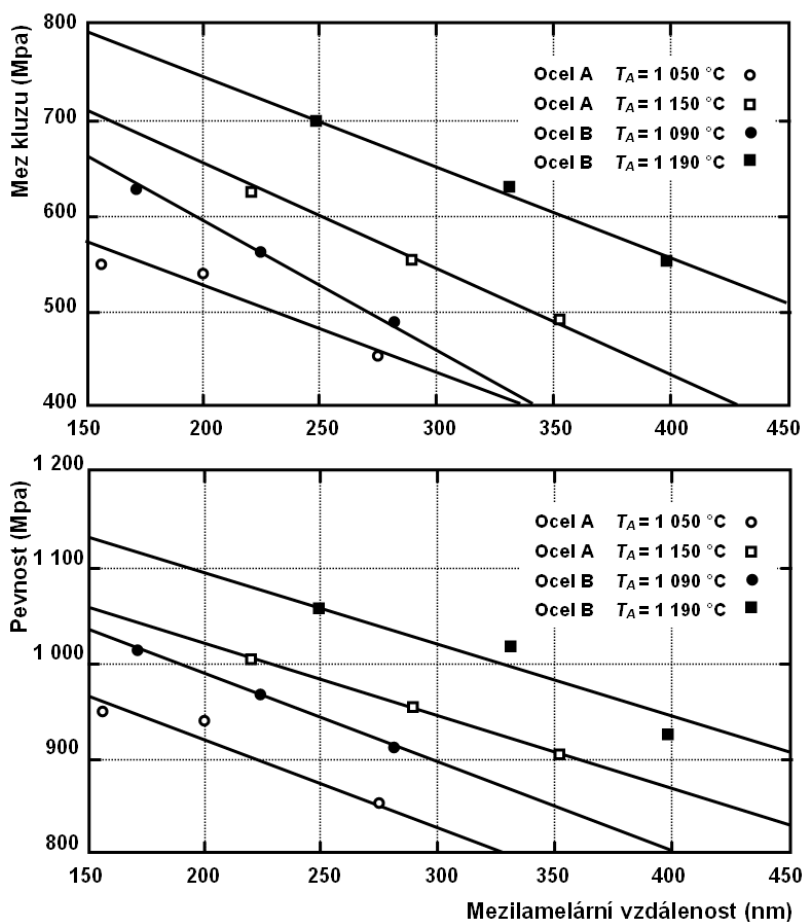
Na **obr. 3.5.** jsou schématicky nakresleny základní faktory, které definují mikrostrukturu perlitické oceli. Jsou to: velikost perlitické kolonie D_{PC} , mezilamelární vzdálenost λ a objemový podíl cementitu V_θ . Mezilamelární vzdálenost patentovaného drátu je na hranici 100 nm, což je limit průmyslové výroby (další snížení by bylo možné mikrolegováním oceli karbo-nitridotvornými prvky V, Ti, Zr).



3.3.5.1. Mezilamelární vzdálenost

Obr. 3.5. Schéma perlitické mikrostruktury.

Mezilamelární vzdálenost λ se mění s rychlostí ochlazování v perlitické oblasti a s legováním. Mezilamelární vzdálenost roste se zvyšováním teploty austenitizace. Legury, zejména pak Mn, Cr, Mo, V, Nb významně snižují mezilamelární vzdálenost a tloušťku cementických lamel. Oceli legované niobem mají navíc vyšší pevnost při jinak stejné mezilamelární vzdálenosti. Pevnost a mez kluzu roste se snižující se mezilamelární vzdáleností (**obr. 3.6.**), ocel A má eutektoidní složení, ocel B je mikrolegovaná niobem.



Obr. 3.6. Závislost meze kluzu a pevnosti na mezilamelární vzdálenosti pro dvě teploty austenitizace.

Na tažnost má mezilamelární vzdálenost zanedbatelný vliv zvláště pro malé původní austenitické zrno. Inicie únavových trhlin závisí jen na mezilamelární vzdálenosti a ne na mezi kluzu či pevnosti.

Následující rovnice popisuje vliv mezilamelární vzdálenosti a dalších mikrostrukturních faktorů na smluvní mez kluzu ocelí legovaných vanadem a titanem:

$$R_{0,2} = -311,6 + 11,4 \cdot \lambda^{\frac{1}{2}} + 0,6 \cdot D_{PC}^{\frac{1}{2}} + 234,3 \cdot f \quad [\text{MPa}] \quad (09)$$

kde $R_{0,2}$ je smluvní mez kluzu,

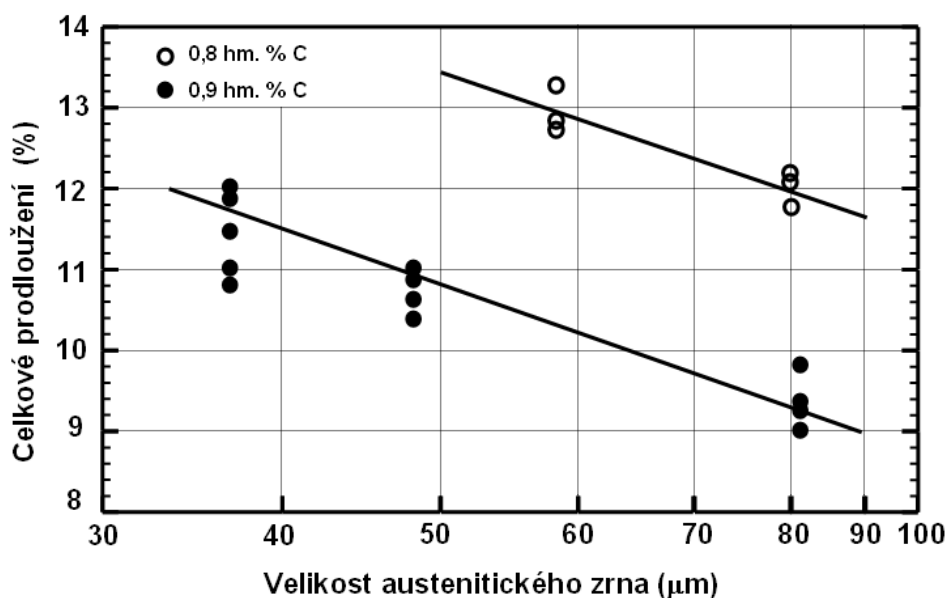
λ je mezilamelární vzdálenost perlitu,

D_{PC} je velikost perlitické kolonie,

f je objemový podíl precipitátů (určený chemickou nebo metalografickou analýzou),

3.3.5.2. Velikost austenitického zrna

Přes svou přímou spojitost s velikostí perlitického zrna po transformaci ovlivňuje především plastické vlastnosti. **Obr. 3.7.** ukazuje závislost mezi velikostí austenitického zrna a prodloužením při tahové zkoušce dvou ocelí, eutektoidní (0,8 hm. % C) a hypereutektoidní (0,9 hm. % C). Prodloužení oceli s 0,9 hm. % C je menší než u oceli s 0,8 hm. % C, ale při experimentech bylo dokázáno že zjemněním austenitického zrna se může i pro hypereutektoidní ocel dosáhnout hodnoty prodloužení odpovídající běžné eutektoidní oceli.

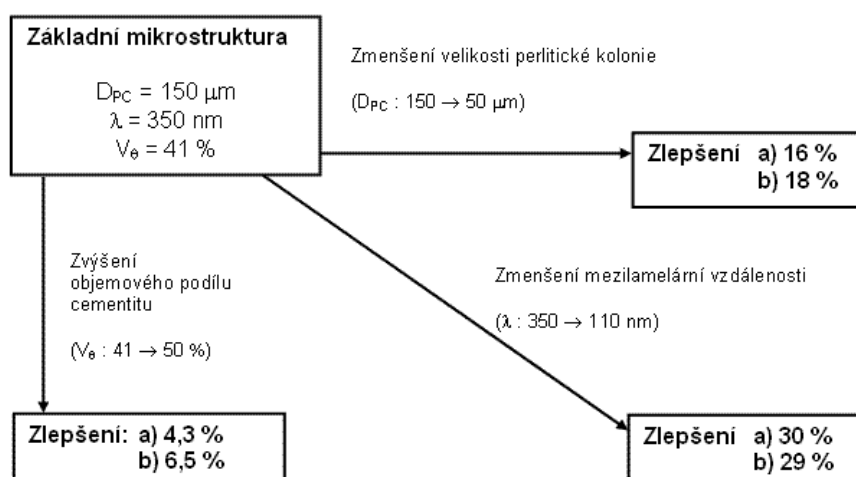


Obr. 3.7. Tažnost v závislosti na velikosti původního γ zrna pro eutektoidní a hypereutektoidní ocel.

Pevnost při konstantní mezilamelární vzdálenosti roste s rostoucí velikostí původního austenitického zrna. Jemné primární austenitické zrno zvyšuje vrubovou houževnatost, posouvá její teplotní závislost (tranzitní křivku) k nižším teplotám a zvyšuje i lomovou houževnatost. V edle rychlosti ochlazování jsou výraznými zjemňovateli zrna především precipitáty nitridů, resp. karbonitridů.

3.3.6. Činitelé mající vliv na proces patentování

Mezi základní činitele, kteří ovlivňují strukturu drátu po patentování patří *austenitizační teplota*, ta přímo ovlivňuje velikost γ zrna a tím velikost perlitické kolonie D_{PC} . Dalším činitelem je *průměr drátu*, ten ovlivňuje rychlost ohřevu a ochlazování, a tím i všechny mikrostrukturní faktory perlitu. I *rychlost ochlazování* je důležitým faktorem, který ovlivňuje hlavně mezilamelární vzdálenost a u hypereutektoidních ocelí také objemový podíl cementitu v perlitu. Pokud by nebylo ochlazování dostatečně rychlé vylučoval by se cementit jako síťoví po hranicích zrn. Posledním důležitým faktorem je *chemické složení oceli*, které ovlivňuje kinetiku austenitizace i následné fázové přeměny a podíl strukturních složek. Pokud řídíme jednotlivé základní činitele patentování, můžeme řídit i strukturu, jako v následujícím příkladě. **Obr. 3.8.** ilustruje efekt řízení mikrostruktury na pevnost (a) a tažnost (b). Výchozí mikrostruktura, použitá v tomto experimentu, byla běžná eutektoidní ocel. V tomto případě způsobilo zvýšení objemového podílu cementitu z 41 % na 50 % zvýšení pevnosti o 4,3 % a tažnosti o 6,5%, zatímco snížení lamelární vzdálenosti z 350 nm na 110 nm zvýšilo pevnost o 30 %. Jak již bylo řečeno dříve je hranice 100 nm teoretický limit, kterého lze dosáhnout tepelným zpracováním. Dalšího zvýšení pevnosti o 16 % lze dosáhnout zjemněním velikosti kolonie perlitu z 150 μm na 50 μm .



Obr. 3.8. Vylepšení a) pevnosti a b) tažnosti řízením mikrostruktury perlitu.

3.4. Rozdělení zařízení k patentování

K patentování jsou používány různé druhy zařízení, a to v závislosti na požadované jakosti patentovaného drátu, objemu a sortimentu vyráběného drátu, technologii a hospodárnosti výroby.

Pro lepší orientaci jsou patentovací zařízení rozdělena do několika skupin viz. **tabulka 3.4.**

Konstrukční řešení nových typů zařízení k patentování je obecně orientováno ke zvýšení jakosti zapatentovaného drátu, tj. k zajištění optimální struktury materiálu pro daný účel použití, snížení rozptylu pevnosti a technologických vlastností a zvýšení jakosti povrchu drátu. Současně je zaměřeno na zvýšení výkonů a využití zařízení, zvýšení energetické účinnosti, zlepšení úrovně regulace a řízení patentovací pece, zlepšení a zjednodušení obsluhy a údržby, zvýšení produktivity práce, hygieny, odstranění fyzicky namáhavé práce a snížení spotřeb použitých druhů surovin a materiálů (Pb, H₂SO₄, HCl, voda, Zn aj.)

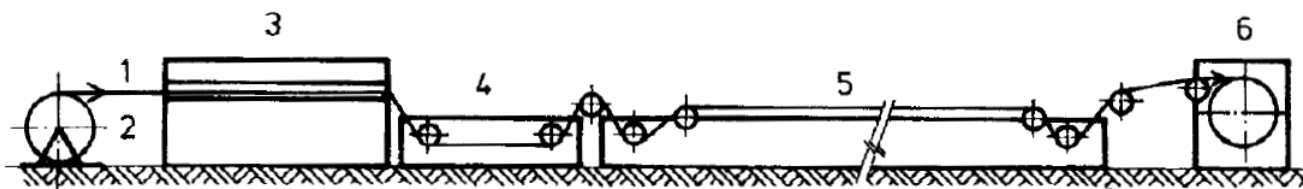
Tabulka 3.4 Základní rozdělení zařízení k patentování

Konstrukce	Typ ohřevu	Přenos tepla při ohřevu	Ochranná atmosféra	Ochlazovací médium
Průtažné – dráty v žilách	Plynový	Přímý ohřev spaliny	Bez OA	Olovo
Komorové – drát ve svitku	Elektrický	Nepřímý - muflový	S OA	Soli
Speciální – smyčka	Ostatní	Nepřímý elektrický (trubkové pece)	S možností řízení obsahu kyslíku	Stlačený vzduch
		Tekuté médium		Fluidní lože ¹⁾
		Přímý odporový		
		Kombinovaný		

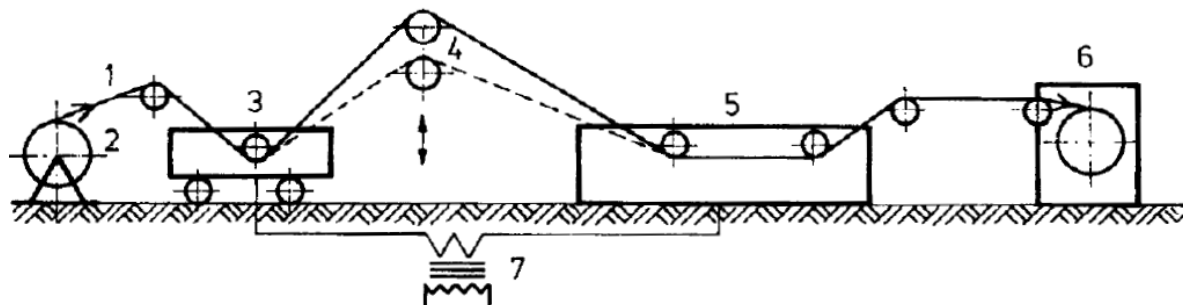
¹⁾ Fluidní lože je tvořeno částicemi Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 apod., vířícími v proudu plynu. Kombinace vysokého koeficientu přestupu tepla, výborné tepelné kapacity a rovnoměrnost teplot tvoří z vířící vrstvy vhodnou náhradu olověné lázně.

Vybrané typy zařízení k patentování jsou charakterizovány na **obr. 3.9.** až **obr. 3.10.** Lze předpokládat, že se technologie patentování a příslušného technologického zařízení v nejbližším časovém období významněji nezmění. V nejbližší budoucnosti se pravděpodobně výrazněji nezmění rychlosti a počty drátů na průběžných patentovacích, patentomořících a patentopokovovacích linkách. Konstrukční řešení jednotlivých zařízení k patentování je přitom orientováno na automatizaci jednotlivých výrobních operací.

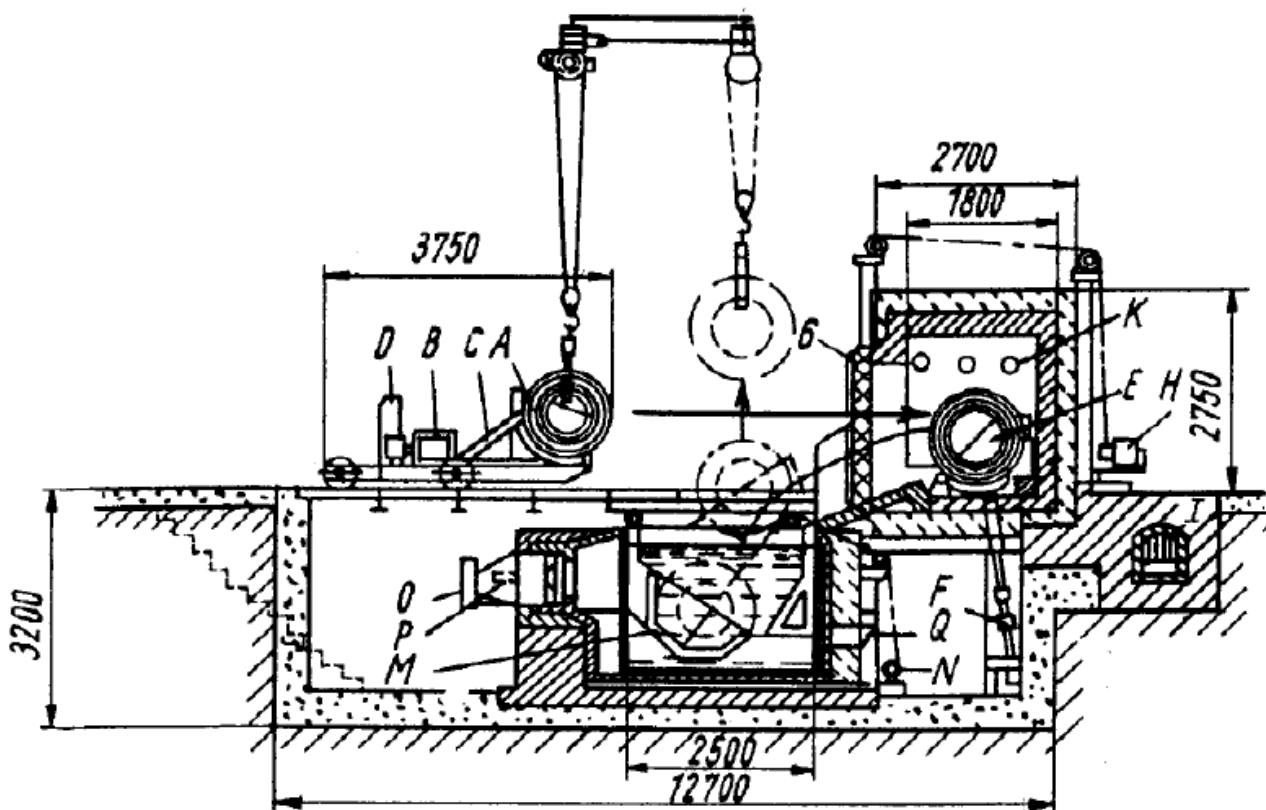
Olověná lázeň je po celé délce přikryta izolační vrstvou, která jednak snižuje tepelné ztráty, ale také brání oxidaci olova. Při reakci PbO s železem totiž dochází následně k oxidaci železa. Aby se zabránilo vynášené olova z lázně ve formě kapiček ulpěných na povrchu drátu, je v místě výstupu drátu z lázně povrch olova pokryt grafitovými peletami. Oxidy olova jsou toxické, snadno ulpívají na rukou obsluhy a odtud se, např. při kouření dostávají do těla. Oxidy olova je tedy nutno odstraňovat kdykoliv je to možné. Právě z těchto důvodů se hledají alternativy k olovu. Velice perspektivní možností je náhrada olověné lázně fluidním ložem.



Obr. 3.9. Plynová patentovací pec s povrchovou úpravou drátu; 1 - drát, 2 - odvíjedor, 3 - ohřívací část pece, 4 - vana k ochlazení drátu v olovu, 5 - zařízení k povrchové úpravě drátu, 6 - navíjedor



Obr. 182. Patentovací pec s ohřevem drátu vlastním elektrickým odporem; 1 - drát, 2 - odvíjedor, 3 - kontaktní lázeň s olovem, 4 - žhavicí pole, 5 - chladicí lázeň s Pb (druhá kontaktní lázeň), 6 - navíjedor, 7 - transformátor



Zavážecí stroj

- A - zavážecí zařízení,
- B - pohon pojezdu,
- C - hydraulický válec,
- D - ovládací panel.

Solná lázeň

- M - vyklápecí zařízení,
- N - vyklápecí a odbírací zařízení - pohon,
- O - ventilátor cirkulace spalín,
- P - hořák,
- Q - uzavěr studeného vzduchu.

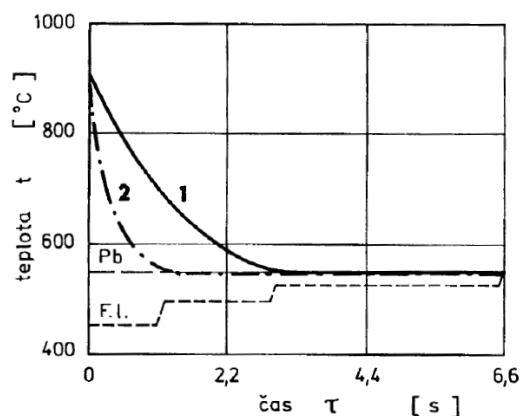
Austenitizační pec

- E - podstavec,
- F - hydraulický válec,
- G - posunovací dveře,
- H - výtah dveří,
- I - rekuperátor,
- K - hořák.

Obr. 3.10. Komorová patentovací pec firmy Berg na svitky drátu



Příklad 6: Pomocí programu TTSteel proveďte simulaci patentování drátu s průměrem: 1,5; 3; 6; 10; 15 mm, a navrhnete technologický postup patentování tak, aby jste dosáhli nejvyšší míry tažitelnosti drátu a maximálně homogenní mikrostrukturu drátu. Zvolte si jednu z ocelí: C86D, C50D, C110U. Chemické složení jednotlivých získáte z databáze programu Forge 2005. Ke stanovení součinitele přestupu tepla inverzní metodou využijte graf na **obr. 3.11.**



Obr. 3.11. Průběh teploty ochlazování drátu z oceli C70, průměru 1,5 mm ve fluidním loži (2) a olověné lázni (1); Pb - teplota olověné lázně, F. l. - teplota fluidního lože..



Otázky ke kapitole 3

1. *Co je to patentování? Co je jeho cílem?*
2. *Jaké znáte běžné způsoby patentování?*
3. *Jaké jiné technologie mohou patentování nahradit?*
4. *Z jakých kroků se patentování skládá?*
5. *Co se děje s ocelí při austenitizačním ohřevu?*
6. *Jak závisí velikost austenitického zrna na teplotě?*
7. *Jakým způsobem lze stanovit velikost austenitického zrna perlitických ocelí?*
8. *Co se děje s mikrostrukturou při ochlazování po austenitizačním ohřevu?*
9. *Na jakých parametrech závisí souřadnice perlitického nosu v ARA diagramu?*
10. *Vysvětlete podstatu dvoustupňového patentování.*
11. *Jak lze z mikrostrukturní hlediska definovat a kvantitativně popsat perlitickou strukturu?*
12. *Jaký vliv má vzdálenost mezi lamelami cementitu v perlitu na pevnost oceli?*
13. *Jaký vliv má velikost austenitického zrna na tažnost oceli?*
14. *Jací činitelé mají vliv na proces patentování a jaké jsou jejich vzájemné vazby (nakreslete je)?*
15. *Jak se dělí zařízení k patentování?*

4. POKOVOVÁNÍ OCELI



180 minut



Po prostudování této kapitoly

- Budete mít základní informace o problematice koroze
- budete seznámeni s technologií žárového zinkování
- budete znát základy teorie žárového zinkování
- budete se orientovat v nejběžněji používaných typech pokovování ocelí,



Ocelový drát je často zákazníky požadován ve stavu odolném proti korozi a to i v případech, kdy se jedná o polotovár. Tento požadavek je v souladu se snahami zabránit ekonomickým a ekologickým ztrátám způsobených korozi, které jsou v průmyslových zemích odhadovány na 1 až 4 % společenského produktu ročně. V bývalém Československu byly náklady na povrchovou úpravu a škody, které ročně způsobuje koroze kovů elektrotechnických zařízení, odhadovány na 15 mld. Kčs. Následné škody způsobené zastavením proudu, omezením výroby, dodávek energií a haváriemi, jež spadají na vrub koroze, jsou zřejmě daleko vyšší.

Drátovenský průmysl má při dodávkách ocelových drátů odolných proti korozi v zásadě tři možnosti:

- opatřit povrch drátu kovovým povlakem
- vytvořit na drátě povrch organický nebo anorganický
- vyrobit drát z antikorozní legované oceli

Nejpropracovanějším, dlouholetou praxí ověřeným a nejrozšířenějším způsobem ochrany ocelového drátu proti korozi je pokovování, konkrétně zinkování.

4.1. Přehled úprav ocelového drátu pokovováním

Pokovování ocelového drátu obvykle rozdělujeme podle druhu aplikovaného kovu a způsobu nanášení kovu na povrch drátu následovně:

1. Zinkování – žárové (v tavenině)
– elektrolytické
– kartáčování
2. Hliníkování – žárové (v tavenině)
3. Žárové nanášení slitinového povlaku Zn-Al
– Galvalume (55% Al, 43,5 % Zn, 1,5 % Si)
– Galfan (95% Zn, 5% Al, lantan, cer)
– Trgalva (84,5% Zn, 15% Al, 0,5 % Sn)
4. Cínování – žárové (v tavenině)

5. Měření
- elektrolytické
 - elektrochemické bezproudové
 - elektrochemické s vnějším zdrojem proudu

4.2. Koroze ocelového drátu

Obecně je koroze kovů samovolný proces rozrušování kovových materiálů následkem jejich chemických nebo elektrochemických reakcí s okolním agresivním prostředím.

V závislosti na typu reakce pak hovoříme o:

- elektrochemické korozi, která probíhá v elektricky vodivých prostředcích vodných roztoků soli, v kyselinách a loužích, tedy v elektrolytech,
- chemické korozi, která probíhá v elektricky nevodivých prostředcích, např. v plynech a neelektrolytech.

Ocelové dráty a výrobky z ocelových drátů jsou nejčastěji napadány atmosférickou korozí. Agresivita atmosféry a vliv jejích složek je například specifikována v ČSN 03 8203. Podle této normy je agresivita atmosféry rozdělena do 5 stupňů. Ve středoevropských podmínkách je určována především dobou o vlhčení povrchu a koncentrací stimulatoru koroze - SO₂. V **tabulce 4.1** jsou uvedeny příklady atmosfér pro jednotlivé stupně agresivity. Rychlost koroze některých technických kovů v atmosférách různé agresivity v poměru k rychlosti koroze Fe v atmosféře 1 udává **tabulka 4.2**.

Tabulka 4.1 Příklady korozní agresivity pro oblast střední Evropy

Stupeň	Doba ovlhčení	Obsah SO ₂	Příklady
	[h.rok ⁻¹]	[mg.m ⁻² .d ⁻¹]	
1	10	10	- uzavřené prostory s upravenou atmosférou (vytápění, klimatizace); - obytné, administrativní, skladové, výrobní místnosti.
2	100 - 1000	10	- uzavřené prostory s neupravenou atmosférou; - nevytápěné sklady, části výrobních hal, vnitřní prostory zemědělských objektů.
3	1 000 – 5 000	25	- vnější znečištěné atmosféry s plným působením všech činitelů nebo klimata s častou kondenzací.
4	1 000 – 5 000	25 - 100	- jako 3 v průmyslových atmosférách.
5	1 000 - 5 000	100 max. 200	- jako 3 v podmínkách extrémního znečištění (meziklima závodů těžké chemie, hutí, mořiren apod.).

Tabulka 4.2 Rychlost koroze některých kovů při různých stupních agresivity atmosféry

Kov	Relativní korozní rychlost [-]				
	Stupeň korozní agresivity atmosféry				
	1	2	3	4	5
Fe	1	1-5	5-10	10-30	30-50
Zn	0,01	0,1	1-2	2-4	4-8
Cu	0,001	0,01	1-2	1,5-3	3-8
Al	0	0,001	0,02 - 1	0,1-0,2	0,2-3

Při protikorozi ochraně nelegovaného ocelového drátu jsou na jeho povrch nanášeny buď kovy, které jsou v potenciálové řadě kovů ušlechtilější než železo (ocel) a nejsou tak náchylné na korozi (jako měď, cín apod.), nebo kovy, které jsou sice méně ušlechtilé než železo (např. zinek, hliník), ale na povrchu oceli vytváří nepropustnou a koroziodolnou oxidační vrstvu.

Kovy elektropozitivnější mají malou náchylnost k oxidaci. Z korozního hlediska se chovají jako ušlechtilé, tj. odolné. Elektronegativnější kovy, např. zinek oproti železu, mají z technologického hlediska větší snahu přecházet do oxidovaného stavu a mohou se chovat jako neušlechtilé, tedy korozně neodolné. Při skutečných korozních pochodech hraje důležitou úlohu rychlost reakce, takže korozní odolnost se liší od elektrochemické ušlechtilosti.

V provozní praxi je např. životnost ocelových lanových drátů a lan vedle faktorů souvisejících s jakostí drátů a výrobou lan v rozhodující míře ovlivňována pracovními podmínkami a prostředím při práci lana. Účinkem specifického prostředí ve spojení s dynamickým a statickým namáháním a stavem povrchu drátů a lan dochází např. u důlních lan ke složitému koroznímu procesu, který vede ve svých důsledcích k poškození lan a nutnosti jejich odložení.

Vliv korozních a mechanických činitelů je vysvětlován korozní únavou, což je jev, kdy na povrchu drátů namáhaného lana vznikají mikroskopické trhliny, které účinkem postupující elektrochemické diferenciaci a koncentrace napětí přechází v místa únavových lomů. Pro omezení uvedených pochodů je nutno zabránit vzniku mikrotrhlin na povrchu drátu, popřípadě zaplňovat vzniklé mikrotrhliny ochranným povlakem v kombinaci s mazivem nebo pouze mazivem s obsahem inhibitorů koroze.

4.3. Žárové zinkování ocelového drátu

4.3.1. Úvod

Kovové povlaky nanášené ponorem mají široké využití v protikorozi ochraně především u ocelových konstrukcí, strojů a zařízení pracujících v agresivním korozním prostředí. Nejrozšířenějším procesem pokovování ponorem slitin železa je zinkování. Metodu zinkování ponorem vynalezl francouzský chemik Malouin v roce 1742. Popsal metodu zinkování, probíhající analogicky k jevům uskutečňovaným současně, spočívající na ponořování ocelových nebo litinových součástí do roztaveného zinku. Tuto metodu však nebylo možno použít v praxi, protože tehdy nebyla k dispozici náležitě ekonomická metoda předúpravy povrchu slitin železa. Žárové zinkování se v průmyslovém měřítku podařilo zavést až v roce 1836 v Paříži inženýru Stanislavu Sorelovi, který objevil metodu moření povrchu slitin železa. Takový proces zinkování se používá dodnes a týká se protikorozi ochrany výrobků metodou individuálního ponoru. Zinkování ponorem je nejúčinnější a nejekonomičtější způsobem ochrany oceli a litin před korozi. Žárové zinkování se tradičně provádí v rozmezí teplot 450 - 470 °C [1]. Používání tohoto rozmezí teplot lázně je limitováno značnou rozpustností železa v rozmezí teplot 480 – 520 °C (nízkoteplotní zinkování, LT-HDG low temperature hot dip galvanising) ve kterém vzniká nebezpečí zrychleného opotřebování ocelových van, které se nejčastěji používají k přechovávání roztaveného kovu [2].

Při teplotách nad 520 °C intenzita rozpouštění železa opět klesá na hodnoty jen trochu vyšších než u teplot pod 480 °C [1]. Při analýze údajů z literatury lze soudit, že zvýšení teploty procesu nad 520 °C by mělo způsobit růst produktivity procesu. Získané povlaky budou charakteristické rozšířenou stavbou difúzní vrstvy, ve které se nevyskytuje fáze ζ což by mělo zlepšit odolnost povlaku proti korozi [2, 3].

Zinkování ponorem v rozmezí 540 - 560 °C je definováno jako vysokoteplotní zinkování HT-HDG (high temperature hot dip galvanising). Provádění procesu zinkování ve vysokých teplotách je ekonomicky zdůvodnitelné u součástí s komplikovanou konfigurací a tehdy, když je pozinkovací lázeň provozována v keramických vanách. Bariérou pro rozvoj procesu zinkování ve vysokoteplotní lázni je fakt, že většina používaných van v průmyslu jsou vany ocelové.

Ochranné povlaky jsou vytvářeny kontinuálně nebo individuálním ponorem na tvářených hutních výrobcích, odlitcích nebo konstrukcích, zvláště stavebních, za účelem jejich protikorozi ochrany.

Procesům vytváření povlaků podle technologie pokovování kompaktních výrobků předchází vstupní předúprava, která rozhoduje o výsledku procesu zinkování. Předúprava může být:

- mechanická předprava - tryskání nebo broušení,
- chemická předprava - odmašťování, moření a namáčení v tavidle.

Výše vyjmenované druhy předúpravy povrchů je možné provádět v mnoha kombinacích. Nejčastěji používané je sloučení mechanické předúpravy - tryskáním s chemickou přeúpravou. Tato varianta je sice nejdražší, ale dává nejvyšší garanci správné přípravy povrchů výrobků, zvláště ocelových.

Namáčení povrchu v tavidle je obvykle poslední operací prováděnou v předúpravě před pokovováním. Jeho cílem je:

- odstranění špatně opláchnutých solí vznikajících během moření,
- důkladné odstranění zbytků oxidů,
- vyloučení z povrchu kovu vrstvy adsorbovaných plynů
- zabezpečení očištěného výrobku před tvorbou oxidů na povrchu až do momentu ponoru výrobku v lázni roztaveného kovu,
- zjednodušení procesu vlhčení povrchu pokovovaného výrobku tekutým kovem nebo slitinou.

Technologickým cílem namáčení povrchu v tavidle je zajištění náběru souvislých povlaků při krátké době ponoru. Jako tavidla se používají chemické sloučeniny nebo jejich směsi, které se charakterizují určenou teplotou tavení, příbuzností k tekutému zinku a jeho sloučenin např. oxidů a malým povrchovým napětím.

Po předúpravě povrchu výrobku, následuje ponor do lázně roztaveného snadno tavitelného kovu (slitiny) udržované v rozmezí teploty charakteristické pro používanou slitinu. Doba ponoru se odvíjí od doby nutné pro zahřátí součásti na teplotu lázně a vytvoření povlaku s požadovanou tloušťkou. Doba pokovování při kontinuálním procesu je obvykle kratší než při individuálním ponoru. Teplota poko

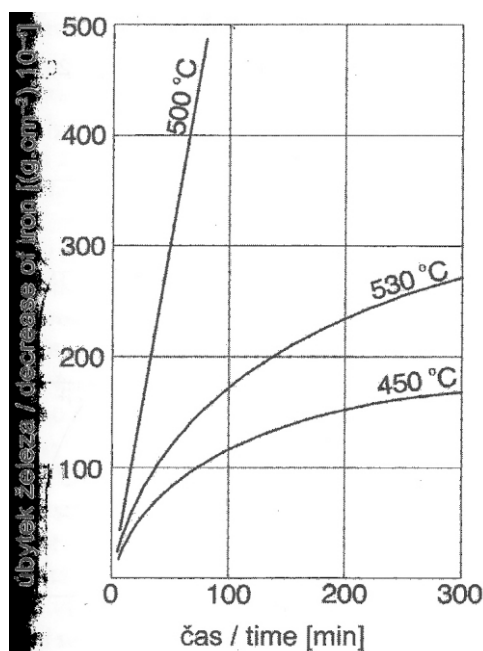
4.3.2. Průběh reakce mezi železem a zinkem

V dostupné literatuře je předkládáno mnoho názorů na téma růstu povlaku a vlivů ovlivňujících probíhající tam jevy. Obecně se soudí, že při kontaktu ocelových výrobků s tekutým zinkem dochází k procesům dvousměrné difúze [1, 4], což je spojené se vznikem a růstem nových fází s krystalografickou mřížkou odlišnou od mřížky difundujících kovů. Vznik úplně nových fází při reakční difúzi vyvolává skokové změny koncentrace difundujících složek na mezifázových hranicích. Charakteristickou vlastností tohoto procesu je také fakt, že o jeho rychlosti rozhodují nejen difúzní součinitele jednotlivých prvků ve fázích, ale také kinetika mezifázových reakcí [4], Takže je to proces nestejnorodý (heterogenní) skládající se z několika následujících etap:

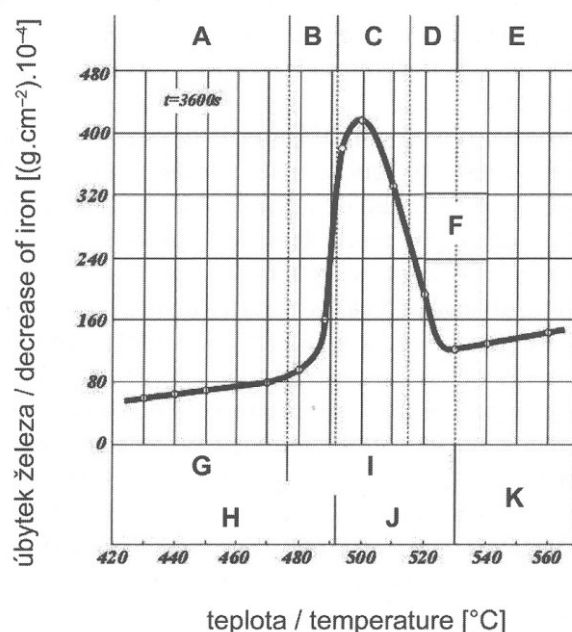
- difúze substrátů (Fe i Zn) ve směru mezifázových hraničních povrchů,
- transport atomů Fe i Zn přes hranici fází spojeného se zánikem jedné fází a tvořením nových,
- difúze prvků přes vrstvu vzniklých intermetalických fází.

V důsledku těchto reakcí vznikají, rostou nebo se rozpadají intermetalické fáze ve vrstvách difúzních povlaků.

Veličinou charakterizující postup reakce je množství železa, které reagovalo se zinkem. V závislosti na teplotě procesu může být kinetika reakce železa se zinkem popsána lineární nebo parabolickou závislostí [6]. Závislost úbytku železa na době ponoru v lázni pro různé teploty je znázorněna na **obr. 4.1**.



Obr. 4.1. Časová závislost úbytku železa při zinkování za různých teplot lázně.



Obr. 4.2. Závislost úbytku železa při zinkování na teplotě lázně. **A, C** oblasti parabolické závislosti; **B, D** přechodové oblasti; **C** oblast lineární závislosti; **F** rovnovážná teplota, **G** rychlý růst fáze ζ ; **H** ζ vzniká s krystaly δ_1 ; **I** ztížená tvorba ζ ; **J** ζ vzniká v tavenině; **K** ζ nevzniká

Z grafu na **obr. 4.2**. je patrné, že v rozmezí teplot do ≈ 480 °C a nad 530 °C se množství železa, které reagovalo se zinkem, mění podle parabolické časové závislosti. V počáteční fázi procesu zinkování je rozpouštění základního materiálu poměrně intenzivní. Po uplynutí delších časových úseků se proces rozpouštění stabilizuje. Výjimkou je oblast teplot od ≈ 480 °C do 530 °C, kdy ke zpomalení s přibývajícím časem nedochází a závislost rychlosti rozpouštění železa má přímkový tvar.

Aby jsme mohli popsat proces zinkování ponorem, je třeba určit základní technologické parametry, jakými jsou teplota lázně a doba ponoru. Dosavadní průzkumy rozlišují tři charakteristické rozsahy teplot, které se liší rozdílnou intenzitou procesu rozpouštění se železa v zinku tj. v rozmezí 420 - 490 °C, 490 - 520 °C a nad 520 °C (**obr. 4.2**).

4.3.3. Struktura zinkových povlaků

Analýzu struktury žárově zinkovaných povlaků je možno provést na základě soustavy rovnováhy železo - zinek. Tato soustava byla častokrát měněna s tím, jak se rozšiřovaly možnosti výzkumu kovů a slitin. V současné době je platná Gellingsova [9] soustava fázové rovnováhy Fe - Zn, ve se vyskytují následující fáze: α , Γ , Γ_1 , δ_1 , ζ , a η . Část této soustavy je znázorněna na **obr. 4.3**.

Charakteristika jednotlivých fází vypadá takto:

fáze α - při 450 °C se zinek může rozpustit v oceli do koncentrace ≈ 4 %, aniž by došlo k fázové přeměně. Proto také neexistuje fázové rozhraní mezi ocelí a fází α s rozpuštěným zinkem.

fáze Γ - velmi tenká intermetalická fáze s obecným vzorcem $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ krystalizující v pravidelné prostorové centrované mřížce obsahující kolem 28 % Fe při 450 °C. Vzniká při peritektické reakci při teplotě 782 °C mezi železem α a tekutým zinkem.

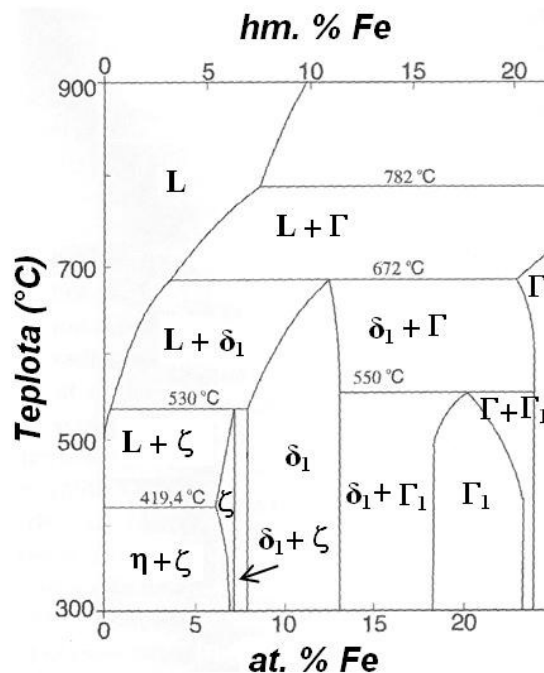
fáze Γ_1 - elektronová fáze s krychlovou plošně centrovanou mřížkou s obecným vzorcem $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ a teplotou tavení 782 - 672 °C. Hmotnostní podíl železa v této fázi při teplotě 450 °C činí 17-19,5 %. Tato fáze vzniká při peritektoidální reakci mezi fázemi Γ a δ_1 .

fáze δ_1 - intermetalická fáze s obecným vzorcem FeZn_7 , krystalizující v hexagonální soustavě obsahuje 7,0-11,5 % Fe; teplota tavení je 672 - 530 °C. Vzniká v důsledku peritektické reakce mezi fázemi Γ a tekutým zinkem při teplotě 672 °C. Tvoří sloupcové krystaly kolmé na povrch (**obr. 4.4**).

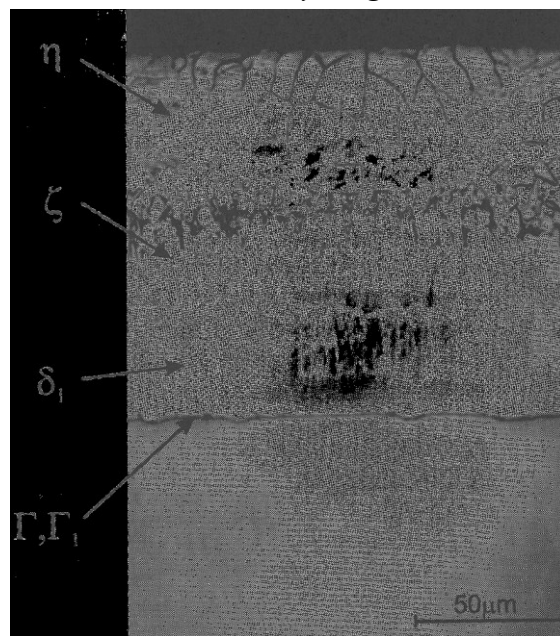
fáze ζ - intermetalická fáze s obecným vzorcem FeZn_{13} , s jednodílnou mřížkou, obsahuje 6 - 6,2 % Fe, teplota tavení je 480 - 530 °C. Vzniká v důsledku peritektické reakce mezi fázemi δ_1 a tekutým zinkem při teplotě 530 °C. Tvoří hrubé sloupcové krystaly s přednostní orientací kolmo na povrch (**obr. 4.4**). Krystaly této fáze často odpadají od povrchu součástí. Je to také poslední (vnější) fáze, pokud jsou předměty ponořeny v roztaveném zinku. „Tvrký zinek“, tj. odpad shromažďující se na dně zinkové lázně je tvořen fází ζ .

fáze η - tuhý roztok železa v zinku. Povlak čistého zinku vzniká vynesáním zinkové taveniny při vytáhnutí předmětu. Protože v tekutém zinku je vyšší rozpustnost železa než ve fázi (kde je 0,008 % Fe), dojde při tuhnutí fáze k občasnému vyloučení krystalů fáze ζ a ta pak je ve fázi η .

Typický zinkový povlak se skládá z difúzní vrstvy (při malém zvětšení nerozlišitelných) fází Γ a Γ_1 (**obr. 4.4**), světlé oblasti fáze δ_1 a fáze ζ . Vnější vrstva, která je nejčastěji směsí fáze η a jiných fází, krystalizuje po vytáhnutí a ochlazení pokoveného výrobku.



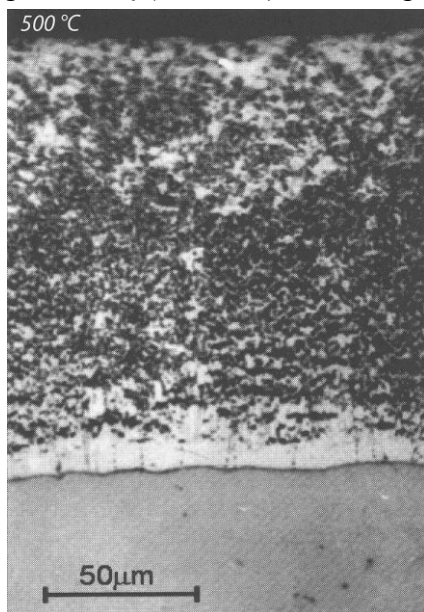
Obr. 4.3. Rovnovážný diagram Fe - Zn



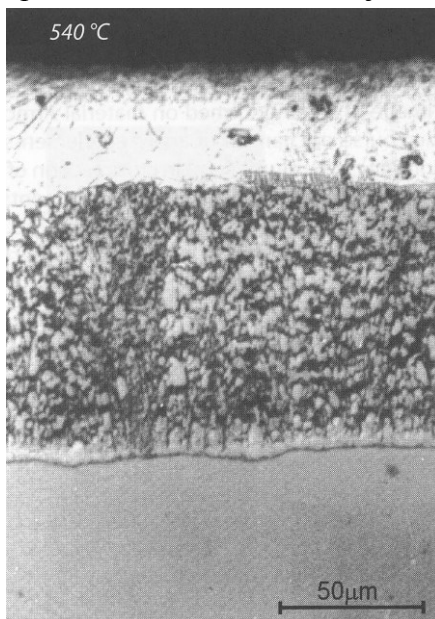
Obr. 4.4. Struktura Zn povlaku na železe Armco, vzniklá při 460 °C

Struktura na **obr. 4.5.** je charakteristická pro zinkové povlaky vznikající při ponoru součástí z nízkouhlíkové oceli v lázni s teplotou do 490 °C. Spolu s růstem teploty lázně se mění fázové složení substrátů reakce mezi Fe i Zn. Znamená to, že v teplotách od 490 °C do 520 °C vzniká na železe vrstva s jinou strukturou. Vznikající fáze δ_1 , je porézní a rozpouští se v zinku η ve tvaru drobných volných krystalů (**obr. 4.5.**). Zatímco se v povlaku vzniklém v teplotě 495 °C vyskytují ještě jednotlivé, drobné krystaly fáze ζ v povlaku vytvořeném při vyšší teplotě už nejsou.

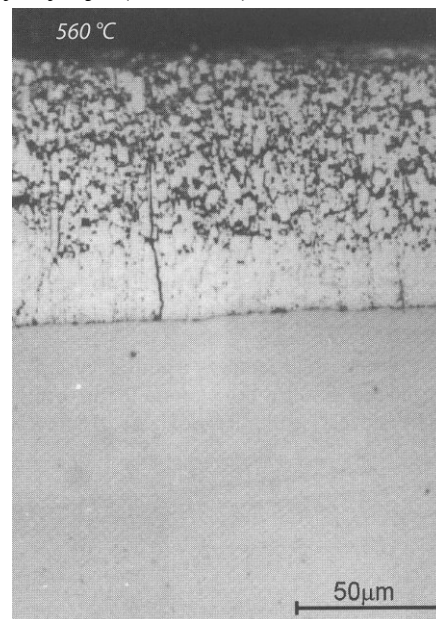
Povlaky vzniklé v zinkových lázních při zvýšené teplotě mají rovnoměrnější tloušťku a vykazují lepší spojitost (**obr. 4.6. a 4.7.**). Při zvýšení teploty lázně nad 520 °C, jsou získávány těsné povlaky složené z intermetalických fází Fe-Zn. Je zde možné prokázat, že difúzní vrstva povlaku v převažující části tvoří jemná směs dvou fází. Při teplotě zinkování 540 °C je možné si všimnout vnější vrstvy povlaku η (**obr. 4.6.**), zatímco při teplotě 560 °C se tato vrstva již nevyskytuje (**obr. 4.7.**).



Obr. 4.5. Struktura povlaku vzniklého při zinkování při teplotě 500 °C



Obr. 4.6. Struktura povlaku vzniklého při vysokoteplotním zinkování při teplotě 540 °C

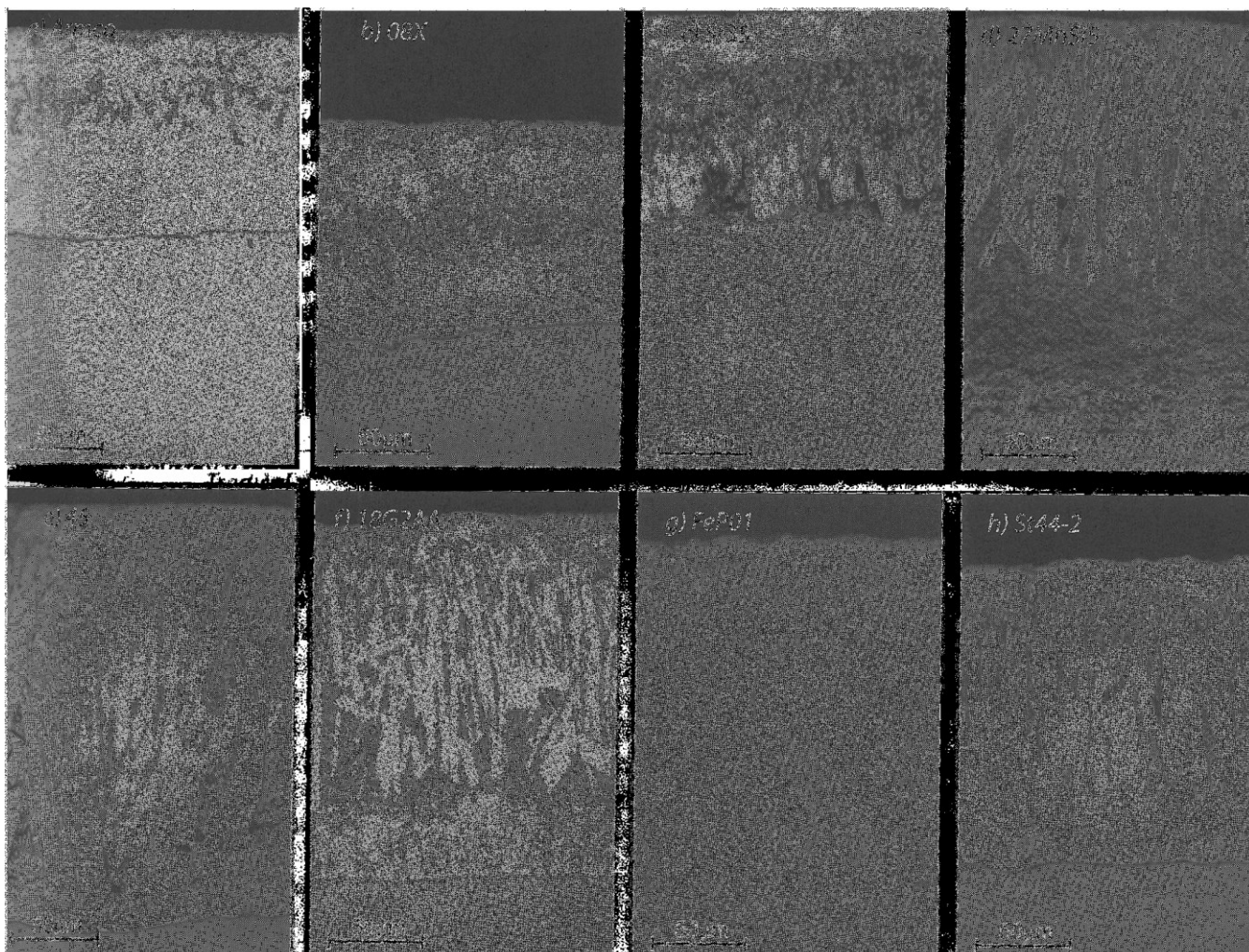


Obr. 4.7. Struktura povlaku vzniklého při vysokoteplotním zinkování při teplotě 560 °C

4.3.4. Vliv chemického složení základního materiálu

Důležitým činitelem určujícím průběh reakce mezi železem a zinkem je chemické složení oceli. Podobně jako teplota procesu má vliv na strukturu a morfologii vznikajících fází. Příklady struktury povlaků získaných na různých druzích oceli jsou zobrazeny na **obr. 4.8. a-h.** Chemické složení oceli má zvlášť intenzivní vliv na růst fází δ_1 a ζ . Mění se jejich struktura a tloušťka, což determinuje užitkové vlastnosti povlaku. Platí zásada, čím více příměsí a legujících prvků, tím rychleji se tvoří slitinové fáze. Největší vliv má Si. Rozšiřuje teplotní oblast lineárního rozpouštění Fe. (450 až 470°C). Důsledkem může být, že celý povlak zreaguje se železem a má následně šedou barvu **obr. 4.8. d.**

Při vysokoteplotním procesu na těch samých ocelích získáme povlaky s podobnou tloušťkou a stavbou jako. Proto lze říci, že když zvýšíme teplotu pokovování na vysokoteplotní rozmezí, můžeme účinně omezit vliv legujících prvků obsažených v oceli na růst povlaku.



Obr. 4.8. Porovnání struktury zinkových povlaku na železe Armco a vybraných druzích ocelí získaných při nízkoteplotním zinkování ($T = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$)

4.3.5. Vliv teploty zinkování na korozní odolnost povlaků

Účinnost zabezpečení proti korozi oceli pozinkované ponorem, je determinována především strukturou povlaku a jeho tloušťkou. Nejjednodušším způsobem působení na strukturu a tloušťku povlaku je změna teploty procesu pokování. Na základě výzkumu odolnosti proti korozi v solné mlze zinkových povlaků získaných v tradiční teplotě zinkování $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ a také povlaků získaných při vysokoteplotním procesu je možné konstatovat, že ty druhé vykázaly značně menší úbytky tloušťky během testu. Vzhled povrchu povlaků po ukončení testu ukazuje, že povlaky získané při tradiční teplotě zinkování $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ dříve podlehly červené korozi, což svědčí o překorodování povlaku do základního materiálu a úplné ztrátě ochranných vlastností. Povlaky získané v při vysokoteplotním zinkování podlehly jediné bílé korozi, když se pokryly produkty koroze zinku. V povlaku získaném v lázni s nižší teplotou, po vyčerpání „zásoby čistého zinku“ vnější vrstvy v důsledku koroze, ochrannou funkci přebírá difúzní vrstva povlaku složená z intermetalických fází Fe-Zn. Rychlost koroze této oblasti je obvykle nižší, zvláště v podmínkách rovnoměrné koroze. Tlusté povlaky vykazují, vzhledem k vyšší účasti fází Fe-Zn, vyšší odolnost vůči korozi. Povlaky získané při vysokých teplotách jsou charakteristické rozšířenou difúzní vrstvou intermetalických fází Fe-Zn, což zaručuje vyšší odolnost vůči korozi.

4.3.6. Vliv chemického složení lázně

Pro zinkování ocelového drátu vyhovuje zinek s obsahem nečistot 0,1 % a menším.

Z legujících prvků nejvíce ovlivňuje růst povlaku a jeho strukturu hliník. Na rozhraní mezi ocelí a zinkovou lázní se nejprve vyloučí intermetalická sloučenina Al_3Fe_2 , která zabraňuje reakci mezi železem a zinkovou lázní. Teprve po jejím rozpouštění dochází k normální tvorbě slitinových fází, a to rychlejším průběhem než bez hliníku. Tedy obsah hliníku po určitou dobu zabrzdí vytváření povlaku. Se stoupající koncentrací hliníku se tato inkubační doba prodlužuje. Se stoupající koncentrací hliníku v rozsahu 0,005 až 0,05 % se zlepšuje vzhled povlaku. Povlak je lesklý s květy. Při vyšší koncentraci je nebezpečí vzniku oxidů na povrchu. Protože tvárnost povlaku se snižuje zmenšováním podílu slitinové fáze (Fe - Zn) v povlaku, ovlivňuje hliník příznivě jeho tvárnost až do koncentrace 0,3 % Al. Zinkový povlak s hliníkem v rozsahu 0,1 - 0,3% je náchylný na vznik „bílé rzi“, tj. nepřilnavého povlaku hydroxidu zinečnatého.

Se snižujícím se obsahem zinku stoupá obsah nečistot, zejména olova, ale klesá cena. Analýza zinku nikdy neuvádí údaje o obsahu ZnO přesto, že tento obsah je pro posouzení vhodnosti zinku poměrně důležitý. Přítomnost ZnO zabraňuje i za většího obsahu Pb klesání olova ke dnu zinkové lázně. Přísada olova způsobuje zmenšení tekutosti roztavené lázně. Zinkový povlak je pak křehký.

Další běžnou nežádoucí příměsí je kadmium. Ve velmi čistém zinku ho bývá max. 0,001 %. Obsah mědi a cínu v čistém zinku má být max. 0,001 %. Pokusy bylo zjištěno, že cín snižuje tekutost zinku. Nežádoucí příměsí je rovněž Fe. Čistý zinek obsahuje pouze cca 0,005 % Fe. Roztavený zinek v pracovní vaně se však obohacuje železem reakcí s ocelovou vanou a drátem, který navíc vnáší soli Fe z předchozích operací. Vysoký obsah Fe v zinku má nepříznivý vliv na plasticitu zinkového povlaku.

4.3.7. Stírání zinku

Při zinkování ocelového drátu v tavenině se s ohledem na úhel výstupu drátu z taveniny rozlišuje tzv. zinkování obvyklé a zinkování tlusté.

Při obvyklém žárovém zinkování ocelového drátu vystupuje drát z taveniny zinku šikmo, přičemž vrstva čistého zinku je téměř úplně mechanickým způsobem stírána z povrchu drátu. Zinkový povlak je složen z vrstvy železo - zinek a jeho předepsané nejmenší množství na povrchu drátu je v závislosti na průměru uvedeno v **tabulce 4.3**.

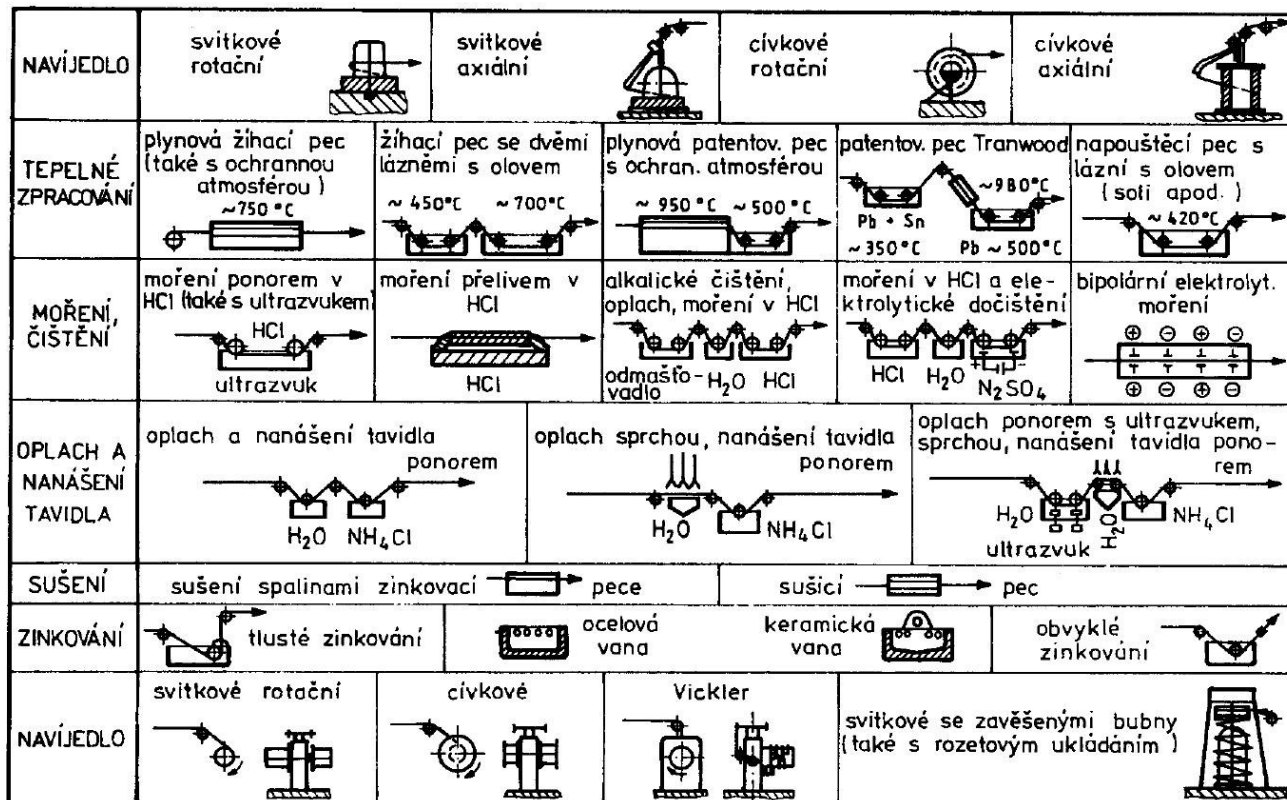
Při tlustém žárovém zinkování ocelového drátu vystupuje drát z taveniny zinku kolmo nahoru, takže vrstva čistého zinku na jeho povrchu ztuhne. Zinkový povlak je tvořen vrstvou železo-zinek a vrstvou čistého zinku. Předepsané nejmenší množství zinku na povrchu drátu je v závislosti na průměru drátu dokumentováno v **tabulce 4.3**.

Tabulka 4.3 Nejmenší předepsané množství zinku na ocelovém obvykle a tlustě pozinkovaném drátu a drátu po zinkování taženém podle CSN 42 6406

Jmenovitý průměr drátu [mm]		Nejmenší množství zinku [g.m ⁻²]			
		Druh zinkování			
		obvyklé		tlusté	s dodatečným
přes	do	v tavenině	galvanicky	v tavenině	tažením
0,20	0,63	10 až 25	-	-	20 až 40
0,63	1,40	30 až 50	-	100 až 160	50 až 80
1,40	4,00	50 až 100	45 až 90	180 až 260	80 až 135
4,00	6,30	120 až 160	-	275 až 290	160 až 180
6,30	10,00	160	-	-	-

4.3.8. Technologická zařízení

Uspořádání procesu průběžného žárového zinkování ocelového drátu je v zásadě stejné pro všechny druhy drátu. Liší se jen v již zmíněných způsobech výstupu drátu z taveniny a způsobem stírání. Proces žárového zinkování drátu v průběžné lince zahrnuje odvíjení, alternativně patentování, žihání nebo odmašťování, moření a nanášení tavidla, sušení, zinkování a navíjení. Podle jakosti oceli a účelu použití se pouze vypouští některé z uvedených operací. Na **obr. 4.9.** je uvedeno schéma alternativního řešení jednotlivých částí linek k žárovému zinkování ocelového drátu.



Obr. 4.9. Alternativy řešení jednotlivých částí linek k žárovému zinkování ocelového drátu

4.3.8.1. Zinkovací pece

Zinkovací pece jsou významnou součástí linek k žárovému zinkování drátu. Zinkovací pece jsou konstruovány s ocelovou nebo keramickou vanou, tedy pracovní nádrží na taveninu zinku. K vytápění ocelových i keramických van se nejčastěji používá plyn, případně topný olej nebo elektrická energie.

Velice progresivní způsob plynového ohřevu ocelové vany je způsob s nuceným oběhem atmosféry. Spalování plynu se děje ve zvláštní komoře. Spaliny jsou ventilátorem vháněny velkou rychlostí kolem vany. Vysoká rychlost proudění umožňuje předání tepla sáláním i konvekcí. Důležitou podmínkou ohřevu je omezení teploty spalin tak, aby na vnitřní stěně ocelové vany nebyla překročena teplota 470 °C.

Jedním z hlavních problémů žárového zinkování je životnost ocelových van, která je podle [10] ovlivněna zejména:

- materiálem vany,
- způsobem vytápění - rovnoměrností vytápění,
- poměrem hmotnosti zinku ve vaně a hmotnosti pozinkovaného drátu za časovou jednotku,
- poměrem vytápěné plochy k hladině zinku.

Zákony rozpustnosti ocelového drátu v roztaveném zinku se vztahují samozřejmě i na ocelovou vanu. Z toho vyplývá, že vana má být z nejčistšího železa s minimálním množstvím křemíku, fosforu a uhlíku. V zahraničí se pro ocelové vany používá techniky čisté železo ARMCO.

Přechod tepla stěnami vany na výšku musí být rozdělen tak, aby alespoň 75 % celkového přiváděného tepla prošlo horní polovinou vany. Důvodem je větší potřeba tepla ke krytí tepelných ztrát vyzařováním hladinou zinku. Tepelné ztráty vyzařováním hladinou zinku pro teplotu 450 °C:

- čistá hladina zinku $62,8 \text{ GJ.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$,
- hladina krytá popelem $33,5 \text{ až } 41,9 \text{ GJ.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$,
- hladina krytá izolačním víkem $11,9 \text{ GJ.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

Velice důležitým faktorem ovlivňujícím životnost van je poměr hmotnosti zinku k hmotnosti pozinkovaného drátu prošlého vanou se zinkem za hodinu. Všeobecně se udává, že hmotnost zinku v pánvi má být nejméně dvacetinásobek výroby pozinkovaného drátu za hodinu.

4.3.9. Bilance spotřeby zinku

Celková spotřeba zinku je při výrobě pozinkovaného ocelového drátu významnou nákladovou položku. Může být vyjádřena vztahem:

$$M_{Zn,c} = M_u + M_p + M_z \quad [\text{kg.t}^{-1}] \quad (10)$$

kde značí:

M_u - spotřeba zinku k zajištění náběru zinku na drátě podle ČSN,

M_p - spotřeba zinku v důsledku překročení předepsaného náběru zinku na drátě podle ČSN,

M_z - ztráty zinku.

Ztráty zinku při žárovém zinkování lze vyjádřit vztahem:

$$M_z = M_{tz} + M_{zp} + M_{zo} \quad [\text{kg.t}^{-1}] \quad (11)$$

kde značí:

M_{tz} - ztráty z tvorby tvrdého zinku,

M_{zp} - ztráty z tvorby zinkového popela,

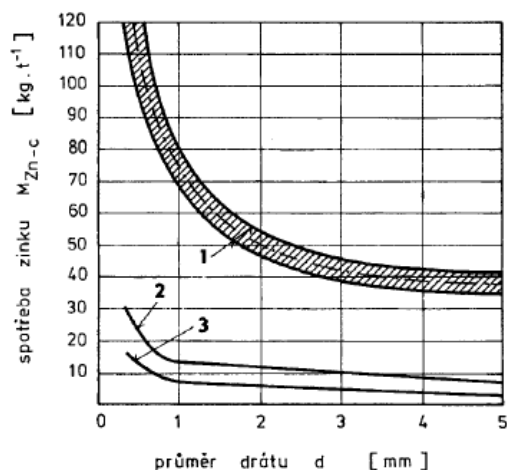
M_{zo} - ostatní ztráty.

Tvrdý zinek vzniká z vnesených železnatých solí, reakcí tekutého zinku s železem z povrchu drátu a reakcí železných stěn vany a armatury s taveninou zinku. Obsahuje asi 90 - 94 % čistého zinku, 8 - 5 % Fe a zbytek jsou nečistoty.

Zinkový popel vzniká oksylichováním hladiny zinku a kromě toho obsahuje spálený krycí materiál z hladiny zinku a zbytky tavidla. Zinkový popel obsahuje asi 70 - 75 % zinku.

Ostatní ztráty M_{zo} vznikají únikem zinku z vany, vystřikováním zinku a podobně. Tyto ztráty jsou relativně malé.

Spotřeba zinku při obvyklém žárovém zinkování ocelového drátu je uvedena na **obr. 4.10**.



Obr. 4.10. Spotřeba zinku při obvyklém zinkování ocelového drátu
1 - celková spotřeba,
2 - spotřeba zinkového popela,
3 - spotřeba tvrdého zinku.

4.4. Elektrolytické zinkování

Průběžné elektrolytické zinkování ocelového drátu využívá známých elektrochemických účinků stejnosměrného elektrického proudu ve vodných roztocích solí zinku. Elektrolytická linka k zinkování drátu sestává obvykle z odvíjejího zařízení, zařízení k tepelnému zpracování, z lázni pro povrchovou úpravu před zinkováním, elektrolytických zinkovacích lázní, sušicího zařízení a navíjedla. K elektrolytickému zinkování ocelového drátu se používají dva postupy:

Nejrozšířenější je způsob **Meaker**, který používá rozpustné zinkové anody a pracuje s lázní síranu zinečnatého s určitými přísadami a to hlavně síranu hlinitého a kyseliny borité o koncentraci vodíkových iontů odpovídající pH3. Dociluje se přitom 95 % proudové účinnosti na katodě při proudové hustotě na katodě asi do $100 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

Způsob **Taiton** používá nerozpustné anody složené z 99 % olova a 1 % stříbra. Zinek je součástí elektrolytické lázně síranu zinečnatého, získané přímo vyluhováním zinkových rud o obsahu 50 až 60 % zinku. Použité lázně mají vyšší kyselost, a proto mohou pracovat s vyššími proudovými hustotami až $250 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. To umožňuje při pokovování drátu dosáhnout i velmi tlustého povlaku zinku až $1000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ při relativně krátkých délkách elektrolytické lázně. Uvedená technologie však vyžaduje samostatnou louhárnu, do které se vrací z trati elektrolyt značné kyselosti ochuzený o zinek.

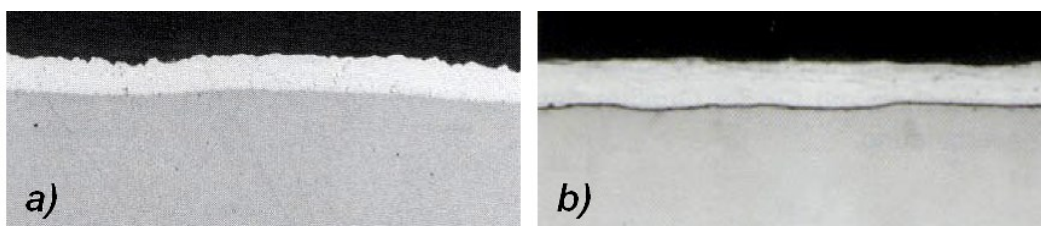
Každý z obou pochodů je závislý na druhu kovu, složení a teplotě elektrolytické lázně, kyselosti, proudové hustotě a každý má svou rychlost. Hrubozrnný povlak se bude tvořit, když počet krystalických center bude malý a krystalizační rychlost veliká. Jemnozrnný povlak naopak, když počet krystalizačních center bude veliký, ale krystalizační rychlost malá. Hrubozrnná krystalizace zinku vytváří drsný a mnohdy i pórovitý povlak, jemnozrnná krystalizace zinku hladký a kompaktní povrch.

Při elektrolytickém pozinkování se dosahuje velmi čisté a tudíž tvárné (houževnaté) Zn vrstvy, která odolává i značným přetvořením (viz **obr. 4.11.** srovnání elektrolytický a žárově vzniklého Zn povlaku). Použití elektrolytický pozinkovaných materiálů souvisí s jejich odolností proti korozi. Na základě elektrochemických zákonitostí dvojice železo-zinek (efekt obětované anody) nabízí povlak výbornou korozní ochranu, dokonce i když je poškozen (např. poškrábání).

Při zpracování ocelí s povlaky, nanášenými elektrolytickým zinkováním se Zn povlak vyznačuje velmi dobrou tvařitelností a je proto vhodný k hlubokému tažení. Morfologie povrchu plechu u elektrolytický zpracovaných materiálů není tak výrazná z toho důvodu, že zinková vrstva kopíruje morfologii základního materiálu, který je již po finálním hlazení. Na základě nepříznivých tribologických vlastností (v porovnání s povlaky nanášenými ponořováním do lázně) je vhodná jistá chemická úprava tohoto povlaku a to zejména u obzvláště náročných výlisků.

Výhody elektrolytického zinkování lze shrnout do tří základních bodů:

- proces neovlivňuje původní mechanické vlastnosti materiálu, zejména jeho hlubokotažnost,
- proces umožňuje přípravu velmi tenkých zinkovaných povlaků,
- proces umožňuje výrobu diferencovaných a jednostranných povlaků



Obr. 4.11. Srovnání **a)** elektrolytický a **b)** žárově pozinkovaného povrchu, podélný řez, zvětšeno 1 000x

4.5. Poměďování

Měď je načervenalý kov o hustotě $8,95 \text{ g.cm}^{-3}$ a bodu tání $1084 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Má po stříbře nejlepší elektrickou i tepelnou vodivost, je nemagnetická. Podle elektrochemické řady napětí je v porovnání s železem ušlechtlejší a při malých tloušťkách zabezpečuje nepatrnou ochranu ocelového drátu před rezivěním.

Poměďování drátů se provádí jako jedna z operací povrchové úpravy drátů po patentování před tažením. Kovový povlak mědi snižuje tření mezi drátem a průvlakem, usnadňuje proces tažení a zajišťuje hladký a čistý povrch taženého drátu. Poměďování se také používá jako konečná technologická operace za účelem získání lesklého a čistého povrchu drátů se silnější vrstvou mědi zejména při výrobě drátů pro matracové pružiny a při výrobě svařovacích drátů pro automatické svařování v CO_2 nebo pod tavidlem. Poměďování se provádí u velkých a středních průměrů drátu do 1,6 mm; dráty o malých průměrech se obvykle fosfátují.

Kvalitně poměděný povrch ocelového drátu konverzním způsobem musí obsahovat (nezávisle na průměru drátu) min. cca 2 g Cu na čtvereční metr (to odpovídá tloušťce Cu vrstvy 0,22 mm).

Tabulka 4.4 ukazuje vypočtené ukazatele konverzního mědění pro náběr 2 gm^{-2} Cu při průběžném procesu.

Tabulka 4.4 Vypočtené ukazatele konverzního mědění pro náběr 2 g.m^{-2} Cu při průběžném procesu.

φ drátu	Povrch drátu	Potřebné množství Cu	Spotřeba CuSO ₄ ·5H ₂ O při jejím využití na.		Objem mědicí lázně (l)					
					150		200		250	
					počáteční obsah CuSO ₄ ·5H ₂ O (g ^l)*					
					150	175	150	175	150	175
mm	m ² kg ⁻¹	gt ⁻¹	80 %	90 %	poměděné množství drátu (kg) bez ztráty kvality					
1,0	0,510	1 019	5,0	4,4	1 874	2 811	2 499	3 748	3 123	4 685
1,5	0,340	679	3,3	3,0	2 812	4 218	3 750	5 624	4 687	7 031
2,0	0,255	510	2,5	2,2	3 744	5 616	4 992	7 488	6 240	9 360
2,5	0,204	408	2,0	1,8	4 680	7 020	6 240	9 360	7 800	11 700
3,0	0,170	340	1,7	1,5	5 616	8 424	7 488	11 232	9 360	14 040
3,5	0,145	291	1,4	1,3	6 562	9 843	8 749	13 124	10 936	16 405
4,0	0,128	255	1,3	1,1	7 488	11 232	9 984	14 976	12 480	18 721

4.5.1. Zásady pro volbu parametrů zařízení pro poměďování

Zásady pro volbu parametrů zařízení pro poměďování lze shrnout takto:

- Optimální náběr Cu je téměř nezávislý na průměru drátu.
- Předchozí tah před průběžným měděním musí být mokrý.
- Poměděný drát se dotahuje posledním tahem s malým úběrem (po oplachu za lázně a ponoru do emulze).
- Drátotah má mít relativně nižší případně regulovatelnou tažnou rychlost.
- Mědicí zařízení, by mělo umožnit dostatečnou dobu ponoru drátu v lázni (což je současně dáno rychlostí určenou drátotahem) aspoň 5 sekund. K tomu může být vana vybavena vratnými kladkami. Je výhodné, lze-li počet ponořených délek měnit.

4.5.2. Zásady pro volbu koncentrace složek mědicí lázně a pro provoz mědění

1. Dostatečný náběr Cu na drátě a jeho stabilita v čase se zajišťuje obsahem skalice modré. Pro průběžný proces (krátké časy expozice) je nutná vysoká koncentrace skalice.

2. Konverzním měděním nelze vyloučit měděné povlaky, které by měly libovolně silnou tloušťku, nad kritickou hranicí – blízko cca 3 gm^{-2} se měď odlupuje.
3. Nadměrnou intenzitu vylučování Cu můžeme regulovat:
 - zředěním lázně vodou (nehrozí ztráta mědicí schopnosti, ale dojde ke snížení koncentrace Cu).
 - okyselením lázně (relativně malé množství kyseliny, zvýší se také přilnavost vrstvy, ale nebezpečí ztráty mědicí schopnosti lázně).
 - kombinací obou předchozích způsobů.
 - dvoustupňovým měděním (1. sekce malá koncentrace Cu, vyšší kyselost → slabý přilnavý povlak; 2. sekce vyšší koncentrace Cu, nižší kyselost → povlak podstatně zesílí).
4. Uvedené zásady platí pro nově nasazené lázně a zhruba také pro lázně částečně využitě. Jestliže se vyloučením Cu na drátě z roztoku ztratí jistá část obsahu Cu^{2+} , je třeba jej doplnit přidáním koncentrovaného roztoku CuSO_4 . Zároveň s úbytkem každého $1 \text{ gl}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ se v roztoku objeví $0,88 \text{ gl}^{-1} \text{ Fe}^{++}$ soli jako znečišťující složka. Hranice nejvyššího obsahu Fe^{++} při dlouhodobém využívání lázně se musí určit opět pouze empiricky s ohledem k dané době ponoru drátu v lázni a na skutečném náběru Cu.
5. Obsah volné kyseliny v mědicí lázni se při měděním ztrácí poměrně pomalu ($\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{++} \text{ sůl}$).
6. Při vysokém obsahu Fe^{++} v roztoku po provedení několikerého zesílení koncentrace CuSO_4 je nutno lázeň využít (zde by se uplatnila možnost snížení rychlosti drátotahu) a potom likvidovat. Před likvidací odpadní mědicí lázně u odborné firmy by se měl zbytek Cu^{2+} z roztoku shromážděného ve zvláštní nádrži nejprve úplně vyloučit delším ponořením odpadního drátu (až klesne obsah Cu^{2+} na nulu). Záleží na rozdílu v cenách likvidace roztoku s obsahem a bez obsahu Cu^{2+} (lze předpokládat dražší likvidaci měďnatých roztoků).
7. Možnosti kontroly drátů konverzně poměděných s jedním tahem po mědění. Zákazníci obvykle kromě vizuálního hodnocení poměděného drátu nepožadují hodnoty náběru mědi. Pokud by zkoušení tohoto parametru bylo nutné, provádí se dvojím vážením vzorku drátu před odstraněním a po odstranění povlaku. Mechanické vlastnosti jsou obvykle požadovány a dodržovány v souladu s normami.

4.5.3. Řízení procesu mědění

Na základě předchozích informací lze provoz mědění řídit tzv. „na oko“. Technicky správnějším způsobem, je znalost koncentrací limitujících složek v lázni a doplňování složek a výměna celé lázně na základě znalosti koncentrací příslušných iontů. V lázni je nutné sledovat tyto složky:

- koncentrace mědi (Cu^{2+}) – nesmí poklesnout pod 25 gl^{-1}
- koncentrace železa (Fe^{++}) – nesmí překročit 40 gl^{-1}
- pH – musí být stále < 1
- dále je doporučeno sledovat koncentrace SO_4^{2-}

Existují dva způsoby jak řídit proces mědění:

a) Analytický postup

Tento postup vychází z předpokladu, že z lázni budou pravidelně odebírány vzorky. Tyto vzorky budou servisní laboratoří analyzovány pravidelně na obsah Fe, Cu, případně SO_4 . Na základě těchto

výsledků bude do lázně doplňována měď, případně po překročení koncentrace Fe, SO₄ rozhodne technolog o výměně lázni.

b) Analyticko-empirický postup

Pokud je znám průměrný dosahovaný náběr mědi na daném zařízení je možno vypočítat kolik skalice modré je zapotřebí na poměření 1 tuny drátu daného průměru a na základě tohoto výpočtu je možno odhadnout spotřebu CuSO₄·5H₂O a toto množství pravidelně doplňovat.

Pro ověření této závislosti je vhodné cca měsíční sledování (viz. bod a). Pokud pozorování potvrdí předchozí výpočty je možno se jimi dále řídit a kontrolu lázni provádět jen 1x až 2x za týden. V případě velkých odlišností mezi výpočtem a analyticky zjištěnou skutečností, je třeba dlouhodobě sledovat a vyhodnocovat náběry mědi v závislosti na průměru drátu a na všech technologických faktorech.

4.6. Hliníkování

Hliník je kov o hustotě 2,7 g.cm⁻³, měkne při teplotě 600 °C, bod tání je 658 °C. Podle elektrochemické řady napětí je v porovnání s Fe méně ušlechtilý. Hliníkový povlak ve srovnání s povlakem zinkovým na oceli má při stejné tloušťce povlaku v přímořské, městské a průmyslové atmosféře 2,5 až 3 krát větší trvanlivost. Také slitiny hliníku vykazují vysokou odolnost proti korozi.

Hliníkový povlak má v průmyslové atmosféře ve srovnání se zinkovým až 3x větší životnost.

Hliníkování se nejčastěji provádí v tavenině (teplota tání Al = 658 °C) v těchto technologických krocích: odvíjení, odmašťování, moření, nanášení tavidla, hliníkování, chlazení, navijení.

Provádí se v tavenině Al 99,5 při teplotách okolo 700 °C s použitím fluoritových tavidel, při těchto teplotách již může docházet k rekrystalizaci oceli, proto je žárové zinkování vhodné při pokovování drátu, který je žádán v měkkém provedení (pletivo, síť, ostatný drát, atd.). Vznik nežádoucí intermetalické fáze FeAl₃ lze omezit legováním Si.

Slitinové povlaky Zn - Al jsou velice odolné proti korozi, a tak se jako alternativa k povlakům zinku prosazují ve výrobní praxi, (**tabulka 4.5**).

Tabulka 4.5 Vlastnosti slitinových povlaků Zn-Al na ocelovém drátu

Povlak (výrobní proces)	Chemické složení	Měrná hmotnost	Teplota tavení	Korozní odolnost v atmosféře	Tažitelnost, plošný úběr	Přilnavost	Tvrdost povlaku
	[%]	[g.cm ⁻³]	[°C]		[%]		[HV]
Zinek	Zn 99,977 Pb 0,015 Fe 0,007 Cd 0,001	7,13	419	1	dobrá, do 85	dobrá, s růstem tloušťky zinku se zhoršuje	vrstva Zn 35 vrstva Fe/Zn 93
Galvalume	Zn 43,5 Al 55,0 Si 1,5	3,69	560	3 krát větší než zinek		dobrá, odpovídá vlastnostem Zn a Al	
Trigalva (výrobní proces)	Zn 84,5 Al 15,0 Sn 0,5	5,72	450	4 - 6 krát větší než zinek	výborná, 90	výborná	
Galfan	Zn 95,0 Al 5,0 Ce stopy Le stopy	6,59	382	více než 2 krát větší než zinek	výborná, 90	výborná	vrstva Zn/Al 56 vrstva Fe/Zn/Al neměřitelná

4.7. Cínování

Cín je měkký sřibrolesklý kov o hustotě $7,28 \text{ g.cm}^{-3}$ a bodu tání $231,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Podle elektrochemické řady napětí je v porovnání s Fe ušlechtlejší. Cín má významnou úlohu při ochraně jiných kovů proti korozi. Schopnost tvořit odolné filmy oxidů SnO a SnO_2 způsobuje, že cín je velmi stálý v atmosféře a ve vodě. S ohledem na nízké mechanické vlastnosti cínu a jeho vysokou cenu se však cín uplatňuje především ve formě povlaků na jiných kovech, především na železe, litině a mědi.

Cínování drátů je na rozdíl od cínování plechů poměrně málo rozšířené. Cínování se používá zejména pro jeho netoxické vlastnosti v potravinářském průmyslu (sítě a filtry), a pro jeho dobrou pájitelnost v elektrotechnice (bandáž elektrických strojů). Pro jeho tažnost a kluznost při speciálních aplikacích.

Cínování se provádí:

1. Žárově, ponorem do roztaveného cínu
2. Elektrolyticky

4.7.1. Žárové cínování

Pravděpodobně nejstarší technologii přípravy cínového povlaku na železe bylo tzv. „žárové cínování“ ponorem železného předmětu do lázně roztaveného cínu (hot dip tinning), či potírání železného předmětu, ohřátého nad teplotu bodu tání cínu, prachovým cínem (wipe tinning), kdy je třeba cínový povlak vytvořit pouze jednostranně.

Důležitou součástí techniky žárového cínování je důkladné očištění povrchu cínovaného železa či oceli, především řádné odmaštění a odstranění všech eventuelních zbytků korozních produktů.

Žárové pocínování provádí tak, že ocelové plechy vstupují do lázně roztaveného cínu (teploty $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $245^{\circ}\text{až } 310 \text{ }^{\circ}\text{C}$) skrz vrstvu tavidla (tavenina ZnCl_2 , NaCl a NH_4Cl) a vynořují se přes vrstvu palmového oleje a procházejí mezi válci, které vymezují tloušťku povlaku v rozmezí $0,0015 - 0,0025 \text{ mm}$. Mezi ocelovým podkladem a cínovým povlakem se tvoří vrstvička intermetalické fáze, která byla rentgenograficky identifikována jako FeSn_2 (viz. diagram Fe-Sn, **obr. 4.12.**).

Korozní odolnost zajistí pouze vrstva čistého cínu s kvalitou povlaku $30 \text{ až } 40 \text{ g.m}^{-2}$.

4.7.2. Elektrolytické cínování

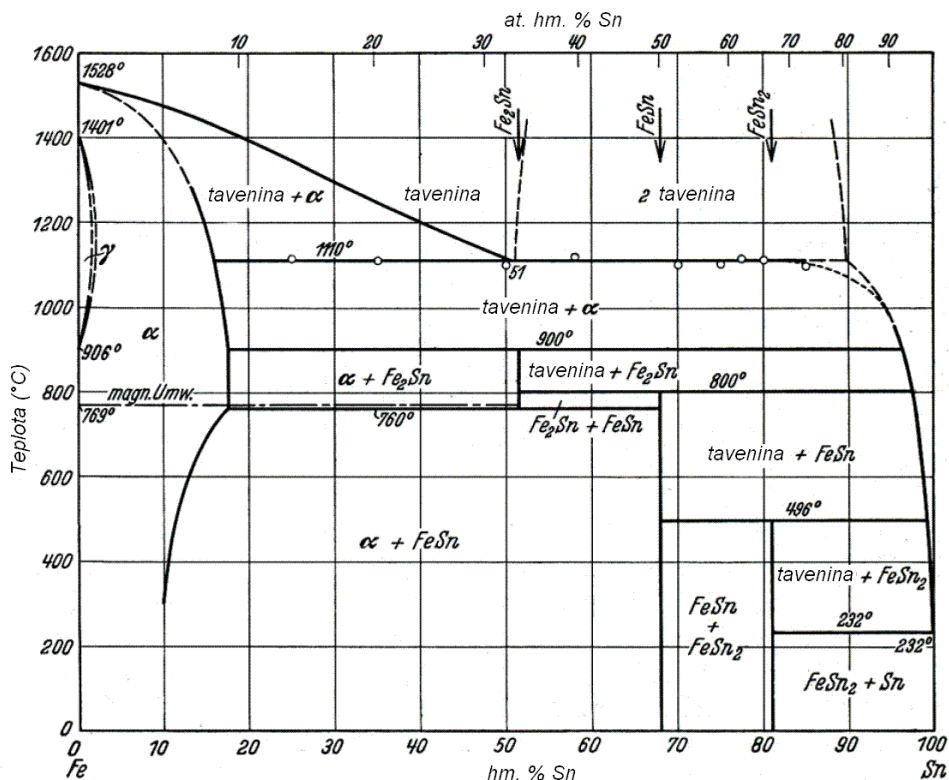
K průběžnému elektrolytickému cínování drátu jsou používány kyselé nebo alkalické elektrolytické lázně. Povrch vyloučeného povlaku je matný. Hmotnost povlaku se pohybuje v rozsahu od 10 do 15 g.m^{-2} .

K vylučování cínu ze zásadité lázně je používán roztok ciničitanu sodného ve vodě s přídavkem hydroxidu sodného ke zlepšení vodivosti a snížení koroze anod. Z kyselých lázní je aplikován roztok fluoroboritanu ciničnatého a kyseliny borité. Z kyselých lázní je vylučován dvojmocný cín.

4.7.3. Pasivace cínových povlaků

Na cínu se za nízkých teplot tvoří vrstva SnO , za vyšších teplot povlak SnO_2 . Při normálních teplotách je přírůstek této vrstvy cca 2 Å ($0,2 \text{ nm}$) za týden a 5 Å za rok. Při teplotě 200°C je to ale již 20 Å a povlak má zlatou barvu. Táto tzv. přirozená pasivace se používá při ochraně proti tvorbě tzv. černých skvrn, které jsou důsledkem mapování cínu reakcí se sírou, obsaženou v potravinách. Přirozená pasivace není stejnoměrná, výsledný povlak pak nemá stejnoměrnou barvu. Tento problém řeší tzv.

chemická pasivace. jedná se o ponor do roztoku (např, fosforečnan sodný 9g/l, dvojchroman sodný 3 g/l, louh sodný 20 g/l smáčedlo 3 g/l) o teplotě 85°C na cca 30 s. Následuje oplach a sušení



Obr. 4.12. Binární diagram Fe-Sn

4.8. Chromování

Dekorativní chromování je jeden z nejefektivnějších galvanických procesů jak po stránce vzhledové, tak po stránce fyzikálních vlastností. Chromované povlaky jsou vysoce odolné proti atmosferické korozi za normální i zvýšené teploty a velmi tvrdé a odolné proti mechanickému opotřebení. Mají také nízký koeficient tření. Lesklé chromové povlaky vykazují vysokou zobrazivost světla a výsledkem je vysoký dosažený lesk pokoveného zboží.

4.9. Studium kovové vrstvy

Měření tloušťky vrstev a povlaků se provádí v řezu na metalografickém výbrusu nebo vybroušením jamky do povrchu (metoda Calotest). Pokud by studovaná vrstva byla příliš tenká, byla by na kolmém řezu obtížně pozorovatelná, zvláště v případě pozorování světelným mikroskopem. Proto se připravují řezy zkosené pod určitým úhlem, na kterých se vrstva jeví tlustší. Tloušťku vrstvy nebo povlaku na šikmém řezu pak lze přepočítat na skutečnou při znalosti úhlu zkosení.

Ke studiu mikrostruktury vrstev a povlaků se používá světelná a rastrovací nebo transmisní elektronová mikroskopie. Světelná mikroskopie využívá ke zobrazování viditelné světlo a má tudíž poměrně nízkou rozlišovací schopnost. Její použitelnost pro pozorování vrstev a povlaků je tedy značně omezená. Lepší rozlišovací schopností disponují rastrovací elektronové mikroskopy. Tyto přístroje ke zobrazování používají elektronový svazek generovaný působením vysokého napětí (obvykle 5 – 30 kV) na žhavené wolframové vlákno nebo tzv. autoemisní trysku – krystaly schopné snadno uvolňovat

elektrony. Pro svůj provoz tyto přístroje vyžadují vakuum. K fokusaci elektronového svazku se používají tzv. elektrostatické nebo elektromagnetické čočky (cívky). Touto soustavou je paprsek elektronů vychylován a postupně přejíždí povrch vzorku. Ozářená oblast vzorku poté vyzařuje tzv. sekundární a odražené elektrony. Sekundární elektrony (SE) poskytují informaci o reliéfu povrchu, podobně jako ve světelném mikroskopu, zatímco odražené elektrony (BSE) vypovídají o chemickém složení materiálu a poskytují tzv. materiálový kontrast. Detekovaný signál z jednotlivých bodů je digitálně zpracován a zobrazen na televizní obrazovce nebo počítači. Při interakci elektronů s atomy v blízkosti povrchu vzorku dochází rovněž k vyzaření charakteristického rentgenového záření. Toto záření poskytuje informaci o chemickém složení pozorované oblasti. Pro analýzu charakteristického RTG záření se používají EDS (energově disperzní) a WDS (vlnově disperzní spektrometry). Běžné rastrovací elektronové mikroskopy bývají vybaveny EDS analyzátozem chemického složení. S pomocí těchto zařízení je možné provádět chemickou mikroanalýzu.



Otázky ke kapitole 4

1. *Co je to koroze?*
2. *Jak lze ocelové výrobky chránit proti korozi?*
3. *Jak se hodnotí agresivita atmosféry?*
4. *Jaký je rozdíl v mechanismu ochrany proti korozi mědi a hliníku?*
5. *Vysvětlete princip žárového zinkování. Při jakých teplotách se provádí?*
6. *Jak se připravuje vstupní surovina pře pokovováním?*
7. *Jak probíhá reakce mezi železem a zinkem?*
8. *Charakterizujte jednotlivé fáze zinkového povlaku? Jaký je z pohledu fází rozdíl mezi nízkoteplotním a vysokoteplotním zinkováním?*
9. *Jaký vliv má křemík na strukturu zinkového povlaku?*
10. *Jaké nečistoty se běžně vyskytují v zinkovací lázni a jaký je jejich vliv?*
11. *Jaký je rozdíl mezi tlustým a obvyklým zinkováním?*
12. *Navrhněte od a do z vlastní linku na pozinkování drátu. Zaměřte se na co největší ekonomičnost procesu, při co nejvyšší kvalitě zinkového povlaku.*
13. *Jak vypočtete kolik budete potřebovat zinku na pokovení předem stanoveného množství drátu?*
14. *Jaký je základní rozdíl mezi dvěma běžně používanými technologiemi elektrolytického zinkování?*
15. *Jaký je rozdíl mezi elektrolytickým a žárově vzniklým povlakem Zn?*
16. *Vysvětlete princip konverzního mědění.*
17. *Jak se vypočte množství mědi, které potřebujete k pokovení daného množství drátu?*
18. *Jak lze řídit množství vylučované mědi?*
19. *Jak se provádí žárové hliníkování? Srovnajte korozní odolnost Zn povlaku a ZnAl povlaků?*
20. *Kdy se používá cínování?*
21. *Co je to pasivace kovů? (vysvětlete na příkladu pasivace Sn).*
22. *Jaké jsou současné možnosti hodnocení kvality kovové vrstvy?*

1.	ODOKUJENÍ A POVRCHOVÁ ÚPRAVA PŘED TVÁŘENÍM ZA STUDENA	2
1.1.	Koroze.....	2
1.2.	Tvorba okují a rzi.....	2
1.3.	Odokujování.....	6
1.3.1.	Chemické odokujování - moření.....	6
1.3.1.1.	Teorie moření.....	6
1.3.1.2.	Vývin vodíku a jeho vliv.....	8
1.3.1.3.	Odstraňování vodíku z materiálu	8
1.3.1.4.	Moření v kyselině sírové.....	9
1.3.1.5.	Moření v kyselině chlorovodíkové	10
1.3.1.6.	Srovnání výhod a nevýhod moření v HCl a H ₂ SO ₄	11
1.3.2.	Povrchová úprava ocelového drátu po moření.....	11
1.3.2.1.	Vodní oplach.....	11
1.3.2.2.	Nosič maziva.....	12
1.3.2.3.	Sušení.....	13
1.3.3.	Technologická zařízení k moření a povrchové úpravě	13
1.3.4.	Likvidace mořirenských odpadů.....	15
1.3.4.1.	Neutralizace odpadních vod.....	15
1.3.4.2.	Regenerace.....	15
1.3.5.	Mechanické odokujování	16
1.3.5.1.	Odokujování ohýbáním.....	16
1.3.5.2.	Odokujování tryskáním.....	19
2.	TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ	22
2.1.	Základy tepelného zpracování	22
2.1.1.	Čisté železo	23
2.1.2.	Uhlík v železe	23
2.1.3.	Charakteristika oceli	24
2.1.4.	Rovnovážný diagram slitin Fe – Fe ₃ C	24
2.2.	Struktura ocelí při rychlém ochlazování	27
2.2.1.	Martenzitická přeměna.....	27
2.2.2.	Bainitická přeměna	29
2.2.2.1	Bainit vzniklý izotermicky.....	30
2.2.2.2	Spojitě ochlazovaný bainit.....	32
2.3.	Transformační diagramy	34
2.3.1.	Izotermické transformační diagramy	34
2.3.2.	Anizotermické transformační diagramy	36
2.3.3.	Transformační diagramy – vliv chemického složení	36
2.3.4.	Program pro simulaci tepelného zpracování ocelí TTSteel 2.1	39
2.4.	Žihání	41
2.4.1.	Žihání bez překrystalizace	43
2.4.1.1	Žihání ke stabilizaci rozměrů.....	43
2.4.1.2	Umělé stárnutí ocelí	43
2.4.1.3	Žihání ke snížení pnutí.....	43
2.4.1.4	Rekrystalizační žihání	44
2.4.1.5	Žihání na měkko	45
2.4.1.6	Žihání ve vakuu a ochranné atmosféře	46
2.4.2.	Žihání s překrystalizací	47
2.4.2.1.	Žihání homogenizační (difúzní).....	47
2.4.2.2.	Normalizační žihání	47
2.4.2.3.	Žihání pro zhrubnutí zrna.....	48
2.5.	Popouštění.....	48

2.5.1.	Přeměny při popouštění	48
2.5.2.	Rozdělení popouštění	49
2.5.3.	Popouštěcí křehkost	50
2.6.	Základní rozdělení žíhacích pecí	50
3.	PATENTOVÁNÍ	53
3.1.	Úvod	53
3.2.	Austenitizační ohřev	53
3.3.	Rozpad austenitu	56
3.3.1.	Vliv obsahu C na polohu perlitického nosu	56
3.3.2.	Vliv velikosti γ zrna	57
3.3.3.	Kinetika fázové přeměny a její důsledky	57
3.3.4.	Vliv legujících prvků	57
3.3.5.	Mikrostrukturní faktory perlitu	58
3.3.5.1.	Mezilamelární vzdálenost	58
3.3.5.2.	Velikost austenitického zrna	59
3.3.6.	Činitelé mající vliv na proces patentování	60
3.4.	Rozdělení zařízení k patentování	60
4.	POKOVOVÁNÍ OCELI	64
4.1.	Přehled úprav ocelového drátu pokovováním	64
4.2.	Koroze ocelového drátu	65
4.3.	Žárové zinkování ocelového drátu	66
4.3.1.	Úvod	66
4.3.2.	Průběh reakce mezi železem a zinkem	67
4.3.3.	Struktura zinkových povlaků	69
4.3.4.	Vliv chemického složení základního materiálu	70
4.3.5.	Vliv teploty zinkování na korozní odolnost povlaků	71
4.3.6.	Vliv chemického složení lázně	72
4.3.7.	Stírání zinku	72
4.3.8.	Technologická zařízení	73
4.3.8.1.	Zinkovací pece	73
4.3.9.	Bilance spotřeby zinku	74
4.4.	Elektrolytické zinkování	75
4.5.	Poměďování	76
4.5.1.	Zásady pro volbu parametrů zařízení pro poměďování	76
4.5.2.	Zásady pro volbu koncentrace složek mědicí lázně a pro provoz mědění	76
4.5.3.	Řízení procesu mědění	77
4.6.	Hliníkování	78
4.7.	Cínování	79
4.7.1.	Žárové cínování	79
4.7.2.	Elektrolytické cínování	79
4.7.3.	Pasivace cínových povlaků	79
4.8.	Chromování	80
4.9.	Studium kovové vrstvy	80