

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
F A K U L T A S T R O J N Í
K A T E D R A M A T E R I Á L U

DISERTAČNÍ PRÁCE

2004

Adam Hotař

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
F A K U L T A S T O J N Í
K A T E D R A M A T E R I Á L U

O B O R 2 3 - 0 7 - 0 8
STROJÍRENSKÁ TECHNOLOGIE
ZAMĚŘENÍ : MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ

KOROZNÍ ODOLNOST
ALUMINIDU ŽELEZA $\text{Fe}_{28}\text{Al}_3\text{Cr}_{0,02}\text{Ce}$
VE SKLOVINĚ

ŠKOLITEL : prof. RNDr. Petr Kratochvíl, DrSc.

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146073553

ROZSAH PRÁCE

POČET STRAN..... 94

POČET TABULEK.... 23

POČET OBRÁZKŮ... 63

U393 S

KMT
94A.

ANOTACE

Předmětem disertační práce je stanovení korozní odolnosti aluminidu železa $\text{Fe}_{28}\text{Al}_{13}\text{Cr}_{0,02}\text{Ce}$ ve sklovině a také příprava termomechanického zpracování této slitiny na výrobu konstrukčních prvků pro sklářský průmysl.

Korozní odolnost aluminidu železa byla sledována při různých korozních podmínkách (při různé teplotě, času a v různé sklovině) a byla porovnávána s dosud užívanými materiály ve sklářství (oceli ČSN 417 255, ČSN 417 153, niklová slitina Nimonic 80 A). Korozní testy byly provedeny při teplotách 1100 – 1350°C a době vystavení 1 – 96 hod. Aluminid železa a srovnávací materiály byly namáčeny do čiré obalové skloviny, olovnatého křišťálu, ambru a opálu. Hodnocení a kvantifikace korozní odolnosti slitin (aluminidu železa i srovnávacích materiálů) byly provedeny metodou vážení korozních úbytků, měření chemického složení skel a slitin. Poprvé byla pro stanovení korozní odolnosti použita fraktálová geometrie. Kombinací těchto metod bylo dosaženo objektivního vyhodnocení korozní odolnosti aluminidu železa a srovnávacích materiálů. Aluminid železa vykazuje výrazně lepší korozní odolnost v čiré obalové sklovině a podobnou ve sklovině ambr v porovnání s ocelí ČSN 417 255. Naopak korozní odolnost aluminidu železa je horší ve sklovině opál oproti této oceli.

Část disertační práce se také zabývá tvařitelností aluminidu železa v závislosti na teplotě a případného využití zápustkového kování na výrobu konstrukčních prvků pro sklářství. Tvařitelnost byla hodnocena pēchovací zkouškou. Vzorky aluminidu železa byly srovnávány s ocelí ČSN 412 060. Vzorky obou materiálů (stejně rozměry) byly pēchovány v teplotním intervalu od 800 do 1300°C stejnou rázovou prací bucharu.

Klíčová slova: Aluminid železa, korozní odolnost, sklovina, tvařitelnost

Key words: Iron aluminide, corrosion resistance, molten glass, formability

PODĚKOVÁNÍ

Na úvod své disertační práce bych rád poděkoval svému školiteli **prof. RNDr. Petru Kratochvílovi, DrSc.** za cenné rady, připomínky, odbornou pomoc a vedení během celého doktorandského studia. Dále bych chtěl poděkovat **Ing. Rolandu Kirschovi, CSc.** za odborné rady a připomínky z oblasti kovů ve sklářství. Současně bych chtěl poděkovat celému kolektivu katedry materiálu za veškerou pomoc, kterou mi vždy velmi ochotně poskytli. Děkuji Ing. Vlastimilovi Hotařovi za zpracování dat pomocí Obvodové metody a za odborné rady v oblasti fraktálové geometrie. Rád bych také poděkoval Ing. Gretě Novákové a Zdence Hubáčkové z VÚSU a.s., Teplice za provedení korozních testů a za diskusi výsledků. Dále RNDr. Tomáši Červinkovi a Ing. Dagmar Šmídové ze Sklářského ústavu Hradec Králové s.r.o. za provedení chemické analýzy EDX. Nakonec bych chtěl poděkovat Grantové agentuře České republiky za financování výzkumu, který je součástí projektu č. 106/02/0687.

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou (*bakalářskou, doktorskou*) práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo) a § 35 (o nevýdělečném užití díla k vnitřní potřebě školy).

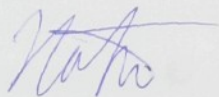
Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé práce a prohlašuji, že **souhlasím** s případným užitím mé práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové (*bakalářské, doktorské*) práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Datum 13. 10. 2004

HOTAR ADAM

Podpis



PUBLIKAČNÍ ČINNOST

- Hotař A., Kratochvíl P.: The mechanical properties and microstructure of hot rolled sheets of the Fe₂₈Al₄Cr alloy, Sborník přednášek Mezinárodní konference Materiálové inženýrství, Liberec 2001, s. 39
- Hotař A.: Vlastnosti a struktura plechů ze slitiny Fe₃Al po válcování za tepla, Sborník mezinárodní konference JUNIORMAT, Brno 2001
- Kratochvíl P., Hotař A.: Vlastnosti a struktura plechů z aluminidu Fe₂₈Al₄Cr po válcování za horka, Kovové materiály, 45-52, 2002/1
- Hotař, A. - Kirsch, R. – Kratochvíl, P.: Možnosti využití aluminidu železa Fe₂₈Al₄Cr_{0,02}Ce ve sklářském průmyslu, Sklář a keramik, 125 – 128, 2002/6
- Hotař, A.: The corrosion resistance of the Fe₂₈Al₃Cr_{0.02}Ce (at.%) iron aluminide against molten glass, předneseno na mezinárodní konference Junior euromat, 2002 Lausanne
- Hotař, A.: The corrosion resistance of the Fe₁₆Al₃Cr_{0.06}Ce (wt.%) iron aluminide against molten glass, poster na mezinárodní konferenci Material engineering 3, Hraběčice 2002
- Hotař, A. - Kirsch, R. – Kratochvíl, P.: Korozní odolnost aluminidu železa Fe₁₆Al₃Cr_{0,06}Ce(hm%) ve sklovině, Sklář a keramik, 113 – 117, 2003/6
- Hotař, V. – Novotný, F. – Hotař, A.: Vyhodnocování výrobních dat užitím fraktálových a statistických analýz, Sklář a keramik, 148 - 154 2003/7-8
- Hotař, V. – Novotný, F. – Hotař, A.: Popis strukturovaných dat pomocí statistických nástrojů a fraktálové geometrie, Sborník přednášek XI. mezinárodní konference Sklářské stroje, 153 – 160, 2003 Liberec

ANOTACE

Předmětem disertační práce je stanovení korozní odolnosti aluminidu železa $\text{Fe}_{28}\text{Al}_{13}\text{Cr}_{0,02}\text{Ce}$ ve sklovině a také příprava termomechanického zpracování této slitiny na výrobu konstrukčních prvků pro sklářský průmysl.

Korozní odolnost aluminidu železa byla sledována při různých korozních podmínkách (při různé teplotě, času a v různé sklovině) a byla porovnávána s dosud užívanými materiály ve sklářství (oceli ČSN 417 255, ČSN 417 153, niklová slitina Nimonic 80 A). Korozní testy byly provedeny při teplotách 1100 – 1350°C a době vystavení 1 – 96 hod. Aluminid železa a srovnávací materiály byly namáčeny do čiré obalové skloviny, olovnatého křišťálu, ambru a opálu. Hodnocení a kvantifikace korozní odolnosti slitin (aluminidu železa i srovnávacích materiálů) byly provedeny metodou vážení korozních úbytků, měření chemického složení skel a slitin. Poprvé byla pro stanovení korozní odolnosti použita fraktálová geometrie. Kombinací těchto metod bylo dosaženo objektivního vyhodnocení korozní odolnosti aluminidu železa a srovnávacích materiálů. Aluminid železa vykazuje výrazně lepší korozní odolnost v čiré obalové sklovině a podobnou ve sklovině ambr v porovnání s ocelí ČSN 417 255. Naopak korozní odolnost aluminidu železa je horší ve sklovině opál oproti této oceli.

Část disertační práce se také zabývá tvařitelností aluminidu železa v závislosti na teplotě a případného využití zápusťkového kování na výrobu konstrukčních prvků pro sklářství. Tvařitelnost byla hodnocena pēchovací zkouškou. Vzorky aluminidu železa byly srovnávány s ocelí ČSN 412 060. Vzorky obou materiálů (stejně rozměry) byly pēchovány v teplotním intervalu od 800 do 1300°C stejnou rázovou prací bucharu.

Klíčová slova: Aluminid železa, korozní odolnost, sklovina, tvařitelnost

ANNOTATION

The subject of the thesis is corrosion resistance determination of the iron aluminide in molten glass and also the preparation of termomechanical processing of this alloy for production of construction elements for glass industry.

The corrosion resistance of iron aluminide observed under different corrosion conditions (at different temperature, different exposures and in different molten glasses) was compared with common materials in glassmaking (heat resisting steel AISI 310, AISI 446 and nickel alloy NIMONIC 80 A). The corrosion tests were carried out at temperature ranging from 1100 to 1350°C for time periods from 1 to 96 h. The iron aluminide and comparative materials were immersed into pure container glass, lead crystal, amber glass and in opal glass. The evaluation and quantification of the corrosion resistance (iron aluminide and comparative materials) were carried out by weight losses, measurement of

chemical composition of glasses and alloys. Time fractal geometry was used for determination of corrosion resistance for the first. Objective determination of corrosion resistance of iron aluminide and comparative materials was achieved by combination of these methods. The iron aluminide evidences markedly better corrosion resistance in pure container glass and similar in amber glass than AISI 310. Vice versa the corrosion resistance of iron aluminide is worse in opal glass versus this heat resisting steel.

Some part of disertation work also is dealing with the formability of iron aluminide in dependance on temperature and to the eventual application of drop forging for processing of construction elements for glassmaking. The formability was determined using the drop forging tests. Specimens of iron aluminides were compared with steel AISI C 1054 (ČSN 412 060). Specimens of both materials were tested in temperature range from 800 to 1300°C using the same impact energy.

Key words: Iron aluminide, corrosion resistance, molten glass, formability

OBSAH

1 ÚVOD.....	6
T E O R E T I C K Á Č Á S T	
2 ALUMINIDY ŽELEZA NA BÁZI Fe_3Al	8
2.1 Struktura aluminidů železa na bázi Fe_3Al	8
2.2 Mechanické vlastnosti aluminidů železa na bázi Fe_3Al	9
2.3 Vliv legur na vlastnosti Fe_3Al	11
2.4 Vliv termomechanického zpracování na vlastnosti Fe_3Al	15
2.4.1 Vlastnosti a struktura plechů válcovaných za tepla na bázi Fe_3Al	16
2.5 Oxidační a sulfidační korozní odolnost Fe_3Al	17
3 KOVOVÉ MATERIÁLY PRO PŘÍMÝ STYK SE SKLOVINOU.....	21
3.1 Chování chromových ocelí za vysokých teplot	23
3.2 Chování chromniklových ocelí za vysokých teplot	24
3.3 Chování žárupevných nikl-chromový slitin typu NIMONIC za vysokých teplot	26
3.4 Mechanické a fyzikální vlastnosti srovnávaných materiálů	26
4 KOROZNÍ ÚČINKY SKLOVINY NA SLEDOVANÉ KOVY A SLITINY.....	30
4.1 Koroze kovů ve sklovině	30
4.1.1 Chování vybraných kovů ve sklovině	32
4.1.2 Chování Cr-Ni a Cr ocelí ve sklovině	35
4.2 Použité skloviny	36
E X P E R I M E N T Á L N Í V Ý S L E D K Y	
5 EXPERIMENTÁLNÍ METODIKA.....	39
5.1 Mechanická příprava vzorků	39
5.2 Statické korozní zkoušky	40
5.3 Dynamické korozní zkoušky	41
6 KOROZE ALUMINIDU ŽELEZA A SROVNÁVACÍCH MATERIÁLŮ VE SKLOVINĚ	42
6.1 Zbarvení sklovin po korozních testech	42
6.2 Vzhled povrchu vzorků po korozních testech	43
6.3 Struktura aluminidu železa po korozních testech	45
6.4 Měření korozních úbytků	46

6.5 Změna mikrotvrdosti v povrchové vrstvě po kontaktu se sklovinou	47
6.6 Změna chemického složení v povrchové vrstvě slitin po korozních testech	52
6.7 Změna chemického složení skel po interakci s aluminidem železa	58
6.8 Vyhodnocení "vlnitosti" povrchu fraktálovou geometrií	61
6.8.1 Naměřené a vypočítané hodnoty	63
6.9 Mikrotrhliny na plochých vzorcích	67
7 TVAŘITELNOST ALUMINIDU ŽELEZA.....	69
7.1 Pěchovací zkouška rázem a střední přetvárný odpor aluminidu železa	69
7.1.1 Stanovení středního přetvárného odporu	69
7.1.2 Naměřené a vypočítané hodnoty	70
7.2 Posouzení vhodnosti aluminidu železa k zápusťkovému kování	74
7.2.1 Naměřené a vypočítané hodnoty	75
8 DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	79
9 ZÁVĚR.....	88
DODATEK.....	90

1 Úvod

Především ekonomické nároky na výrobu a zpracování materiálů vedou k výzkumům nových konstrukčních materiálů, které budou mít lepší nebo alespoň srovnatelné vlastnosti s konvenčními (v současné době užívanými) materiály. Slibnou materiálovou skupinu, v tomto ohledu, představují aluminidy železa. Přednostmi aluminidů železa jsou nízká materiálová cena (v porovnání s korozivzdornými a žáruvzdornými oceli), nízká měrná hmotnost, vynikající odolnosti vůči oxidačnímu a sulfidačnímu prostředí, a to i při teplotách nad 600°C. Zájem o tyto materiály byl zaznamenán již ve třicátých letech minulého století avšak pro své nevýhody, zejména nízkou tažnost při pokojové teplotě a pokles pevnosti nad 600°C, nenašly aluminidy železa uplatnění. Výzkumy ze sedmdesátých let však ukázaly cesty k odstranění těchto nedostatků, a proto zájem o aluminidy železa neustále roste. Vlastnosti (tažnost při pokojové teplotě, pevnost nad 600°C) lze zlepšit úpravou složení vhodným legováním např.: cérem, chromem či bórem, a způsobem zpracování, např. válcováním (jak za tepla, tak i za studena) a také tepelným zpracováním.

Díky nesporným přednostem aluminidů železa se předpokládá jejich použití zejména na topná tělesa, pecní držáky, tepelné výměníky, součásti pro aplikace v roztavených solích, součásti chemických a potravinářských zařízeních, části jaderných reaktorů, výfukové systémy a jiné součásti benzinových a naftových motorů, slinované pórovité filtry v zařízeních pro zplyňování uhlí atd.

V technické praxi se zatím využívají slitiny na bázi dvou druhů aluminidů železa Fe_3Al a FeAl . Pro jejich vysokoteplotní korozní odolnost vznikla již v šedesátých letech myšlenka použít tento typ materiálu ve sklářském průmyslu [1]. Uvažovalo se o výrobě součástí sklářských pecí např. hořáků a také konstrukčních prvků přicházející do styku s roztavenou sklovinou např.: sklářské formy, výtlačné misky, lepící kotouče atd. Tyto skutečnosti se staly motivem pro předloženou disertační práci "KOROZNÍ ODOLNOST ALUMINIDU ŽELEZA $\text{Fe}_{28}\text{Al}_{13}\text{Cr}_{0,02}\text{Ce}$ VE SKLOVINĚ "

Předmětem disertační práce je zmapování korozní odolnosti aluminidu železa sledovaného složení vůči sklovině a příprava termomechanického zpracování slitiny na bázi Fe_3Al tak, aby bylo možné v České republice výhodným způsobem používat tento materiál na výrobu konstrukčních prvků ve sklářském průmyslu.

Práce je z tohoto důvodu členěna na tři spolu související části:

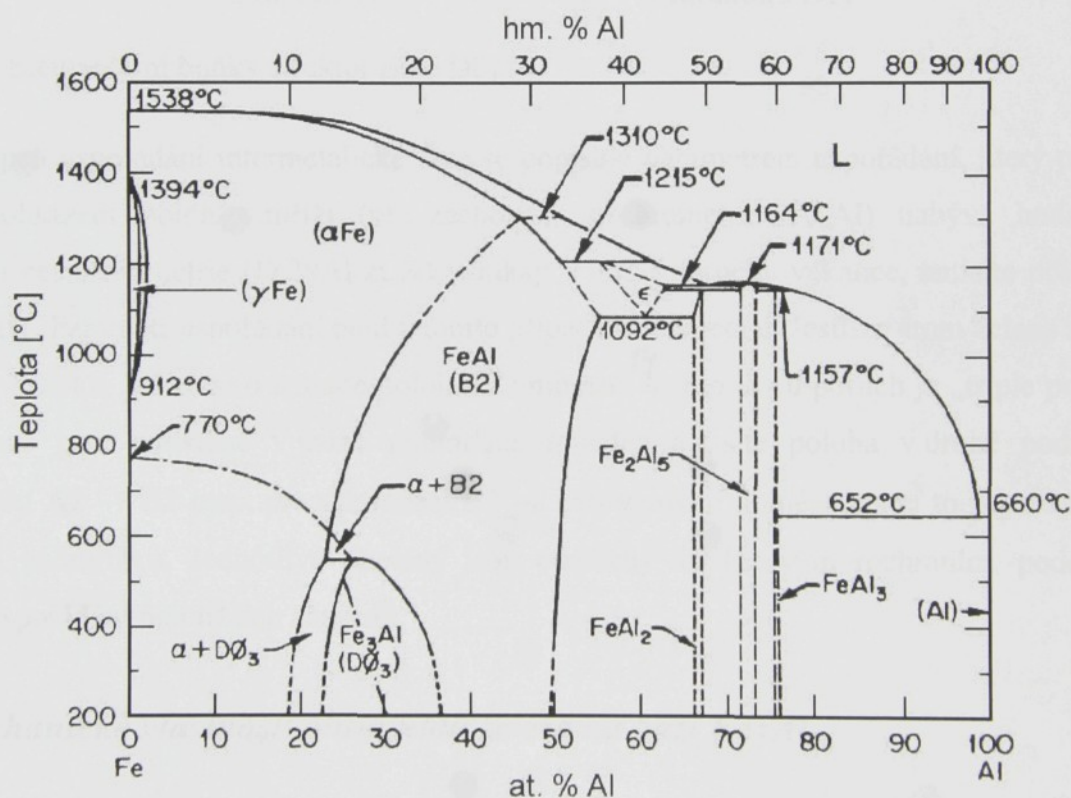
1. Zjištění a kvantifikace statické i dynamické korozní odolnosti aluminidu železa vůči sklovině.
Korozní odolnost aluminidu železa byla sledována při různých podmínkách (různá teplota, čas, sklovina) a porovnávána s dosud užívanými materiály ve sklářství (oceli ČSN 417 255, ČSN 417 153, niklová slitina Nimonic 80 A).

2. Válcování plechů za horka jako výchozího materiálu a sledování struktury, tvrdosti a dalších vlastností. Plechy bez dalšího zpracování představují polotovar použitelný na výrobu konstrukčních prvků. Vhodná teplota tváření aluminidu železa sledovaného složení byla vyhodnocena z petchovací zkoušky.
3. Posouzení vhodnosti slitiny $Fe_{3}Al$ k zápustkovému kování. Ke tváření v zápustce by mohlo být využito pro výrobu sklářských konstrukčních prvků např.: sklářských forem na výrobu bižuterního zboží apod.

T E O R E T I C K Á Č Á S T

2 ALUMINIDY ŽELEZA NA BÁZI Fe_3Al **2.1 Struktura aluminidů železa na bázi Fe_3Al**

Aluminidy železa patří do široké skupiny označované jako intermetalické fáze, též také intermetalické sloučeniny či zkráceně intermetalika. Intermetalické fáze jsou uspořádané tuhé roztoky, které se uspořádají při určité teplotě a v okolí stechiometrického složení. Pro systém Fe-Al jsou tyto fáze patrné z fázového diagramu **obr. 2.1**. V systému Fe-Al existuje celá řada intermetalických sloučenin, které se vyskytují v určitém intervalu chemického složení a teplot. Mezi materiály prakticky používané se řadí neuspořádaný tuhý roztok α a uspořádané struktury B2 a D0_3 v okolí stechiometrického složení Fe_3Al viz. **obr. 2.1**.

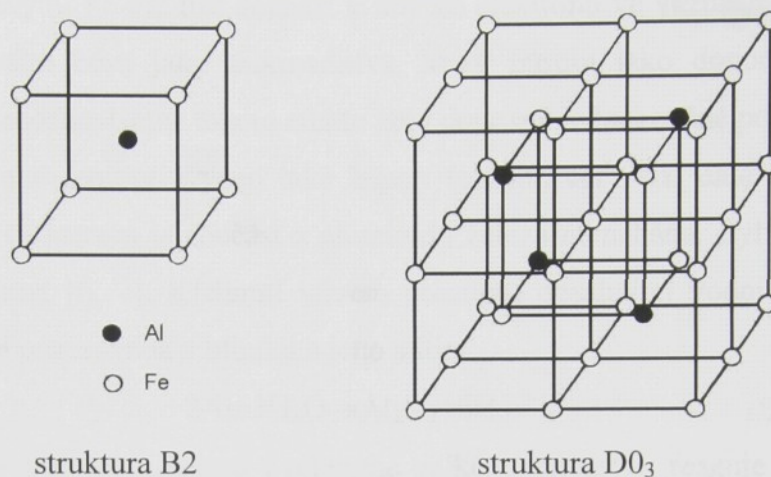


Obr. 2.1 – Fázový diagram Fe – Al [2]

Slitiny stechiometrického složení (Fe_3Al) se už neuvádějí. Při ochlazování taveniny se totiž při tomto složení prochází dvěma dvoufázovými oblastmi $\alpha + \text{B2}$ a $\alpha + \text{D0}_3$ s komplikovanými důsledky pro finální strukturu. Proto se používá běžně složení Fe₂₈Al (at.%). Při tomto složení probíhá fázová transformace $\text{D0}_3 \leftrightarrow \text{B2}$ přímo. Teplota transformace (T_c) pro stechiometrické složení Fe_3Al je 550°C, odklonem od stechiometrie se příliš nezmění.

Krystalová mřížka struktur B2 a D0_3 vychází z prostorově středěné buňky původního feritu A2.

Základní buňky jsou znázorněny na **obr. 2.2**. Elementární buňka struktury B2 ($FeAl$) má základní motiv složený z jednoho atomu železa (0,0,0) a atomu hliníku ($1/2, 1/2, 1/2$). Jedná se o průnik dvou prostých krychlových mříží obsazených železem a hliníkem o mřížkovém parametru $a_{0,B2}$ [3,4]. Elementární buňka $D0_3$ je složena z osmi elementárních buněk B2 se střídavým obsazením centrované polohy atomu Fe a Al. Mřížkový parametr je $a_{0,D03} \approx 2a_{0,B2}$.



Obr. 2.2 – Elementární buňky struktur B2 a $D0_3$ [4]

Stupeň uspořádání intermetalické fáze se popisuje parametrem uspořádání, který pro naprosto dokonalé obsazení poloh v mříži (při zachování stechiometrie Fe_3Al) nabývá hodnoty jedna. V důsledku nestechiometrie ($Fe_{28}Al$ at.%) vznikají v mříži poruchy vakance, antisite polohy a triple point defekty. Parametr uspořádání není v tomto případě rovný jedné. Jestliže atom železa se umístí do podmřížky hliníku, jedná se o antisite polohu. Kombinací těchto dvou poruch je „triple point defect“, dvě vakance jsou umístěné v jedné podmřížce a jedna antisite poloha v druhé podmřížce. Při uspořádávání $A2 \rightarrow B2$ resp. přeuspořádání $B2 \rightarrow D0_3$ vznikají domény. Jsou to uspořádané oblasti, které tvoří nadmřížku. Jednotlivé domény jsou odděleny antifázovým rozhraním, podél něhož je narušeno uspořádání nejbližších sousedů.

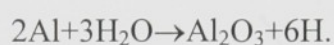
2.2 Mechanické vlastnosti aluminidů železa na bázi Fe_3Al

Aluminidy železa na bázi Fe_3Al si hledají uplatnění díky svým přednostem jako je například nízká měrná hmotnost či vynikající oxidační a sulfidační odolnost za vysokých teplot, čímž mohou nahradit materiálově drahé žáruvzdorné slitiny. Aluminidy železa mají však v oblasti mechanických vlastností i své nedostatky. Jedná se především o nízkou tažnost za pokojové teploty a pokles napětíových hodnot při teplotách vyšších než $600^\circ C$. Tyto nedostatky lze úspěšně odstranit několika způsoby či jejich kombinací, zejména úpravou chemického složení (odklon od stechiometrie, přidání ternárních aditiv) či vhodným termomechanickým zpracováním. Z hlediska mechanických vlastností patří mezi nejsledovanější parametry mez kluzu a s ní související mez pevnosti, dále pak tažnost, která při pokojové teplotě souvisí s křehkostí, tvrdost a creepová odolnost.

Křehkost aluminidů železa při pokojové teplotě se vysvětluje interkrystalickým lomem [5]. To je způsobeno velkým skluzovým napětím ve srovnání s malou pevností hranic zrn. Navíc se projevuje i vliv prostředí (vodíková křehkost).

Malá pevnost podél rozhraní, která způsobuje interkrystalický lom charakteristický pro křehké materiály, se vysvětluje porušením uspořádání vazeb u rozhraní. Účinné vazby Fe-Al homopolárního typu jsou nahrazeny kovovými Fe-Fe, tím dochází k úbytku elektronů ve vazbách. K potlačení tohoto vlivu se používá především bóru jako mikroaditiva, který působí jako donor a pokrývá deficit elektronů ve vazbách, ale mechanismus tohoto efektu není doposud jednoznačně popsán [4, 6].

Tažnost za pokojové teploty zvyšují také legury (chrom, cín) viz. dále (**tab. 2.4**). Tažnost ovlivňuje také prostředí, ve kterém je součást z aluminidu železa namáhána. Byl prokázán negativní vliv vodní páry na křehkost [6, 7]. Křehnutí vlivem prostředí obsahující vodní páry se vysvětluje chemickou reakcí, která je pozorována u hliníku a jeho slitin



Hliník, jenž je obsažen v aluminidu železa v relativně velkém množství, reaguje s molekulou vodní páry za vzniku oxidu hlinitého a atomárního vodíku. Z atomárního vodíku vzniká molekulární, který se hromadí v mikrotrhlinách na povrchu aluminidu železa a vyvolává mnohonásobně větší napětí než je mez pevnosti a tím dochází k dalšímu šíření trhliny. Byl sledován vliv atmosféry na mechanické vlastnosti aluminidu železa o stejném složení viz. **tab.2.1**. Zatímco tažnost na vzduchu dosahovala hodnoty 4,1 % a ve vodní páře jen 2,1 %, naopak k výraznému zvýšení došlo při zatížení součástí z aluminidu železa ve vakuu či v prostředí suchého kyslíku.

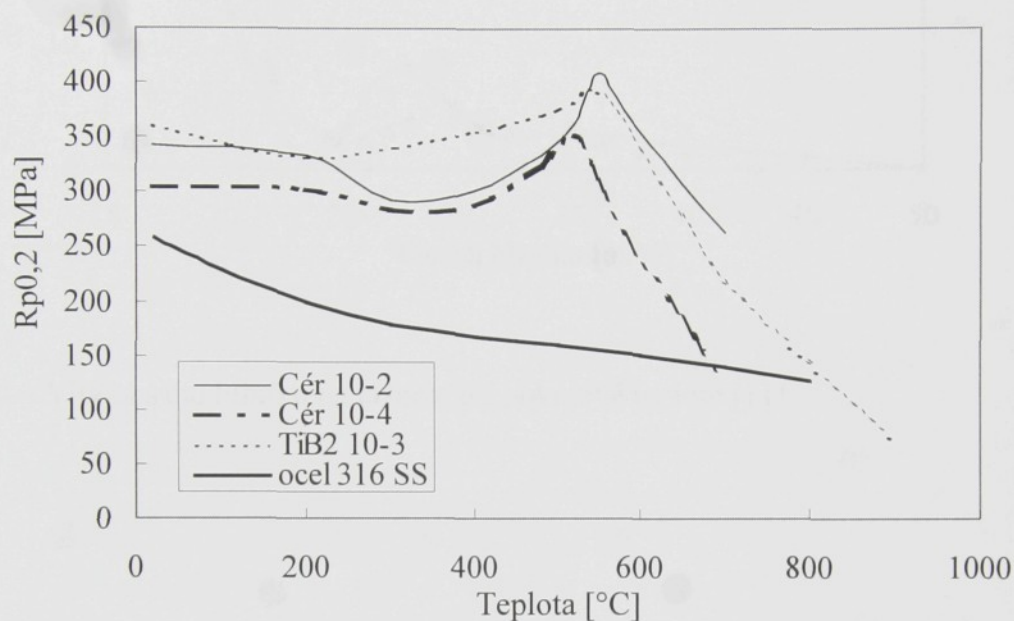
Tab. 2.1 – Vliv prostředí na mechanické vlastnosti Fe28Al [7]

prostředí	smluvní mez kluzu [MPa]	mez pevnosti [MPa]	tažnost [%]
vzduch	387	559	4,1
vakuum ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Pa)	387	851	12,8
Ar+4%H ₂ ($6,7 \cdot 10^4$ Pa)	385	731	8,4
kyslík ($6,7 \cdot 10^4$ Pa)	392	867	12,0
vodní pára ($1,3 \cdot 10^3$ Pa)	387	475	2,1

Mechanické vlastnosti aluminidů železa za vysokých teplot se vyznačují vysokými hodnotami pevnosti, elastického modulu a tvrdosti viz. **tab. 3.9**. Do teploty 600°C neklesají s rostoucí teplotou tak rychle jako u běžných slitin viz. **obr. 2.3**. Nad 600°C dochází ovšem k poklesu pevnosti, který však lze posunout k vyšším hodnotám teplot vhodným legováním. Do 600°C byl dokonce prokázán anomální růst smluvní meze kluzu v určitém tepelném intervalu viz. **obr. 2.3**. Nejprve hodnoty Rp_{0,2} klesají do teploty T~200°C a do T~350°C jsou hodnoty přibližně konstantní. Pak následuje anomální růst do teplot přibližně kolem T_c. Nakonec Rp_{0,2} a podobně i R_m klesá.

Anomální růst se vysvětluje jednak interakcemi dislokací v závislosti na teplotě a jednak tzv. vakantním mechanismem.

1. Zpevňování se vysvětluje interakcemi dislokací, které vytvářejí překážky pro pohyb další dislokací [8].
2. Mechanismus zpevnění je u slitiny na bázi FeAl vysvětlován existencí tepelných vakancí, které zabraňují pohybu dislokací [9].



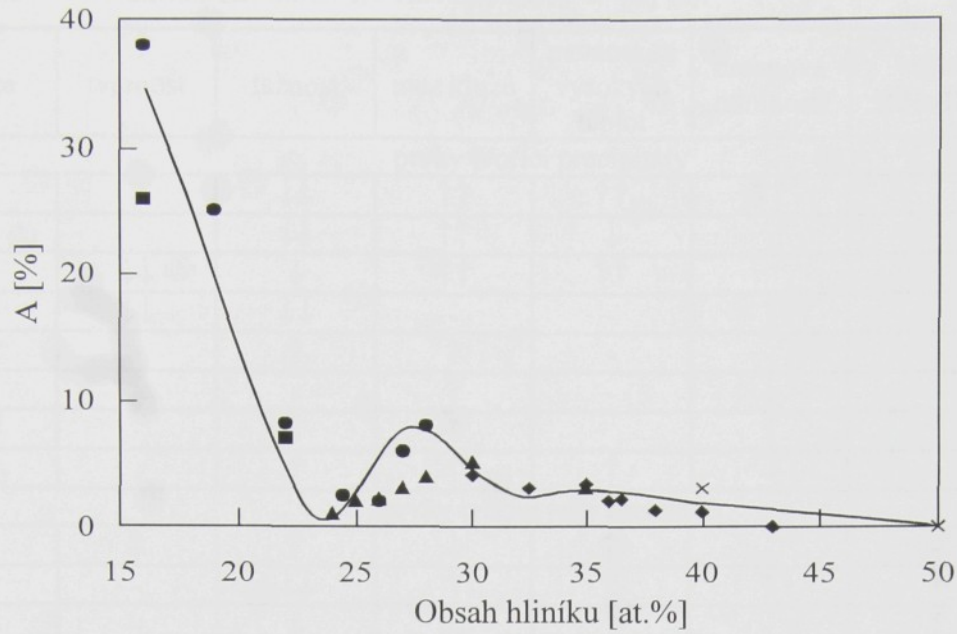
Obr. 2.3 – Anomální růst meze kluzu aluminidu železa s cérem a s titanboridem, vliv na průběh aluminidu železa s cérem má také rychlost deformace [10], srovnání aluminidu železa s ocelí AISI 316 SS [11]

2.3 Vliv legur na vlastnosti Fe_3Al

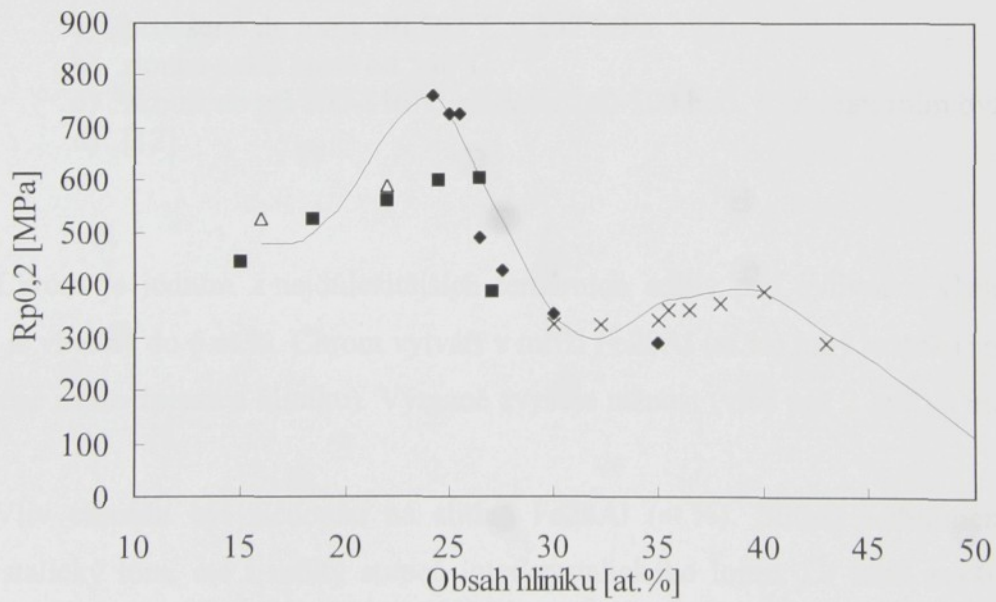
Legováním lze snadno ovlivnit mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti slitin na bázi Fe_3Al . Především jde o to, zmírnit či úplně odstranit nevýhody Fe_3Al mezi než patří, již dříve zmiňovaná, nízká tažnost za pokojové teploty a pokles pevnosti nad transformační teplotou.

Při odklonu od stechiometrie (z 25 at.% na 28 at.% Al) se přebytečný hliník chová jako substituční příměs. Tímto se podstatně zvýší tažnost viz. **obr.2.4**, ale zároveň dochází ke snížení pevnosti viz. **obr.2.5**, které však není výrazné [11].

Podstatně větší vliv na vlastnosti mají ternární aditiva, z nichž za nejvhodnější se považují chrom a pak cér, bor, molybden, zirkon, vanad, niob. V následující **tabulce 2.2** je přehledně znázorněn vliv sledovaných prvků na vlastnosti Fe_3Al . V tabulce je uveden vliv prvků na základní především mechanické vlastnosti aluminidů železa. Prvky vytvářejí buď tuhé roztoky, anebo jejich rozpustnost je nízká a vytvářejí s bórem či uhlíkem precipitáty.



Obr. 2.4 – Vliv obsahu hliníku na tažnost při pokojové teplotě [11]



Obr. 2.5 - Vliv obsahu hliníku na mez kluzu při pokojové teplotě [11]

Tab. 2.2 – Vliv ternárních aditiv na vlastnosti Fe₃Al [7]

legura	tvárnost	tažnost	mez kluzu	pevnost za vysokých teplot	creepová odolnost ^a	teplota B2↔D0 ₃ ^b	oxidační odolnost ^c
prvky tvořící precipitáty							
Nb	-	↓↓	↑↑	↑↑	↑↑	-	-
Cu		↓↓	↑↑	↓		-	-
Ta	↓↓	↓	↑↑	↑↑		-	-
Zr	↓↓	↓↓	-	-	↑		
B		↑	↑	-	-	-	-
C		-	↑	-	↓	-	-
Ce ^d		↑	↑		↑		-
TiB ₂		↑	↑	↑	-		
prvky tvořící tuhé roztoky							
Cr	↓	↑	↓	↑	-	-	-
Ti	-	↓↓	↑	↑	↑	↑	↓
Mn	-	↓	↓↓	↑	-	↑	-
Si	-	↓↓	↓↓	↑↑		↑↑	-
Mo	↓	↓↑	↓	↑↑	↑↑	↑	-
W	-	-	-	-	-		↓↓
Ni		↓↓	↓	↑↑		-	-

Značení : ↑ ... rostoucí účinek

↓ ... klesající účinek

- ... bezúčinku

“prázdná kolonka” ... nebylo zjišťováno

↓↑ ... dva různé odkazy

a) zkoušeno do lomu při 593°C a 207 MPa

b) stoupá nebo klesá od 540°C

c) zkoušeno při 800-816°C po dobu 240-500 hod. v laboratorním ovzduší

d) [12]

Chrom

Chrom je jedním z nejdůležitějších ternárních aditiv pro ovlivnění vlastností Fe₃Al. Obsah chromu je vhodný do 6 at.%. Chrom vytváří v mříži Fe₂₈Al (at.%) tuhý roztok (umísťuje se do mřížky substitučně místo železa a hliníku). Výrazně zvyšuje tažnost (více než 2 krát) a mez pevnosti viz. **tab. 2.3**.

Vliv chromu byl sledován na slitině Fe₂₈Al (at.%). Slitina s chromem vykazovala nejen transkrystalický lom, ale i určitý stupeň interkrystalického lomu. Cr totiž zvýšil štěpnou pevnost a částečně potlačil štěpný lom [7]. V jiné práci [12] byl pozorován transkrystalický a interkrystalický lom v poměru 1 : 1 v porovnání s binární slitinou Fe₂₈Al at.% (pouze transkrystalický lom).

Chrom se však negativně projevuje tím, že snižuje korozní odolnost v kombinovaném prostředí oxidace a sulfidace, a to v množství větším než jsou 2 at.%. Chrom snižuje D0₃ uspořádání a stabilizuje strukturu B2, u které se předpokládá, že je méně citlivá ke křehnutí vlivem prostředí [11]. Chrom také obecně zlepšuje svařitelnost [11].

Tab. 2.3 – Vliv chromu na mechanické vlastnosti [7], a) [12]

chemické složení [at.%]	smluvní mez kluzu [MPa]	mez pevnosti [MPa]	tažnost [%]
Při 20°C			
Fe28Al	279	514	3,7
<i>Fe28Al^{a)}</i>	410	549	4,5
Fe28Al2Cr	247	638	9,4
<i>Fe28Al2Cr^{a)}</i>	462	900	13,0
Fe28Al4Cr	228	553	8,2
Fe28Al6Cr	232	353	8,4
Při 600°C			
Fe28Al	345	383	33
Fe28Al2Cr	349	401	43
Fe28Al4Cr	347	409	32
Fe28Al6Cr	358	415	34

Cér

Mikrolegováním Fe28Al (at.%) cérem se dosáhlo významného zlepšení mechanických vlastností viz. **tab.2.4** [12].

Tab. 2.4 – Vliv céru a chromu na mechanické vlastnosti Fe28Al [12]

chemické složení [at.%]	smluvní mez kluzu [MPa]	mez pevnosti [MPa]	tažnost [%]
Fe28Al	410	549	4,5
Fe28Al0,05Ce	497	970	14,3
Fe28Al2Cr0,05Ce	645	1134	18,9

U slitiny legované pouze cérem se výrazně zvýšila pevnost a více než 3 x se zvýšila tažnost oproti slitině nelegované. Ještě k většímu zlepšení mechanických vlastností došlo legováním chromem a cérem. Zvýšení tažnosti se vysvětluje zrychleným vytvářením ochranných oxidů hliníku (Al_2O_3) a chromu (Cr_2O_3) na vzorku. Touto pasivací se zabránilo difuzi vodíku do povrchu vzorku a tím vzniku vodíkové křehkosti. Zlepšení mechanických vlastností cérem se projevuje, i když je slitina obohacena jinými legurami jako jsou Mo, Nb či Zr. Cér také zvyšuje vysokoteplotní tažnost a výrazně zvyšuje creepovou odolnost [12, 11]. Vysokoteplotní zpevnění není doposud vysvětleno.

Mikrolegování cérem se projevuje na mikrostruktúře zjemněním zrna a výskytem precipitátů zejména na hranicích zrn. Cér se také projevuje na změně charakteru lomu. Oproti slitině Fe28Al2Cr, pro kterou je typická směs transkrystalického a interkrystalického lomu v poměru 1 : 1, slitina stejného složení, navíc legovaná cérem, způsobuje lom transkrystalický s malým podílem tvárného lomu. Naopak na slitině Fe28Al4Cr s 0,1 at.% Ce bylo pozorováno při pokojové teplotě [5] převážně interkrystalické štěpení s určitým podílem transkrystalického lomu. S rostoucí teplotou se zvyšoval podíl transkrystalického štěpení a tvárného lomu na úkor interkrystalického štěpení.

Přísady důležité pro vysokoteplotní vlastnosti

Vysokoteplotní pevnost a creepovou odolnost zvyšují aditiva jako jsou TiB_2 , Mo, Zr, Nb, B, C, Ti, Ta, Si či Hf, ale zároveň však tyto prvky způsobují pokles tažnosti při pokojové teplotě [11].

Titanborid se ve slitině Fe_3Al vyskytuje jako precipitát tyčinkovitého tvaru o rozměrech 0,4 – 2 μm rovnoměrně rozptýleného v matici [7, 10]. TiB_2 významně zvyšuje mechanické vlastnosti při pokojové teplotě. U materiálu odlévaného do ingotu a následně válcovaného při teplotě 600 – 1000°C bylo prokázáno zpomalení růstu zrna a to i při teplotě rekrystalizace činící 1000°C. Nevýhodou slitiny obsahující TiB_2 je zhoršení svařitelnosti.

Legováním slitiny $Fe_{28}Al_{5}Cr$ (at.%) molybdenem, niobem, zirkonem, uhlíkem a bórem v kombinaci s tepelným zpracováním (1 hod. při 1150°C) lze dosáhnout zvýšení meze pevnosti při tečení (prodloužení životnosti z 2-5 hod. na 2000 hod. při teplotě 593°C a 207 MPa) [13]. Molybden, nikl nebo mangan zvyšují mírně transformační teplotu T_c . Naopak křemík a titan transformační teplotu zvyšují výrazně a tím se zvyšuje pevnost za vysokých teplot [7], ale prudce klesá tažnost při pokojové teplotě. Si také zlepšuje oxidační odolnost.

Tyto prvky (Mo, Zr, Nb, Ti, Ta, Si, Hf) jsou v aluminidu železa málo rozpustné, proto snadno vytváří intermetalické precipitáty či boridy a nebo karbidy. Nejlepších mechanických vlastností bylo dosaženo prvky, které vytváří jemné precipitáty rovnoměrně rozložené v matici. Kombinace legování těmito prvky (obvykle do 10 at.%) s kontrolováním mikrostruktury (termomechanické zpracování) a s tepelným zpracováním doplněné mikrolegováním bórem či uhlíkem (do 0,2 hm.%) lze dosáhnout významného zpevnění, zvýšení creepové odolnosti a minimální pokles tažnosti při pokojové teplotě [11].

2.4 Vliv termomechanického zpracování na vlastnosti Fe_3Al

Jednou z dalších cest jak zlepšit mechanické vlastnosti aluminidů železa, především zvýšit tažnost při pokojové teplotě, je termomechanické zpracování či dodatečné žíhání při teplotách 700 – 800°C.

Termomechanickým zpracováním například válcováním při teplotách 900 – 1000°C (nízký přetvárný odpor viz. dále), následovaným nízkoteplotním mechanickým zpracováním v intervalech teplot 650 – 850°C, po kterém následuje ochlazení do oleje, se dosáhne zvýšení tažnosti při pokojové teplotě a pevnost Fe_3Al významně neklesá [4]. Dalšího zlepšení tažnosti, ale i pevnosti lze dosáhnout žíháním při teplotách vyšších než transformační teplota tedy v oblasti struktury B2. Osvědčilo se žíhání při teplotě v intervalu 700 – 800°C následované ochlazením do oleje viz. **tab. 2.5**. Tímto zpracováním vznikne „dvoufázový“ materiál, který obsahuje strukturu $D0_3$ s určitým objemovým zlomkem struktury B2. Tato struktura zajišťuje dosažení rozumné tažnosti při zachování dostatečné pevnosti. V porovnání se strukturou $D0_3$ má přibližně dvojnásobné hodnoty tažnosti a o třetinu vyšší

hodnoty meze pevnosti. Strukturu D0₃ lze dosáhnout dodatečným žíháním při 500°C po dobu 5 dní viz. **tab. 2.5**. Na zvýšení tažnosti má také vliv olej, který při ochlazování v olejové lázni ulpívá v povrchových trhlinách, čímž zabraňuje vodíkové křehkosti.

Tažnost je také ovlivněna stupněm rekrystalizace. Vzorky s částečně rekrystalizovanou strukturou vykazovaly tažnost až 11%, naopak u vzorků plně rekrystalizovaných činila tažnost pouze 3% [7]. Rekrystalizací se totiž mění charakter lomu z převážně transkrystalického na interkrystalický.

V kombinaci vhodného legování a termomechanického zpracování lze dosáhnout výrazného zlepšení mechanických vlastností při pokojové teplotě.

Tab. 2.5 – Vliv žíhání a chemického složení na mechanické vlastnosti slitin typu Fe₃Al při pokojové teplotě [11]

složení slitiny [at.%]	žíháno na vzduchu					
	850°C/1hod. + 500°C/150 hod.			750°C/1 hod. ochlazeno do oleje		
	Rp _{0,2} [MPa]	Rm [MPa]	A [%]	Rp _{0,2} [MPa]	Rm [MPa]	A [%]
Fe ₂₈ Al	279	514	3,7	434	716	8,0
Fe ₂₈ Al ₄ Cr	228	554	8,2	382	752	14,6
Fe ₂₈ Al ₅ Cr _{0,1} Zr _{0,05} B	312	546	7,2	480	973	16,4
Fe ₂₈ Al ₅ Cr _{0,5} Nb _{0,2} C	320	679	7,8	384	930	16,9
Fe ₂₈ Al ₅ Cr _{0,5} Nb _{0,5} Mo _{0,1} Zr _{0,2} B	379	630	5,0	589	965	10,2

2.4.1 Vlastnosti a struktura plechů válcovaných za tepla na bázi Fe₃Al

Sledování vlivu termomechanického zpracování, převážně válcování za tepla, byla v minulosti věnovaná pozornost jak v zahraničí [12, 14-17], tak částečně i v České republice [18]. Blackford a další [15] studovali vlastnosti plechů o složení Fe₂₅Al (at.%). Plechy byly vyrobeny z ingotu o průměru 76 mm, který byl následovně protlačován při teplotě 1000°C na tyč o rozměrech 15 x 30 mm při celkové redukci 89%. Tyč byla dále válcována při teplotě 1000°C nebo 800°C s mezioperačním ohřevem. Při obou teplotách se válovalo několika kroky s redukcí 20% při každém průtahu.

Struktury vznikající při těchto dvou válcovacích teplotách se lišily. Při teplotě 1000°C docházelo k dynamické rekrystalizaci se vznikem velkých rekrystalizovaných zrn, naopak při válcování při 800°C materiál zpevňoval a vznikala struktura typická pro zpracování za studena (protážená nerekrystalizovaná zrna). Sledovaný materiál měl po válcování za tepla smíšenou strukturu uspořádání fází B2 (FeAl) a D0₃ (Fe₃Al). Teplota válcování měla vliv na výsledné mechanické vlastnosti, jako je smluvní mez kluzu, mez pevnosti a tažnost (**tab. 2.6**).

Tab. 2.6 - Vliv teploty válcování na smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$, mez pevnosti R_m a tažnost A [12,15]

slitina	teplota válcování [°C]	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
Fe25Al	800	450	750	2.0
Fe25Al	1000	230	400	0.5
Fe28Al	900	410	549	4,5
Fe28Al0,15Ce	900	497	970	14,3

Materiál válcovaný při 800°C vykazoval přibližně dvojnásobné hodnoty obou mezí i poměrného prodloužení nežli materiál válcovaný při 1000°C. Nižší hodnoty těchto parametrů byly nejspíše způsobené částečně rekrytalizovanou strukturou a poměrně hrubým zrnem. Vliv na mechanické vlastnosti měla také velikost poslední deformace mezi válci i mezioperační doba mezi jednotlivými průtahy. Jestliže poslední deformace byla vyšší, zvyšovala se také mez pevnosti, smluvní mez kluzu a poměrné prodloužení klesalo. Jestliže mezioperační časy byly krátké, materiál měl tendenci k mechanickému zpevnění a vznikalo nerekrystalizované, protažené zrna. Jakmile čas rostl, docházelo k zotavení následovanému částečnou rekrytalizací. Částečně rekrytalizovaná struktura byla zjištěna i v dalších pracích [18, 5].

Při studiu tažnosti byl zjištěn velmi pozitivní vliv Ce jako mikroaditiva [12]. Do základního materiálu Fe28Al (at.%) byla přidávána aditiva jako jsou Cr, Mo, Nb a Zr v různých kombinacích. Pro zjištění vlivu Ce na strukturu a vlastnosti intermetalika bylo porovnáváno stejné složení materiálu s přísadou a bez přísady céru. Po odlití a homogenizaci byly ingoty kovány při 1000°C na plech o tloušťce 12 mm. Poté byl plech válcován postupně při 900°C na tloušťku 4 mm a při 650 - 700°C na tloušťku 1,5 mm. Po tomto zpracování měl materiál z 80 - 90 % strukturu typickou pro tváření za studena. Cér se projevil významně zjemněním zrna a vznikem precipitátů zejména na hranicích zrn. Vliv céru na mechanické vlastnosti je patrný v **tabulce 2.4**.

2.5 Oxidační a sulfidační korozní odolnost Fe_3Al

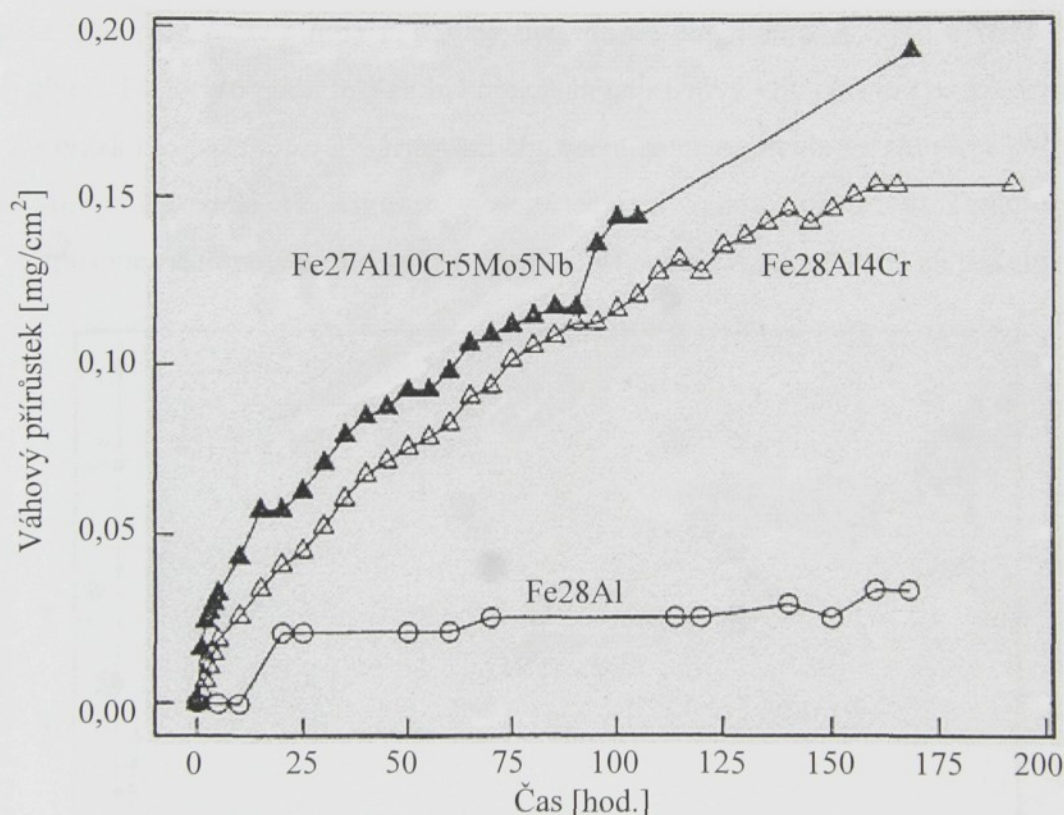
Významnou vlastností aluminidů železa je jejich korozní odolnost vůči oxidačnímu a sulfidačnímu prostředí, zvláště proti oxidačnímu prostředí za zvýšených teplot [7]. Tato vysoká odolnost je dána vznikem oxidické nebo sulfidické vrstvy (oxid hlinitý či sulfid hlinitý), dále dobrou přilnavostí a kompaktností takto vytvořené vrstvy.

Oxidační odolnost slitin na bázi aluminidů železa závisí na koncentraci hliníku ve slitině a to jak při pokojové teplotě, tak i při vysokých teplotách. Čistě binární slitina Fe-Al by měla obsahovat více než 15 at.% Al, aby byla zajištěna dobrá oxidační odolnost (odolnost proti vnitřní oxidaci). Při obsahu méně než 15 at.% hliníku se na povrchu tvoří oxidy železa (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) [19, 7]. Nad 15 at.% Al se již vytváří na povrchu souvislá vrstva Al_2O_3 , která potlačuje vnitřní oxidaci a zabraňuje vzniku oxidů železa na povrchu. Tuto kritickou koncentraci lze snížit přidávkem chromu, opačný efekt byl zaznamenán při legování niklem. U sledovaných slitin typu Fe_3Al -Cr je tedy dostatečné množství

hliníku, aby vznikla souvislá ochranná vrstva složená z $\alpha-Al_2O_3$, z malého množství Fe a méně než 1% Cr [20], která zajišťuje dobrou korozní odolnost.

Při oxidaci slitin typu Fe_3Al při vysokých teplotách vzniká oxid hlinitý přibližně nad teplotou $500^\circ C$, vzniklé okuje jsou tenké a při ochlazování se odlupují. Byl také sledován vliv ternárních příměsí na oxidační odolnost při vysokých teplotách. Byl prokázán negativní vliv chromu na oxidační odolnost (Cr_2O_3 méně chrání Fe_3Al před oxidací než Al_2O_3) viz. **obr. 2.6**.

U slitiny obsahující 4 at.% Cr výrazně vzrostl váhový přírůstek oproti binární slitině Fe_3Al . Naopak zvýšením obsahu chromu na 10 at.% a legováním dalšími prvky Mo a Nb, nedošlo k výraznému zhoršení korozní odolnosti [7]. Ternární legury jako např.: Zr, Hf či Mo mají vliv na oxidační odolnost Fe_3Al pouze ve větším množství. V jiné práci [20] byla naměřena nejnižší korozní odolnost u slitiny $Fe_{28}Al_4Cr$, přičemž u slitiny $Fe_{28}Al_6Cr$ je již váhový přírůstek nižší.



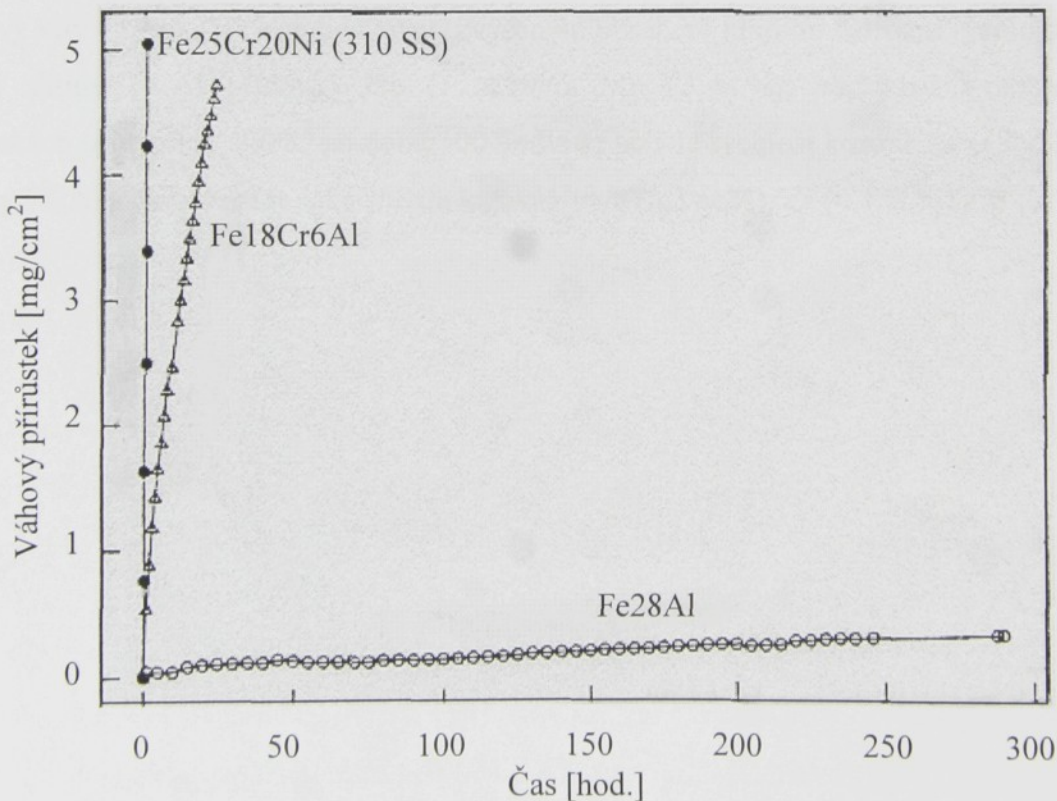
Obr. 2.6 – Váhový přírůstek binární slitiny Fe_3Al a $Fe_3Al + Cr$ na vzduchu při teplotě $800^\circ C$ v závislosti na čase [7]

Obecně platí, že na **sulfidační odolnost** v parách síry nebo ve směsi H_2S/H_2 má příznivý vliv zvyšující se obsah hliníku v porovnání se složením Fe_3Al . Stejně zjištění platí o slitině obsahující chrom [7]. Korozní rychlost klesá s rostoucím poměrem Al : Cr. Hliník je užitečný, protože stabilizuje sulfid hlinitý. To je způsobeno relativně nízkou sulfidací hliníku vůči železu a chromu a relativně velkým molárním objemem sulfidu hlinitého. Slitiny obsahující více než 18 at.% Al mají relativně dobrou sulfidační odolnost do $750^\circ C$. Avšak při teplotách $800 - 1000^\circ C$ a tlacích síry větších než 133 Pa ztrácí hliník schopnost potlačit tvorbu sulfidu železa a rychlost sulfidace rapidně vzrůstá s časem.

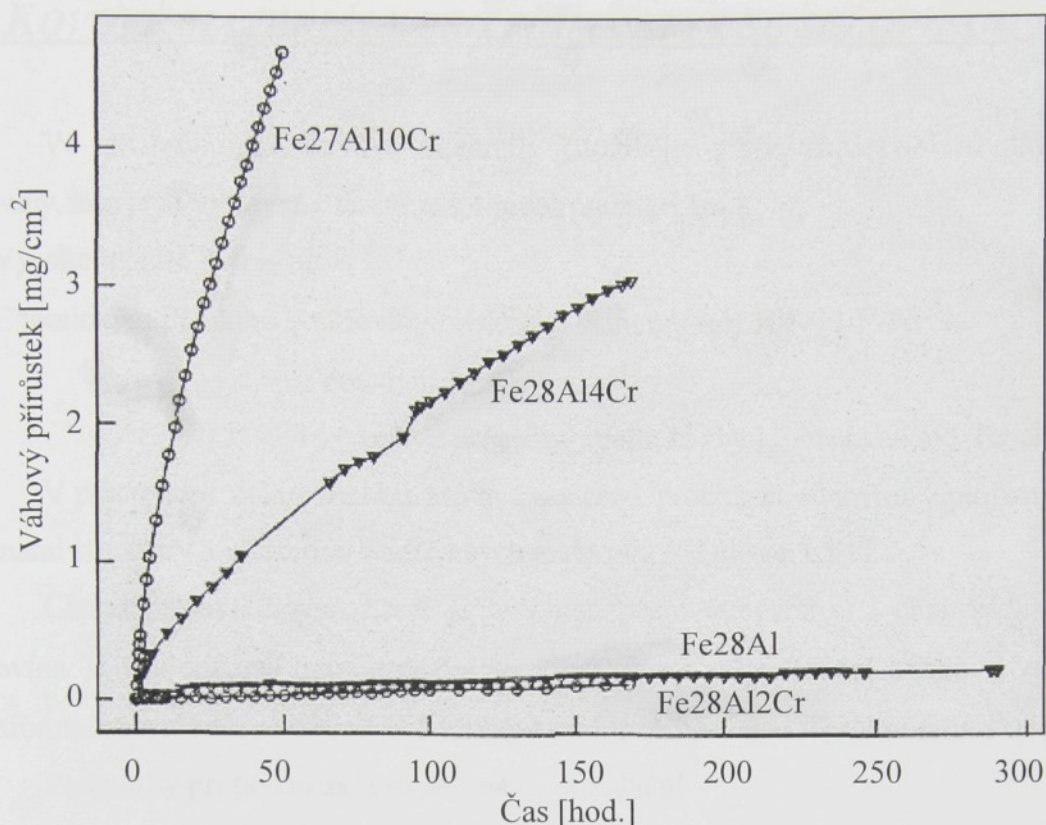
Nízká sulfidační odolnost při vyšších teplotách je způsobena tvorbou pórovitých okují poblíž povrchu slitiny a mechanickým lámáním povrchu slitiny vnitřními precipitáty sulfidu. V sulfidických okujích byly nalezeny tyto sulfidy od „čistého“ povrchu, nejprve Al_2S_3 dále $(Fe, Al)_3S_4$ a nakonec FeS . Při vysokých teplotách 750 – 900°C v sirných parách o tlaku 10^{-3} Pa na slitinách obsahujících 28 at.% Al se vytvořila pouze vrstva Al_2S_3 .

Nejčastěji se však vyskytuje **koroze v oxidačně-sulfidačních plynech**. Sulfidace slitin typu Fe_3Al je rychlejší nežli jejich oxidace [7]. V oxidačně-sulfidačních plynech jsou váhové přírůstky obecně větší nežli v plynech čistě oxidačních. V těchto plynech jsou okuje relativně tenké a kompaktní a neobsahují měřitelnou síru, ovšem tendence k odlupování jsou větší nežli v oxidačním prostředí. Na **obrázku 2.7** je binární slitina Fe_3Al porovnávána s chromniklovou ocelí a s ocelí legovanou chromem a hliníkem v oxidačně-sulfidačním plynu při teplotě 800°C.

Aluminid železa vykazuje podstatně nižší váhový přírůstek vůči komparabilním materiálům. Z obrázku je také patrné, že slitina Fe_3Al by byla dobře použitelná ve vysoce redukčním prostředí smíšených plynů. I v těchto podmínkách byl prokázán nepříznivý vliv chromu na korozní odolnost viz. **obr. 2.8**. Z obrázku je patrné, že 2% legování chromem se neprojevuje na zhoršení korozní odolnosti. Naopak u slitiny legované 4% chromu výrazně vzrostl váhový přírůstek. Tento vysoký váhový přírůstek je způsoben odlupováním okují z materiálu při ochlazování z 800°C na pokojovou teplotu.



Obr. 2.7 – Váhový přírůstek binární slitiny Fe_3Al , oceli Fe-Cr-Ni a oceli Fe-Cr-Al v oxidačně-sulfidačním plynu ($H_2S-H_2-H_2O$) při teplotě 800°C [7]



Obr. 2.8 – Vliv přídavku chromu v binární slitině Fe_3Al na váhový přírůstek v závislosti na čase v oxidačně-sulfidizačním plynu ($5,4\%\text{H}_2\text{S}$ - $79,4\%\text{H}_2$ - $1,4\%\text{H}_2\text{O}$ - $13,8\%\text{Ar}$) při teplotě 800°C [7]

Škodlivý vliv chromu lze kompenzovat zvýšeným obsahem hliníku. Korozní rychlost lze také snížit u binární slitiny Fe_3Al přídavky Nb (1 at.%) a Mo (2 at.%), například v oxidačně-sulfidačních podmínkách při teplotě 800°C po dobu 100 hodin se snížila rychlost koroze 2x až 4x. Korozní rychlost u slitiny Fe_3Al s chromem se také snížila legováním Y (0,3 at.%), Zr (0,1 at.%) a B (0,1 at.%).

3 KOVOVÉ MATERIÁLY PRO PŘÍMÝ STYK SE SKLOVINOU

Ve sklářství jsou kovové materiály používány především v oblasti dávkování a tvarování skloviny, kde jsou vystaveny těmto extrémním podmínkám :

1. Vysoké teplotě 800 – 1250°C
2. Chemickým účinkům - skloviny (viskozita skloviny $\eta = 10^3 - 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
v pracovní části)
- výparů ze skloviny, spalin či zbytků mazadel atd. (např. sklářské formy)

V pracovním cyklu mohou kovové součásti procházet různými teplotami, což je spojeno se změnami struktury a vlastností sledovaných materiálů (odstavce 3.1 až 3.4).

Charakter tavicího prostředí je ovlivněn pecní atmosférou i chemickým složením skloviny (sklovina je definovaná transformační teplotou, která odpovídá viskozitě $\eta = 10^{12,1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, nad transformační teplotou se hovoří o sklovině a pod transformační teplotou již o skle) [21].

Podmínky při tavení skla se dělí na :
oxidační
redukční
neutrální.

Oxidační podmínky lze dosáhnout při tavení plamenem zavedením přebytku vzduchu nebo kyslíku naopak redukční podmínky spalováním směsi s více než stechiometrickým obsahem spalitelných složek (zemní plyn – převážně metan – minimálně 95 %). Neutrální podmínky lze vytvořit přesným (stechiometrickým) spalováním v případě plamenného tavení nebo jiným způsobem například elektrickým tavením, které se provádí přímým průchodem elektrického proudu taveninou skla.

Další varianta vytvoření redukčního nebo oxidačního prostředí uvnitř skloviny se realizuje přísadami redukčních nebo oxidačních činidel (redukovadel nebo oxidovadel) do tzv. sklářského kmene (homogenní prášková směs surovin navážených v určitém poměru, ze které se taví sklovina). Tyto zásahy se provádí s ohledem na vytvoření vhodného “redox“ prostředí, které ovlivňuje oxidační stupeň iontů barvicích sklovinu v případě odbarvování skloviny a podmínky pro tzv. čeření (proces, při kterém se odstraňují nežádoucí bubliny ve sklovině). V redukční atmosféře se používají redukční čeřiva (látky, které pomáhají odstranit nežádoucí bubliny ve sklovině). Jsou to uhlíkaté látky, které váží kyslík (např. grafit, mletý koks či uhlí). Jako neutrální čeřiva připadají v úvahu např. chloridy. V oxidačních podmínkách se používá např. Na_2SO_4 , As_2O_3 s NaNO_3 . Využití přítomnosti oxidovadel souvisí i s chemickým způsobem odbarvování skloviny, při kterém se převádí intenzivně modrozelené zabarvení způsobené přítomností iontů Fe^{2+} na podstatně méně barvicí ionty Fe^{3+} (žlutozelený odstín). K odbarvování se používají oxidačně působící látky, jako jsou CeO_2 , As_2O_5 , Sb_2O_5 či MnO_2 . Tato operace je při tavení skla velice častá, protože základní surovina (sklářský tavný písek) vykazuje vždy nižší nebo vyšší znečištění oxidy železa.

Obecně lze říci, že korozní účinky skloviny především určuje obsah kyslíku, vody, SO_3 a vícemocných oxidů, které stanovují tzv. oxidační schopnost skloviny. Tuto schopnost lze hodnotit z Gibbsovy volné entalpie, která dovoluje odhadnout, jak budou jednotlivé kovy ve sklovině reagovat [22]. Pro redukované sklo se udává hodnota ΔG° kolem $-210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pro oxidační sklo ΔG° kolem $-85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Korozním účinkům skloviny se věnuje kapitola čtvrtá.

Z výše uvedených korozních podmínek vyplývají především tyto požadavky na kovové materiály pro přímý styk se sklovinou [23]:

1. Vysoká korozní odolnost

2. Minimální barvicí účinek

3. Minimální tvorba bubliny

4. Dostatečné mechanické vlastnosti při vysokých teplotách.

1. U většiny součástí je přípustná odolnost vůči sklovině dána úbytkem menším než 2 mm na požadovanou životnost 3 – 6 měsíců, což je 4 – 8 mm na rok při požadovaných pracovních podmínkách. Životnost 3 – 6 měsíců součástí přicházejících do styku se sklovinou byla získána dlouholetými zkušenostmi ve sklárnách. Korozní napadení součástí sklovinou by nemělo být místní. Kov musí mít také za pracovní teploty dostatečnou odolnost vůči oxidaci v pecním prostředí a nesmí se objevovat opadavé kuje. Struktura kovů musí být homogenní, protože jakékoliv segregáty a jiné chemické nehomogenity na hranicích zrn vždy podporují vnitřní korozi. Vnitřní koroze se nejčastěji objevuje u slitin (především heterogenních), ale i u čistých kovů, které jsou schopny rozpustit větší podíl kyslíku. U slitin je vnitřní oxidace způsobena legujícím prvkem, který má větší afinitu ke kyslíku než základní kov, dále vnitřní oxidaci podporují nečistoty soustředěné na hranicích zrn, tedy především uhlík. Přitom nezávisí na tom, zda je uhlík volný nebo vázaný ve formě karbidů. Stabilizace karbidů vůči oxidaci je prakticky neúčinná.
2. Kovové materiály nesmí barvit sklovinu. Jakékoliv nežádoucí zbarvení skloviny kovovou součástí zapříčiňuje vznik barevných šlír (skelné nehomogenity) ve výrobku a tím jeho znehodnocení. Šlíry způsobené kovy jsou vždy barevné – hnědé, zelené a někdy i modravé.
3. Slitiny je vždy třeba volit tak, aby při kontaktu se sklovinou nedocházelo k vývinu bublin. Bubliny, které jsou ve sklovině nerozpustné, představují další vadu ve sklovině znehodnocující budoucí výrobky [22]. Bubliny mohou vznikat různými mechanismy. K největšímu vzniku bublin (CO a CO_2) dochází při oxidaci uhlíku přítomného v kovech, proto se užívají materiály obsahující méně než 0,1 hm.% C. Například při reakci 1 g uhlíku s SO_3 vznikne asi 20 až 25 litrů plynů CO_2 ve sklovině nerozpustných. Uhlík, protože je vázaný v kovech, reaguje se sklovinou postupně, tato

reakce může trvat i několik měsíců. Mezi další reakce při nichž vznikají nežádoucí bubliny patří reakce kovů s SO_3 či reakce kovů s vodní párou.

4. Slitina či kov musí mít při pracovní teplotě takovou pevnost, aby nedošlo k nežádoucím deformacím součástí.

Velice agresivnímu prostředí a vysokým teplotám dosud nejlépe vyhovují a v praxi jsou nejužívanější feritické oceli (ČSN 417 153, AISI 446), austenitické oceli (ČSN 417 255, AISI 314) a niklové slitiny (NIMONIC 80 A). Jejich životnost je však omezená pouze na několik měsíců viz. dříve a jejich materiálová cena je vysoká (Cr, Ni). Fyzikální, mechanické i chemické vlastnosti těchto slitin jsou omezené a tím také jejich použití (odst. 3.4). Chromové slitiny se ve sledovaných oxidačních podmínkách používají do 1000°C , chromniklové slitiny a nikl-chromové slitiny typu NIMONIC nejsou vhodné do skloviny obsahující síru.

V poslední době se také hovoří o využití titanových slitin v různých sklářských aplikacích. Slitiny titanu se totiž vyznačují téměř poloviční měrnou hmotností vůči používaným ocelím a vynikajícími mechanickými vlastnostmi za vysokých teplot. Po prvních testech v korozních podmínkách při tavení skloviny bylo zjištěno, že titanové slitiny mohou naléztí uplatnění zvláště při krátkodobém i cyklickém teplotním a mechanickém zatížení asi do 1100°C než pro dlouhodobý a nepřetržitý kontakt se sklovinou [22].

3.1 Chování chromových ocelí za vysokých teplot

Chromové oceli se vyznačují dobrou oxidační odolností i za vysokých teplot, což je způsobeno příznivým účinkem chromu [22,24]. U chromových ocelí s 26 hm.%Cr je v intervalu teplot 980 až 1100°C počáteční oxidační rychlost poměrně vysoká a řídí se parabolickým zákonem nárůstu oxidické vrstvy $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$. Během této fáze (na počátku oxidace) se hromadí oxid křemičitý (již při malém obsahu křemíku v oceli) jako mezivrstva a zpomaluje oxidaci. Narůstáním křemičité vrstvy však okuje ztrácet soudržnost a dochází k jejich praskání. I u chromových ocelí dochází k vnitřní oxidaci, která zasahuje především hranice zrn, po nichž kyslík difunduje do hloubky a přednostně oxiduje nečistoty soustředěné na hranicích zrn (především uhlík i karbidy). Náchylnost k mezikrystalové korozi mají feritické oceli s vyšším obsahem uhlíku (stačí již 0,01hm.%C) a také oceli zkřehlé (např. křehkost při 475°C) [22]. Vzniku mezikrystalové koroze lze zabránit snížením obsahu uhlíku, anebo legováním karbidotvorným prvkem (Ti, Ni či Ta), který má větší slučitelnost s uhlíkem než chrom.

Všechny feritické chromové oceli podléhají křehnutí po zahřátí či ochlazení do oblasti teplot $370 - 540^\circ\text{C}$ nejvíce však při teplotě 475°C . Rychlost křehnutí je podstatně větší než tvorba σ fáze. Křehnutí je tím větší, čím je vyšší obsah chromu a čím déle je ocel vystavena teplotě kolem 475°C .

Další nebezpečnou oblastí křehnutí (zvyšování tvrdosti a poklesu houževnatosti) je v intervalu

teplot 600 - 750°C. V této oblasti teplot vzniká fáze σ . Obsah fáze σ roste s obsahem chromu, feritotvorných prvků i s obsahem niklu a manganu. Vylučování fáze σ , která způsobuje křehkost při nižších teplotách a nižším obsahu chromu, usnadňuje tváření za studena. Fáze σ se tvoří poměrně pomalu naopak rozpouštění σ fáze je rychlé. Ocel stačí vyžítat půl hodiny při 780 - 800°C a rychle ochladit, aby opět získaly původní tažnost.

Chromové oceli mohou také zkřehnout po ohřátí na teploty 1000 až 1200°C a prudkém ochlazení. Souvisí to s rozdílnou rozpustností uhlíku v α -feritu při vysokých (vyšší rozpustnost) a nízkých teplotách. Uhlík se rozpustí z původních karbidů za vysokých teplot, a ty se pak rychlým ochlazením nestihnou opět vyloučit. Vyloučí se především na hranicích zrn a jádro feritického zrna zůstává přesyceno uhlíkem. Tento nestabilní stav zvyšuje tvrdost a snižuje houževnatost. Navíc při těchto vysokých teplotách hrubne zrno. Toto křehnutí lze odstranit snížením obsahu uhlíku a kyslíku v oceli nebo vázáním uhlíku na stabilní karbidy (legováním niklem, titanem atd.).

V porovnání s austenitickými Cr-Ni oceli jsou pevnostní hodnoty feritických ocelí srovnatelné, ale nižší než u aluminidu železa a Nimonicu viz. **tab. 3.9**. Z hlediska koroze pod napětím jsou chromové oceli výrazně lepší než Cr-Ni oceli, naopak creepové vlastnosti jsou u Cr-Ni ocelí lepší viz **tab. 3.9**. Chromové oceli mají oproti Cr-Ni ocelím vyšší tepelnou vodivost, nižší teplotní roztažnost (stejná jako u šedých litin) a jsou feromagnetické.

Chromové oceli se doporučují [22] především do oxidačního i redukčního prostředí obsahujícího navíc síru, alkalické sírany, olovo a sloučeniny vanadu, kde austenitické Cr-Ni oceli neobstojí. V oxidační atmosféře se sírou je lze doporučit asi do 1000°C, v redukčních podmínkách se sírou je lze použít do 900°C. Při používání chromových ocelí je třeba se vyhnout teplotám 400-500°C (křehkost při 475°C) a 600-750°C [24].

V experimentální části této práce byla jako reprezentant třídy chromových ocelí použita ocel ČSN 417 153 patřící mezi chromové oceli s vyšším obsahem Cr (17hm.% a více), které jsou používány jako konstrukční materiály kovových rekuperátorů sklářských tavících agregátů, plunžrů, míchadel, výtokových misek, hradítek atd.

3.2 Chování chromniklových ocelí za vysokých teplot

Austenitické chromniklové oceli patří ve sklárství k nejpoužívanějším. Je to především díky dobré odolnosti vůči oxidaci, dobré strukturní stabilitě a velmi dobrým mechanickým vlastnostem při vysokých teplotách (především creepová odolnost viz. **tab. 3.9**) [22]. Při použití ocelí typu 1Cr25Ni20 (ČSN 417 255) v oxidačním prostředí do 1100°C, v nauhličujícím prostředí do 900°C a v redukčním prostředí obsahujícím síru do 700°C je třeba respektovat, případně se vyhnout oblastem vylučování karbidů, tvorby fáze σ a oblasti křehkosti kolem teploty 475°C.

Při ohřátí chromniklových ocelí do oblasti teplot 500 – 800°C dochází již po několika vteřinách

k vylučování karbidů $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$, které se vyloučí na hranicích austenitických zrn, protože rozpustnost uhlíku v austenitu je při těchto teplotách velice malá [24]. Stejný účinek bude mít i pomalé ochlazování z teplot nad 1000°C . Vyloučené karbidy znehodnocují vlastnosti ocelí, snižuje se tvárnost, houževnatost a zvyšuje se mezikrystalová koroze (karbidy vyloučené na hranicích zrn). Vyloučené karbidy chromu způsobují ochuzení povrchové vrstvy austenitického zrna o chrom, tím tyto oblasti rychleji podléhají korozi. Karbidy také zvyšují pnutí na hranicích zrn, které opět korozi podporuje. Více náchylné ke korozi jsou oceli hrubozrnné a také místa, která byla svařována.

Mezikrystalovou korozi a křehkost žárupevných ocelí lze odstranit žíháním při teplotách $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$, kterým se odstraní karbidové segregáty. Dalšími opatřeními jsou snížení uhlíku na $0,03\text{hm.}\%$ a vázání uhlíku a dusíku do velmi stálých karbidů či nitridů, které se téměř nerozpouštějí ani při vysokých teplotách, k tomu se nejlépe hodí opět titan, niob, tantal také molybden, vanad a wolfram.

Stejně jako u feritických chromových ocelí, tak i u chromniklových ocelí se vyskytuje křehká fáze σ . Fáze σ se vylučuje v oblasti teplot $550\text{--}900^\circ\text{C}$. Vylučování této fáze je pomalejší s klesající teplotou a se snižujícím se obsahem chromu obsaženého v oceli (ocel se musí nacházet v oblasti $\gamma+\sigma$). V ocelích bez feritu ($2\text{Cr}25\text{Ni}20$) se objeví σ fáze až po 2 týdnech žíhání při $800\text{--}850^\circ\text{C}$.

Fáze σ je velmi nežádoucí, protože výrazně snižuje houževnatost. Již při $5\text{hm.}\%$ fáze σ se projeví citelným poklesem vrubové houževnatosti a tažnosti, naopak roste pevnost a tvrdost, které se někdy využívá záměrně. Fázi σ lze opět odstranit žíháním při $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$ po dobu 30. min. To lze však použít pouze pro oceli pracující zastudena a při nízkých teplotách. Jestliže se oceli používají v kritických teplotách $500\text{--}900^\circ\text{C}$, musí se složení oceli upravit tak, aby leželo, co nejhluběji v oblasti γ .

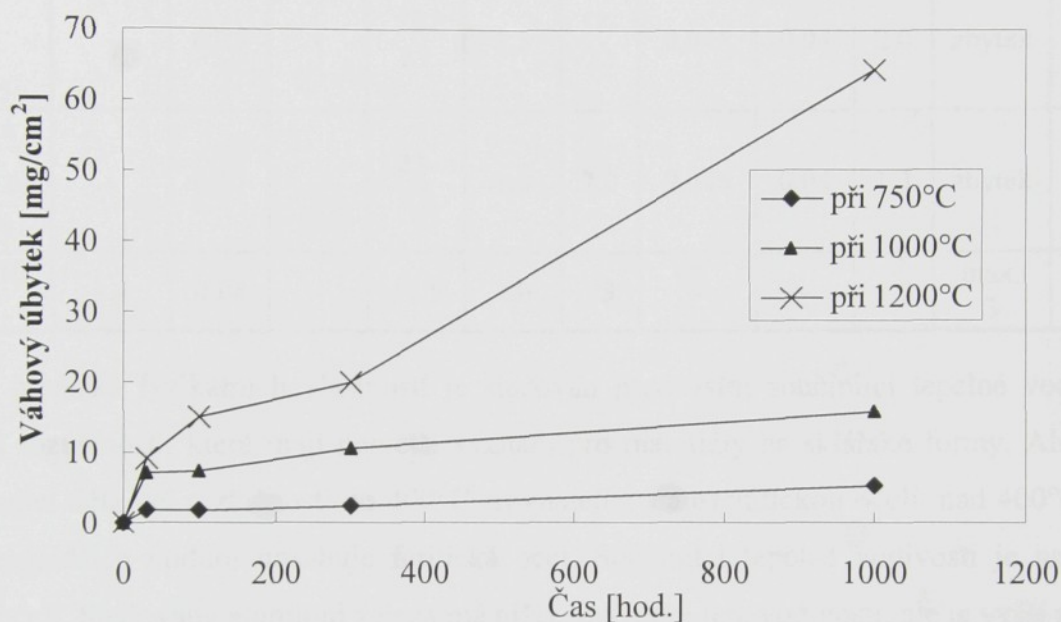
V porovnání s chromovými ocelemi jsou dobře svařitelné a mají vysokou odolnost proti opotřebení a dobrou leštitelnost (v hodné pro sklářské formy). Tvrdost klesá výrazněji až nad teplotou 700°C .

Mezi negativní vlastnosti chromniklových ocelí patří především vyšší součinitel tepelné roztažnosti a nízká tepelná vodivost viz. **tab. 3.8**. Tyto oceli nelze použít pro kontakt se sklovinou obsahující síru a její sloučeniny. Pro styk se sklovinou je ještě kladen důraz na nízký obsah uhlíku pod $0,1\text{hm.}\%$. Obrobitelnost je také vůči chromovým ocelím horší

Ocel typu $1\text{Cr}25\text{Ni}20$ je jednou z nejpoužívanějších austenitických ocelí jak pro výrobu forem (hlavně lisovacích), tak i na výrobu konstrukčních prvků rekuperátorů, chladících komorových a pásových pecí, pro výrobu dmychadel vzduchu pracujících při vysokých teplotách (např. vířivé atmosféry chladících pecích), pro výrobu naběracích tyčí ("píšťal"), hlavic, ústníků atd.

3.3 Chování žárupevných nikl-chromových slitin typu NIMONIC za vysokých teplot

Nikl-chromové slitiny se vyznačují vysokou žáruvzdorností a strukturní stabilitou též vysokou žárupevností [22]. V důsledku toho tyto slitiny nacházejí použití v plynných korozních atmosférách i v přímém kontaktu se sklovinou a to všude tam, kde už vysokolegované oceli svými mechanickými vlastnostmi neobstojí viz **tab. 3.9**. Běžně se doporučují používat do teplot 1000 - 1200°C. Proto byla také sledována korozní odolnost za vysokých teplot na vzduchu viz. **obr 3.9**. Jedná se o korozní úbytek při různých teplotách. Úbytek s rostoucím časem a teplotou roste.



Obr. 3.9 – Váhový úbytek Nimonicu 80A na vzduchu při teplotách 750, 1000 a 1200°C [25]

Vlivem velkého obsahu niklu tyto slitiny korozně nevyhovují pouze v sirných a silně redukčních podmínkách. Velmi nepříznivou vlastností těchto slitin je jejich vysoká cena základních kovů i legur a některé nevyhovující mechanické vlastnosti. Z nich nejvýraznější je nízká tepelná vodivost, která je především nepříznivá při použití na sklářské formy.

Nikl- chromové slitiny si našly své uplatnění především v oblastech přímého kontaktu se sklovinou nebo v případech vysokého teplotního namáhání spojeného s mechanickým namáháním a korozi. Jedná se především o části dávkovačů, kovových rekuperátorů držáků Mo-elektrod, míchadel, hradítek, válců na ploché sklo atd.

3.4 Mechanické a fyzikální vlastnosti srovnávaných materiálů

Materiály srovnávané s aluminidem železa v kontaktu se sklovinou byly voleny tak, aby reprezentovaly materiály zmíněné v předchozích odstavcích. Jsou to feritická ocel (ČSN 417 153, ekvivalent AISI 446), austenitická ocel (ČSN 417 255, ekvivalent AISI 310) a niklová slitina (NIMONIC 80 A) viz. **tab. 3.7** [26]. Jsou to materiály, na které jsou kladeny vysoké nároky - chemická odolnost, optimální mechanické vlastnosti za vysokých teplot, v případě sklářských forem

nízká teplotní roztažnost a vysoká tepelná vodivost. Při tom by měly být obrobitelné a svařitelné. Složení a vlastnosti vybraných materiálů jsou v **tab.3.8** a **tab. 3.9** současně s údaji o aluminidu železa zkoušeného v této práci.

Tab. 3.7 – Chemické složení sledovaných materiálů [22,24]

materiály	chemické složení [hm. %]											
	Al	C	Ce	Cr	Mn	Ni	P	S	Si	Fe	Co	Ti
aluminid železa	16,13	0,04	0,06	2,85	0,46	-	-	-	-	zbytek	-	-
austenická ocel ČSN 417 255	-	0,25	-	23-27	1,5	18-22	0,045	0,03	2,0	zbytek	-	-
feritická ocel ČSN 417 153	-	0,15	-	23-27	1,0	2,0	0,045	0,04	1,3	zbytek	-	-
NIMONIC 80 A	1,4	0,08	-	19,5	1,0	75	-	-	1,0	max. 3	max. 2	2,4

Z hlediska fyzikálních vlastností je sledován především součinitel tepelné vodivosti a také součinitel roztažnosti, které mají největší význam pro materiály na sklářské formy. Aluminid železa má součinitel délkové roztažnosti do 400°C srovnatelný s austenitickou ocelí, nad 400°C je již vyšší. Naopak nejnižších hodnot dosahuje feritická ocel. Součinitel tepelné vodivosti je nejpříznivější u feritické oceli. Sledovaný aluminid železa má nižší součinitel tep. vodivosti, ale je vyšší než-li u slitiny Nimonic 80 A.

Pevnost aluminidu železa kolem teploty 600°C je vysoká v porovnání s ocelmi, vyšších hodnot dosahuje pouze Nimonic 80A. Creepová odolnost je oproti srovnávacím materiálům u sledovaného složení aluminidu železa poměrně nízká, dá se však zvýšit mez tečení vhodným legováním a tepelným zpracováním viz. odstavec 2.3 na 200 hod. při teplotě 593°C a 207 MPa [10].

Korozní odolnost aluminidu železa na vzduchu i v sulfidačních plynech je velice dobrá. Například váhový přírůstek na vzduchu při vysokých teplotách u slitiny Nimonic 80A jsou řádově jednotky mg/cm² oproti aluminidu železa, kde přírůstek činí řádově setiny mg/cm² viz **obr. 3.9** a **2.6**. Z **obr. 2.7** je patrný vysoký váhový přírůstek chromniklové oceli (AISI 310 SS) v porovnání s aluminidem železa.

Tab. 3.8 – Fyzikální vlastnosti sledovaných materiálů [27, 22]

vlastnosti	teplota [°C]	aluminid železa Fe28Al5Cr0.05B0,02C	austenitická ocel ČSN 417 255	feritická ocel ČSN 417 153	NIMONIC 80 A
hustota ρ [kg m ⁻³]		6720	7950	7600	8190
součinitel délkové roztlačnosti α [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	100	15,4	16	-	12,7
	200	15,9	16,7	10,5	-
	400	17,9	17,5	11,5	14,1
	600	20,4	18,0	12,0	15,0
	800	21,8	18,5	12,5	16,2
	1000	23,4	18,8	-	18,1
tepelná vodivost λ [W m ⁻¹ K ⁻¹]	20	-	15,0 (14,0)	17	11,2
	200	13,5	-	-	-
	400	15,8	18,7	23,0	-
	600	17,8	-	24,0	-
	800	19,4	-	26,0	-
	1000	21,8	-	-	-
měrný elektrický odpor ρ [10 ⁻⁸ Ω m]	20	148,5	90	110	124

Tab. 3.9 - Mechanické vlastnosti sledovaných materiálů [22, 26, 27]

vlastnosti	teplota [°C]	aluminid železa Fe28Al5Cr0.05B0,02C	austenitická ocel ČSN 417 255	feritická ocel ČSN 417 153	NIMONIC 80 A			
tvrdost [HV]	20	286 ³⁾	max.220 HB	140 HB	200-250 (žíhaný stav) 290- 370 (tvrzený stav)			
mez pevnosti R _m [MPa]	20	973 ¹⁾ , 752 ²⁾	590	490	1180			
	600 / 650	460/-	450 /385	- /128	-			
	700	-	340	-	850			
mez kluzu R _e [MPa]	20	480 ¹⁾ , 382 ²⁾	310	350	770			
	600 / 650	340/ -	150 / 145	- /107	-			
	700	-	140	-	650			
tažnost [%]	20	14	47	26	27			
	600 / 650	40/ -	33 / 35	- /48,5	-			
	700	-	36	-	24			
creepová odolnost								
		100 [hod.]	1000 [hod.]	1000 [hod.]	10000 [hod.]	1000 [hod.]	10000 [hod.]	1000 [hod.]
mez pevnosti při tečení [MPa]	600	130 ⁴⁾	60 ⁴⁾	160	110	39	21	650 ⁶⁾
	800	13 ⁵⁾	6 ⁵⁾	35	15	8	6	110 ⁶⁾
mez tečení 1% [MPa]	600	75 ⁴⁾	-	-	105	-	21	-
	800	4,6 ⁵⁾	-	-	7	-	2	-

1) pro materiál Fe28Al5Cr0,1Zr0,05B [11]

2) pro matriál Fe28Al4Cr [11]

3) pro materiál Fe28Al4Cr0,1Ce

4) [29]

5) [28]

6) [25]

4 KOROZNÍ ÚČINKY SKLOVINY NA SLEDOVANÉ KOVY A SLITINY

Kovové materiály, které se používají v přímém styku se sklovinou, se uplatňují především v pracovní části sklářského tavícího agregátu (sklářská tavící pec). Jedná se především o elektrody, držáky elektrod, termočláňkové trubky, součásti feederů (žlabů), součásti dávkovacích zařízení – plunžry, misky, výtokové trubky, nůžky atd. [30, 22]. Při tavení skla jsou na ně kladeny specifické požadavky viz. odstavec 3. Kovy pracují obvykle při vysoké teplotě za působení silných korozních účinků skloviny. V mnoha případech však dochází ještě ke složitějším korozním situacím, které se vyznačují kombinovaným prostředím vzduchu, výparů ze skloviny, spalin, zbytků mazadel apod. např.: na povrchu sklářských forem, rekuperátorových trubek a dalších sklářských zařízení [22].

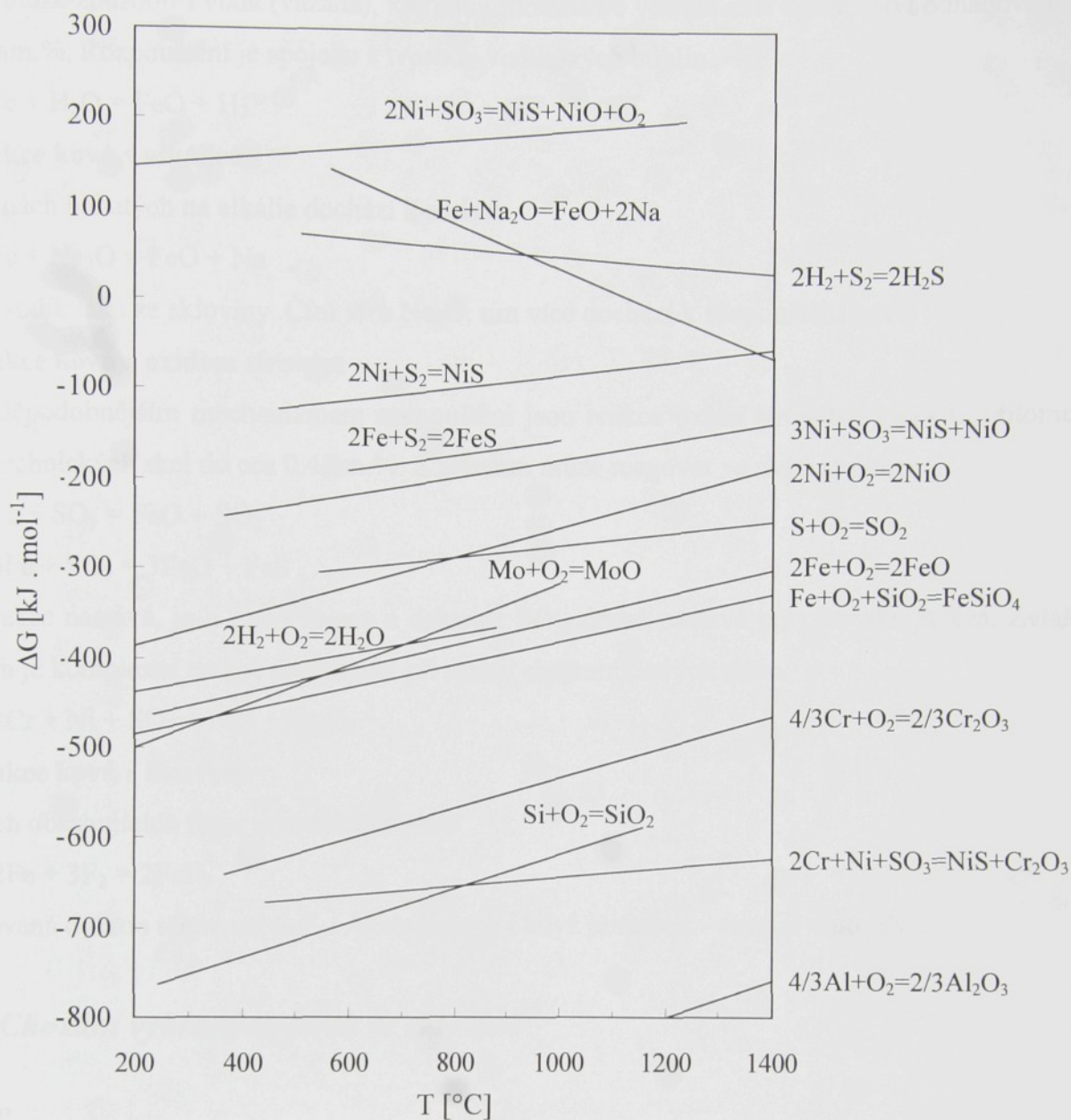
4.1 Koroze kovů ve sklovině

U kovových materiálů přicházejících do přímého kontaktu se sklovinou je důležité sledovat reakce kovů a skloviny. Při těchto reakcích nesmí vznikat nežádoucí produkty (šlírý, zabarvení skla, bubliny), které by zapříčinily znehodnocení výrobku.

Rozpouštění kovů ve sklovině má většinou charakter oxidace (s výjimkou drahých kovů Au, Pt, Ag). Oxidace ve sklovině se liší od oxidace v plynném prostředí tím, že se netvoří povrchová ochranná vrstva, vytvořené oxidy se okamžitě rozpouštějí v okolní sklovině a jsou odnášeny difusí a prouděním. Může se jen vytvořit ochranná vrstva v podobě „mrtvé“ vrstvičky skloviny na povrchu kovu nasycené korozními produkty při sníženém účinku difuze a proudění skloviny např. při vyšší viskozitě skloviny.

Obvykle je rychlost rozpouštění řízená samotnou chemickou reakcí, tedy zpravidla rychlostí transportu oxidačního činidla k fázovému rozhraní (povrch kovové součásti) a také rychlostí transportu rozpouštěného kovu k fázovému rozhraní z hloubky kovu a tvorbou vrstviček změněného složení u povrchu kovu. Dále rychlost procesu je ovlivněna rychlostí transportu rozpuštěných iontů ve sklovině (rychlost difuze a proudění). Rozhodující vliv na rychlost koroze většiny kovů má „oxidační charakter“ skloviny. Čím více je ve sklovině rozpuštěného kyslíku, SO_3 a ostatních oxidovadel, jako je arsen, vícemocné kovy atd., tím rychleji bude korodována většina kovů.

Pravděpodobnost popsaných korozních reakcí u jednotlivých kovů lze posoudit podle jejich volné entalpie v závislosti na teplotě, která je uvedena na **obr. 4.10**. Entalpie všech látek jsou uvažovány ve volném stavu, ve skupenství příslušejícím dané teplotě. Z grafu lze odhadnout pravděpodobnost jednotlivých reakcí. Je tedy patrné, že chrom bude oxidovat velice rychle naopak hliník reaguje s kyslíkem až v roztaveném stavu. Železo ze sledovaných kovů má reakční schopnost střední.

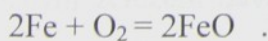


Obr. 4.10 – Teplotní závislost reakční volné entalpie některých reakcí, provázejících rozpouštění kovů ve sklovině [22]

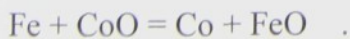
Mechanismus rozpouštění kovu může mít různý průběh podle převládajících podmínek. Železo je dále uvedeno jako příklad :

1. Oxidace kovů kyslíkem

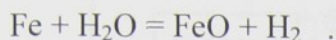
Nejjednodušší je oxidace kyslíkem rozpuštěným ve sklovině nebo difundujícím z atmosféry, případně rozpuštěným v kovu podle rovnice



Kyslíku je ve sklovině přítomno velmi málo, jeho přenašečem mohou být i některé kovy (Fe, Mn, Cr, Ti, atd.) vyskytující se ve sklovině ve dvou oxidačních číslech, např. Fe^{2+} , Fe^{3+}

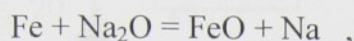


Oxidaci může způsobit i voda (vázaná), která je přítomna ve většině skel v množství odhadovaném asi na 0,05 hm.%. Rozpouštění je spojeno s tvorbou vodíkových bublin



2. Reakce kovů s alkáliemi

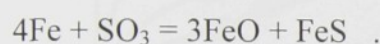
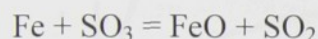
V taveninách bohatých na alkálie dochází k reakci:



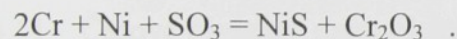
přičemž sodík téká ze skloviny. Čím více Na_2O , tím více dochází k rozpouštění kovu.

3. Reakce kovů s oxidem sírovým

Nejpravděpodobnějším mechanismem rozpouštění jsou reakce oxidu sírového, který je přítomen ve většině technických skel do cca 0,4 hm.%. S železem může reagovat ve dvou stupních

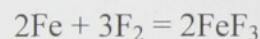


První reakce nastává, je-li málo železa a dostatek SO_3 , druhá nastává při přebytku železa. Zvláštním případem je komplexní reakce nastávající při reakci chromniklových slitin



4. Reakce kovů s fluorem

Ve sklech obsahujících fluor je možná i reakce

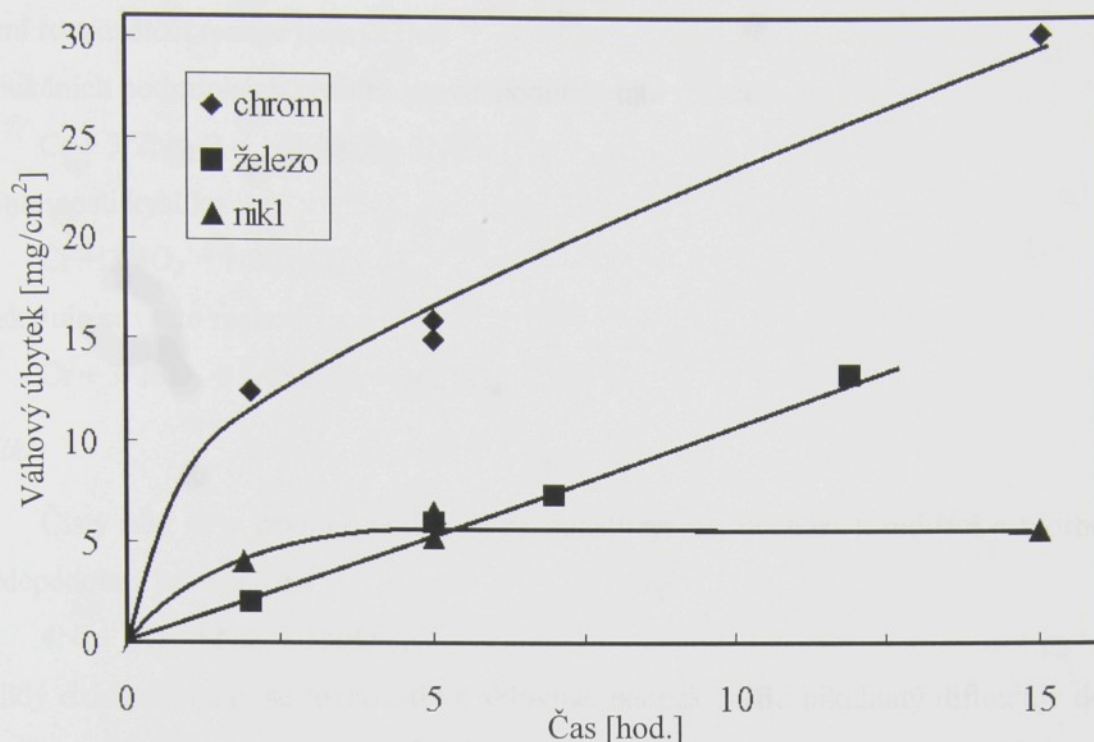


podporovaná dobrou těkavostí FeF_3 . Analogicky – i když pomaleji – reagují chloridy.

4.1.1 Chování vybraných kovů ve sklovině

1. Železo

Čisté železo se rozpouští podle rovnic uvedených v předchozí kapitole. Odolnost železa je střední, jak je patrné z termodynamických hodnot na **obr. 4.10**. Rychlost rozpouštění byla zjišťována při 1300 °C v bílé obalové sklovině s 0,39 hm.% SO_3 [22], výsledky jsou uvedeny na **obr. 4.11**. Rozpouštění probíhá konstantní rychlostí přibližně $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Během pokusu docházelo k zvýšení obsahu síry v železe až na 0,072 hm.% S. Povrch kovu je hladký a lesklý, zcela prostý oxidů. Dochází k zvýraznění hranic zrn v kovu. Redukčním působením železa vznikají sulfidy, které se zbylým trojmocným železem dávají poměrně intenzivní ambrové zbarvení (sklovina hnědé až černé barvy) těsně u kovu. Dále od kovu je sklovina zelená.



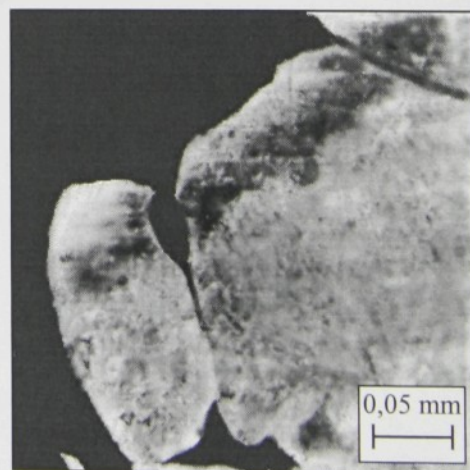
Obr. 4.11 – Časová závislost rozpouštění čistých kovů v sodnovápenaté obalové sklovině při 1300 °C [22]

2. Chrom

Čistý chrom se rozpouští ze zkoumaných kovů nejrychleji viz **obr. 4.10**. Po 15 hodinách zkoušky při 1300 °C byl povrch kovu pokryt dobře lpící zelenou až modrou sklovinou. Blízko okraje vzorku z chromu se v kovu objevují šedé vměstky ve tvaru krychliček (silicid či nitrid chromu), na okrajích se tvoří ohraničená vrstvička základního materiálu, do něhož zasahují protáhlé šedé vměstky, jak je vidět na **obr. 4.12**. Tato vrstvička pravděpodobně zpomaluje průběh koroze, i když toto



Obr. 4.12 - Struktura čistého chromu po 15 hod. v sodnovápenaté sklovině při 1300°C. Je patrná tvořící se povrchová vrstvička. Leptáno glycerolovou lučavkou [22]

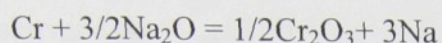


Obr. 4.13 - Struktura čistého niklu po 5 hod. v sodnovápenaté sklovině při 1300°C. Leptáno peroxosíranem amonným. Světlé útvary je nikl, tmavé pole je tvořeno sklovinou [22]

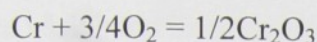
zpomalení není veliké.

Hlavní rozpouštěcí reakce jsou [23]:

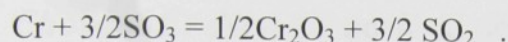
v redukčních podmínkách probíhá pravděpodobně tato reakce



v přítomnosti kyslíku

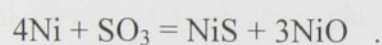


a vyskytuje se i tato reakce



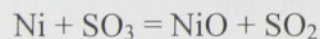
3. Nikl

Čistý nikl se v prvních hodinách rozpouští rychle, dochází k oxidaci a tvorbě sulfidů. Velmi pravděpodobná je i reakce

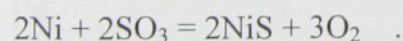


Vzniklý oxid nikelnatý se rozpouští ve sklovině, naopak sulfid nikelnatý difunduje do kovu a vytváří povrchovou vrstvu chránící před dalším rozpouštěním niklu. Na povrchu niklu se objevují drobné kráterky a povrch má charakter „krokodýlí kůže“. Dochází k viditelné mezikrystalové korozi, lom je hrubě krystalický. Dochází ke značnému nasycení kovu sírou až na 0,39 hm.% S. Vměstky sulfidu nikelnatého lze pozorovat i na výbrusu, přestože většina z nich vytvořila sulfidické eutektikum. Toto eutektikum má velmi nízký bod tání (jen 645°C) a vyplňuje hranice zrn v kovu viz **obr. 4.13**.

Sklovina se zbarvuje modravě. U povrchu kovu se objevují bublinky nasvědčující nejpravděpodobněji na reakci :

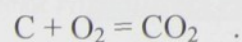


nebo



4. Uhlík

Je součástí všech ocelí a slitin na bázi Fe-Cr-Ni. Vysoké hodnoty reakční volné entalpie uhlíku svědčí o přednostním oxidování vůči mateřskému kovu. Platí rovnice :

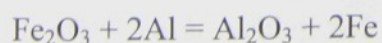


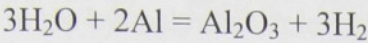
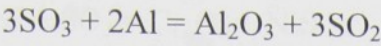
Nejvíce se však uplatňuje rovnice :



5. Hliník

Může reagovat se sklovinou jen v roztaveném stavu viz **obr. 4.10**. Hliník má silné redukční účinky, prokázány byly tyto reakce :





Redukce může pokračovat až na H₂S. Míra redukce záleží na množství hliníku, které je k dispozici. Vyredukované kovy se obvykle rozpustí v roztaveném hliníku. Nejčastější je tvorba kovového křemíku, který tvoří ve sklovině černé kamínky. Je pravděpodobné, že se hořík bude chovat stejně, redukce však bude intenzivnější.

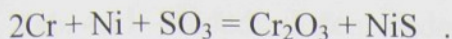
4.1.2 Chování Cr-Ni a Cr ocelí ve sklovině

Pro styk s roztavenou sklovinou se nyní nejčistěji používají Cr – Ni a Cr oceli. Laboratorní korozní pokusy [22] byly provedeny za statistických podmínek v bílé obalové sklovině s 0,39 hm.% SO₃ při 1300°C po dobu 5 hodin, většina pokusů byla opakována několikrát. V **tab. 4.10** jsou uvedeny korozní úbytky a také chemické složení vzniklých oxidačních produktů. Barva skloviny byla po pokusu obvykle zelená až zelenohnědá, u méně odolných vzorků až černá, a to v závislosti na množství rozpuštěného kovu i na zbývajícím oxidačním stavu skloviny. U kovů s obsahem uhlíku nad 0,1 hm.% C bylo možno dokázat oduhličení, k nasíření došlo u všech slitin. Nejvíce u Ni-Cr ocelí s vysokým obsahem niklu, naopak u slitin na bázi Ni-Cr je nasíření menší.

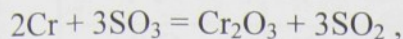
Tab. 4.10 – Koroze slitin Fe – Ni – Cr v obalové sklovině, 1 300°C / 5 hodin. První číslo znamená desetiny procenta uhlíku, další střední obsah příslušného kovu v procentech [22].

kov nebo slitina	koroze		složení úbytku – oxidační produkty [%]		
	mg.cm ⁻²	mm/rok	Fe	Cr	Ni
Fe	5,9	13	100	-	-
Cr	15,8	39	-	100	-
Ni	4,8	10	-	-	100
2Cr25Ni	27,1	58	66	34	-
2Cr24Ni19	62,3	131	54	36	10
Cr21Ni77	32,2	82	-	95	5

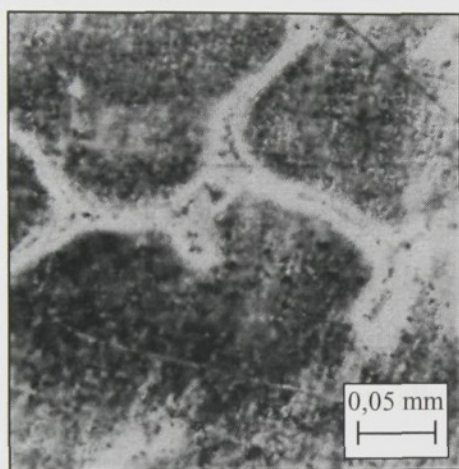
Ze známé rychlosti rozpouštění čistých kovů a ze složení jednotlivých slitin byly vypočítány teoretické rozpouštěcí rychlosti pro jednotlivé slitiny a jejich složky. Teoretická rozpouštěcí rychlost je rychlost rozpouštění čistých kovů obsažených v jednotlivých slitinách. Tato teoretická rozpouštěcí rychlost souhlasí se skutečností jen v případě nejméně legovaných ocelí s 12-14 hm.% Cr a u slitiny Inconel (1Cr24Ni77). U slitin Fe-Cr-Ni je korozní rychlost 3-7 krát vyšší, než by odpovídalo teoretické hodnotě. Ztráta niklu je u všech slitin malá a zhruba odpovídá teoretické hodnotě rychlosti. Ztráta železa u chromových ocelí a vysokolegovaných niklových slitin odpovídá také teoretické hodnotě rychlosti, naopak u ocelí Ni-Cr je koroze železa asi 10 krát rychlejší a u slitiny Fe-Cr-Ni se chrom rozpouští asi 5-9 krát rychleji než teoretická rychlost. Výsledky ukazují, že nikl ve slitinách Ni-Cr-Fe urychluje rozpouštění železa a především chromu. Tento vliv lze vysvětlit smíšenou korozní reakcí:



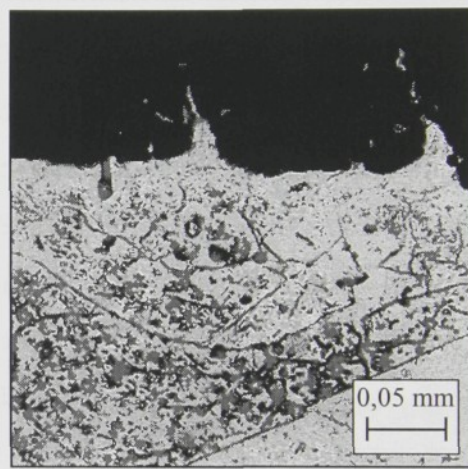
Chrom může být nahrazen železem. Postup rozpouštění je rychlejší než podle reakce



protože stačí pouze třetinové množství SO_3 . První reakce, která nastává u Cr-Ni-slitin a ocelí, je podporována dobrou rozpustností NiS v kovu. Při jejím průběhu nevznikají bubliny, zatímco u druhé reakce bubliny vznikají. Některé praktické zkušenosti ukazující, že Cr-oceli jsou náchylnější k tvorbě bublin než Cr-Ni-oceli. Struktura zkušebních vzorků byla ovlivněna zpravidla více než u čistých kovů, typické příklady jsou uvedeny na **obr. 4.14 a 4.15**. U všech vzorků dochází ke zvýraznění hranic zrn, přecházejícímu u Ni-Cr-oceli ve zřetelnou mezikrystalovou korozi. U všech zkoumaných ocelí se na povrchu vytvořila jasně ohraničená vrstvička o tloušťce až 0,1 mm. V této povrchové vrstvičce bylo vždy velké množství vměstků (pravděpodobně sulfidů). U Ni-Cr ocelí byla tvořena čistým niklem.



Obr. 4.14 - Struktura slitiny Cr21Ni77 po 5 hod. při 1300 °C v sodnovápenaté sklovině. Leptáno $\text{CuSO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Patrná mezikrystalová koroze [22]



Obr. 4.15 – Rozhraní mezi slitinou 1Cr24Ni77 a sklem po 5 hod. v sodnovápenaté sklovině při 1300 °C. Na povrchu se vytvoří ostře ohraničená vrstvička s četnými vměstkami. Leptáno $\text{CuSO}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ [22]

4.2 Použité skloviny

Čirá obalová sklovina

Čirá obalová sklovina, která se řadí k nejběžněji taveným sklovinám, se využívá pro obalové účely především lahve, sklenice atd. [31]. Je odvozená ze systému $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Výchozí složkou sklářského kmene je SiO_2 jako sklotvorný oxid, který je zastoupen v množství 70 - 74 hm.%. Dalšími vnášenými oxidy do skloviny jsou alkálie Na_2O méně pak K_2O , dále pak CaO a v malém množství Al_2O_3 , MgO viz. **tab. 4.11**.

Tab. 4.11 Příklady složení sledovaných skel [31]

oxidy [hm.%]	čirá obalová sklovina	ambrová sklovina	olovnatý křišťál	opálová sklovina
SiO ₂	72,4	73,4	59	66,9
Al ₂ O ₃	1,7	2,0	-	6,9
Fe ₂ O ₃	0,05	0,22	-	0,08
CaO	9,6	8,0	1,9	4,8
MgO	1,7	3,0	-	0,4
K ₂ O	0,6	0,4	12,0	2,2
Na ₂ O	13,8	13,0	2,0	13,3
SO ₃	0,18	-	-	-
BaO	0,2	-	-	1,6
F	-	-	-	5,9
ZnO	-	-	1,5	-
PbO	-	-	25,0	-

Ke sklářskému kmenu se přidávají střepy v množství 40 – 60 %, které tvoří konečnou vsázku. Přidávané střepy snižují výrazně náklady na tavbu skloviny. Odchytky ve složení souvisí s požadavky na lepší tavitelnost, popř. i délku tvarovacího intervalu (viskozita skloviny, při které lze tvarovat) nebo na chemickou či mechanickou odolnost. Při použití méně kvalitních písků se běžně provádí odbarvování. Požadavky na homogenitu skloviny se v poslední době zvyšují s ohledem na trend k velmi lehkým, tenkostěnným a přitom dostatečně pevným obalům. Podobné chemické složení mají také skla plochá, ovšem s nižším obsahem alkálií a vyšším obsahem SiO₂ + Al₂O₃.

Ambrová sklovina

Ambrové sklo se používá také ve velkém množství pro obalové účely, ale i pro výrobu dekorativních předmětů. Tato sklovina má podobné složení jako bílá obalová sklovina viz. **tab. 4.11**. Hnědého zabarvení se dosáhne obohacením kombinací oxidů Fe₂O₃ + MnO v poměru 1 : 2 až 1 : 3 nebo nejčastěji barvicím účinkem malého množství železa (stačí 0,1-0,25 hm.% Fe₂O₃) a síry. Toto zabarvení je vyvolané redukcí sloučenin síry uhlíkem za přítomnosti oxidů železa přičemž vzniká rovnováha iontového seskupení Fe²⁺-Fe³⁺-S²⁻-S²⁻₄. Tento způsob tavení je velmi citlivý na oxidačně-redukční podmínky. Hnědé obalové sklo (ambrové) nejlépe absorbuje ze všech barevných obalových skel krátkovlnné škodlivé záření, které znehodnocuje nápoje a potraviny.

Olovnatá sklovina

Olovnaté sklo s obsahem více než 24 hm.% PbO a s indexem lomu vyšším než 1,545 se dnes označuje jako křišťálové sklo [31, 32]. Složení je uvedeno v **tab. 4.11**. Dříve pojem křišťálové sklo znamenal velmi kvalitní druh čírého, bezbarvého skla s vysokým leskem. V historii pak vynikly především pojmy český (draselnovápenatý) a anglický (draselnoolovnatý) křišťál. Používá se pro umělecké vysoce dekorativní výrobky s hlubokým brusem a také pro užitkové výrobky. Kromě toho se oxidu olovnatého také používá jako složky skel zvyšující absorpci radioaktivního záření.

Při výrobě křišťálů je kladen důraz na brilantní vzhled, proto se tato skla taví ze surovin s nízkým obsahem barvicích složek, zejména oxidů železa (méně než 0,025 hm.% Fe_2O_3) a Cr_2O_3 . Téměř vždy se sklo odbarvuje, a to jak chemicky, tak i fyzikálně. Snadné odbarvení podporuje samotné PbO , který zvyšuje i index lomu. K samotnému odbarvení se používá u draselnoolovnatých křišťálů zejména NiO . Olovnatá skla mají měrnou hmotnost větší než běžná sodnovápenatá skla (bílá obalová sklovina), při tavení jsou citlivá na redukční prostředí. Surovinou pro vnášení PbO do skla je nejčastěji suřík Pb_3O_4 , oranžově červený prášek připravovaný chemickou cestou. Méně často používanými surovinami jsou klejt (PbO) a dusičnan olovnatý $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Opálová sklovina

Opálová skla se řadí mezi skla "zakalená". Tato skla mají v základní hmotě rozptýleny cizorodé částice, jež mají rozdílný index lomu od okolního skla, takže rozptylují světlo. Zákal může být ve skle způsoben disperzní fází krystalickou, skelnou či plynnou. Stupeň zákalu závisí na rozdílu indexů lomu, na velikosti částic a na jejich počtu v objemové jednotce. Zakalená skla se používají zejména pro osvětlovací techniku, k dekoračním účelům, v bižutérii atd.

Opálová skla mají mléčný zákal, který je způsobený částicemi o velikosti 1 až 3 μm v počtu přibližně 10^5 na mm^3 . U opálů se většinou zákal vyvolává fluoridy, které jsou přímo zaváděné do vsázky (např. Na_3AlF_6 , CaF_2 , Na_2SiF_6). Sklo v tomto případě nejčastěji zakalí krystalky NaF a CaF_2 , sklo pak v průměru obsahuje 5 – 6 hm.% analyticky stanoveného fluoru viz. **tab.4.11**. Fluor při tavení velice silně těká (20-50%), proto v sázce musí být dostatečné množství fluoru, aby bylo dosaženo požadovaného zákalu.

E X P E R I M E N T Á L N Í V Ý S L E D K Y

5 EXPERIMENTÁLNÍ METODIKA

5.1 *Mechanická příprava vzorků*

Pro korozní testy byly použity sledovaný aluminid železa a pro srovnání již dříve zmiňované materiály (kapitola 3), které reprezentují nejužívanější kovy ve sklárství. V kapitole 3 jsou také shrnuty sledované vlastnosti a chemické složení materiálů je uvedeno v **tab. 5.12**.

Tab. 5.12 – Chemické složení sledovaných materiálů [22,24]

	chemické složení							[at.%]				
								[hm.%]				
	Al	C	Ce	Cr	Mn	Ni	P	S	Si	Fe	Co	Ti
aluminid železa	28,40	0,16	0,02	2,60	0,40	-	-	-	-	zbytek	-	-
	16,13	0,04	0,06	2,85	0,46	-	-	-	-	zbytek	-	-
austenická ocel ČSN 417 255	-	1,12	-	23,78 - 27,79	1,47	16,41 - 20,16	0,078	0,05	3,83	zbytek	-	-
	-	0,25	-	23,00 - 27,00	1,50	18,00 - 20,00	0,045	0,03	2,00	zbytek	-	-
feritická ocel ČSN 417 153	-	0,67	-	23,83 - 26,86	0,98	1,84	0,078	0,07	2,49	zbytek	-	-
	-	0,15	-	23,00 - 27,00	1,00	2,00	0,045	0,04	1,30	zbytek	-	-
NIMONIC 80 A	2,73	0,35	-	19,71	0,96	67,15	-	-	1,87	max. 2,82	max. 1,78	2,63
	1,40	0,08	-	19,50	1,00	75,00	-	-	1,00	max. 3,00	max. 2,00	2,40

Složení studovaného aluminidu železa se podobá materiálům označovaným FA 129 (Oak Ridge National Laboratory – USA), česká norma tohoto materiálu není. Slitina byla odlita ve VÚK – Kovohutě s.r.o., Panenské Břežany. Tavení probíhalo ve vakuové indukční peci. Při odlévání do kokily půdorysu 100x35mm byl do pece vpuštěn argon. Tamtéž byl ingot válcován s mezioperačními ohřevy při teplotě 1100°C na tloušťku 13 a 5 mm. Z plechu o tloušťce 13 mm byly vysoustruženy válečky (s osou rovnoběžnou se směrem válcování). Naopak z plechu o tloušťce 5 mm byly zhotoveny ploché vzorky viz. **tab. 5.13**, jejichž povrch byl vyfrézován a zbroušen. Také vzorky ze srovnávaných materiálů byly stejným postupem vyrobeny z plechů, pouze vzorky z oceli 17 255 byly navíc vysoustruženy z tyčoviny, jejich rozměry jsou uvedeny v **tab. 5.13**.

Tab. 5.13 – Rozměry použitých vzorků

materiál	rozměry plochých vzorků [mm]	rozměry válcových vzorků [mm]
aluminid železa	50 x 20 x 5	φ 12 x 18
ČSN 417 255	50 x 20 x 3,8	φ 15 x 18
ČSN 417 153	50 x 20 x 3	-
NIMONIC 80 A	56 x 10,3 x 5	-

Korozní testy byly provedeny ve VÚSU, a.s. Teplice za statických a dynamických podmínek. Dynamickými podmínkami se rozumí rotace vzorků ve sklovině.

5.2 Statické korozní zkoušky

Ve statických korozních podmínkách byly vzorky namáčeny do čiré obalové skloviny, do olovnatého křišťálu (24 hm.% PbO), do skloviny ambr a do skloviny opál (složení v tab. 5.14) při různých teplotách a různých časech viz. tab. 6.15.

Tab. 5.14 - Chemické složení použitých sklovin

sklovina [hm.%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	F	PbO	Sb ₂ O ₃	SO ₃
čirá obalová sklovina	74,03	1,67	0,05	10,08	0,54	0,62	12,68	-	-	-	-	0,13
olovnatý křišťál	58,60	0,10	0,02	0,04	0,02	12,94	1,99	1,42	-	24,30	0,39	-
opál	67,78	3,78	0,14	2,83	-	4,53	10,57	4,77	5,60	-	-	-
ambr	74,60	0,35	-	5,35	-	5,6	14,00	-	-	-	-	-



Obr. 5.16 – Vzorky z aluminidu železa (první zleva), oceli 17 255, oceli 17 153 a v dolní části střepy skla po statické korozní zkoušce v čiré obalové sklovině při 1100°C / 24 hod.

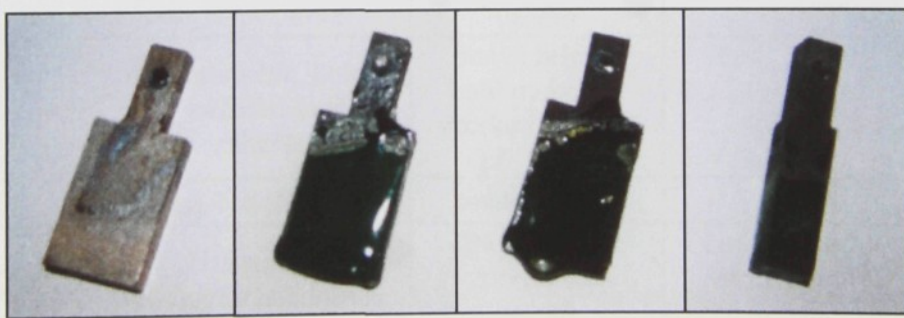
Na obr. 5.16 jsou ploché vzorky po interakci s čirou obalovou sklovinou a zabarvené střepy skla. Po prvních zkušenostech s korozními testy v čiré obalové sklovině a v olovnatém křišťálu byl vzorek aluminidu železa tentokrát ve tvaru válečku vystaven agresivnějším korozním podmínkám viz tab. 6.15. Teplota byla zvýšena až na 1350°C a prodloužena doba expozice na 96 hod. při použití

stejně čiré obalové skloviny. Při těchto korozních testech byla také použita ambrová sklovina a velice agresivní sklovina opál (**tab. 5.14**). Jako srovnávací materiál byla zvolena ocel 17 255, protože se od počátku jevila ze všech komparabilních materiálů nejodolnější.

Vzorek byl nejprve zavěšen, anebo položen (v případě válečků) do tavícího kelímku ze slinutého korundu a obsypán ze 2/3 výšky či zasypán drtí skla. Kelímek se vzorkem byl pak vložen za studena do tavící pece. Pro testy byla použita Superkanthalová LKO II M tavící pec. Po dosažení stanovené teploty, byl vzorek vystaven po určenou dobu korozním účinkům skloviny. Po ukončení experimentu byly kelímky vyjmuty z pece, vzorky z nich vytaženy a korozní stavy popsány a kvantifikovány.

5.3 Dynamické korozní zkoušky

Použity byly ploché vzorky o stejných rozměrech jako v případě statické korozní zkoušky, pouze jejich část pro upevnění byla přizpůsobena jinému uchycení. Vzorek byl za studena upevněn do držáku míchadla umístěného v peci a pod vzorek byl vložen korundový kelímek s drtí olovnatého křišťálu (24 hm.% PbO). Byl použit pouze olovnatý křišťál, protože se jevil při statické korozní zkoušce jako agresivnější. Superkanthalová pec (vyrobena ve VÚSU, a.s. dle dokumentace VÚS Hradec Králové) byla vyhřátá na stanovenou teplotu viz. **tab. 6.16**, pak byl vzorek spuštěním držáku ponořen do kelímku s roztavenou sklovinou (hloubka ponoření vzorku činila 1/3 až 1/2 výšky) a bylo zapnuto míchání (18-19 ot/min). Nižší otáčky vzorku při teplotě 1100°C byly dány vyšší viskozitou skloviny. Po uplynutí 12 hodin byl vzorek vytažen z kelímku a ponechán v peci až do vychladnutí pece, pak byl vyjmut z držáku a opět následoval popis korozních stavů. Vzorky po dynamické korozní zkoušce jsou znázorněny na **obr. 5.17**.



Obr. 5.17 – Vzorky z aluminidu železa (první zleva), oceli 17 255, oceli 17 153 a z Nimonicu 80 A po dynamické korozní zkoušce v olovnatém křišťálu při 1100°C / 12 hod. a rotaci 18 ot./min.

6 KOROZE ALUMINIDU ŽELEZA A SROVNÁVACÍCH MATERIÁLŮ VE SKLOVINĚ

Po korozních testech bylo nejprve popsáno zabarvení skloviny, stav povrchu a také struktura kovových vzorků.

6.1 Zbarvení sklovin po korozních testech

U kovů, které jsou součástí výrobního a zpracovatelského zařízení ve sklárství, je důležité sledovat, jak konkrétní kovy ovlivňují především barevně vyráběné sklo. Nežádoucí zabarvení skloviny způsobené interakcí s kovem je příčinou vzniku zmetků finálního výrobku. V **tab. 6.15, 6.16** jsou shrnuty vlivy kovů na zbarvení sklovin.

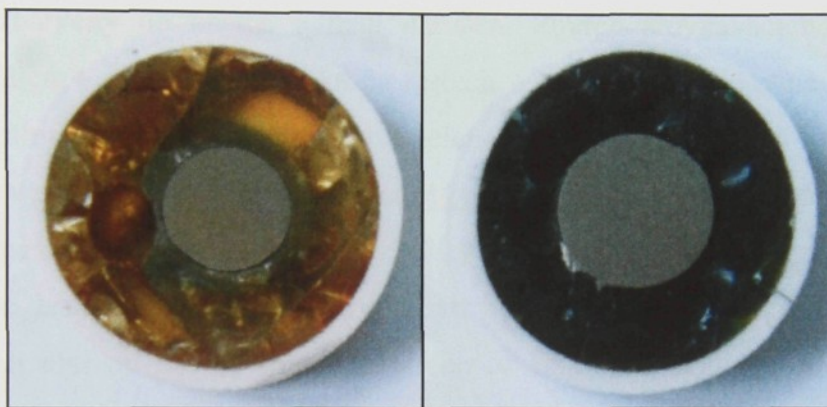
Tab. 6.15 – Statické korozní testy a zbarvení sklovin po korozních zkouškách

sklovina	teplota [°C]	čas [h]	aluminid železa	ČSN 417 255	ČSN 417 153	NIMONIC 80 A
čirá obalová sklovina	1100	1	čirá u povrchu vzorku hnědošedá	čirá u povrchu vzorku zelená	zelená	-
	1100	6	čirá mírně zbarvena do žlutohnědé	čirá u povrchu vzorku tmavě zelená	čirá u povrchu vzorku tmavě zelená	-
	1100	24	čirá mírně zbarvena do žlutohnědé	čirá u povrchu vzorku tmavě zelená	čirá u povrchu vzorku tmavě zelená	-
	1250	24	žlutohnědá	-		
	1250	48	žlutohnědá	tmavě zelená, několik bublin kolem vzorku	-	-
	1250	96	žlutohnědá, kolem vzorku šedě zabarvená	tmavě zelená, bubliny kolem vzorku (více než při 48 h.)	-	-
	1350	96	šedožlutá	tmavě zelená	-	-
olovnatý křišťál	1100	24	čirá u povrchu vzorku hnědošedá	čirá u povrchu vzorku tmavě zelená	čirá u povrchu vzorku tmavě zelená	-
	1250	24	čirá u povrchu vzorku hnědošedá	-	-	černošedá v celém objemu
sklovina opál	1250	24	tmavě zelená	nehomogenně zabarvena do tmavě zelené až černé	-	-
sklovina ambr	1250	24	světle šedá, tmavší je u vzorku, nad vzorkem jsou bubliny	tmavě zelená u vzorku až fialová, kolem vzorku velké množství bublin	-	-

Tab. 6.16 – Dynamické korozní testy a zbarvení skloviny po korozních zkouškách

sklovina	teplota [°C]	čas [h]	otáčky [1/min]	aluminid železa	ČSN 417 255	ČSN 417 153	NIMONIC 80 A
olovnatý křišťál	1100	12	18	čirá u povrchu nepatrně šedá	tmavě zelená	tmavě zelená	tmavě zelená
	1250	12	19	čirá u povrchu nepatrně šedá	tmavě zelená	tmavě zelená	tmavě zelená

Z tabulek vyplývá, že aluminid železa skloviny kromě opálu barví méně intenzivně než srovnávací oceli a slitina NIMONIC 80 A, což je také patrné z **obr. 5.16, 6.18 a 8.59**.



Obr. 6.18 – Dno korundového kelímku se zabarveným sklem po interakci s aluminidu železa (vlevo) a s ocelí 17 255 po statické korozní zkoušce v čiré obalové sklovině při 1250°C / 96 hod.

6.2 Vzhled povrchu vzorků po korozních testech

Povrch aluminidu železa po korozních testech v čiré obalové sklovině nezávisle na teplotě a době vystavení vlivu skloviny je matný, tmavě šedý, působí velice kompaktně a je bez výrazné koroze viz **obr. 6.19**. Povrch se po některých testech třpytí, patrně na něm lpí zbytky skla viz. kapitola 6.7. Na stav povrchu srovnávacích ocelí má vliv teplota a doba vystavení korozním účinkům. Po korozních testech při nižších teplotách a krátkých časech se povrch srovnávacích ocelí jeví kompaktně a je zbarven do šeda, v mnoha případech na vzorcích ulpívají zbytky tmavě zeleného skla viz. **obr 5.16 a 5.17**. Po interakci se sklovinou o teplotě 1250°C a delším čase vystavení se na povrchu oceli 17 255 objevují žlutohnědé skvrny, ale povrch je stále kompaktní. K velkému poškození vzorku však dochází po testech při teplotě 1350°C a době vystavení 96 hod. Na spodní části válečku (podstava), na které váleček stál v korundovém kelímku, je povrch značně korodován viz. **obr. 6.19**.



Obr. 6.19 – Vzorek aluminidu železa a austenitické oceli po statické korozní zkoušce v čiré obalové sklovině 1350°C/96 hod.

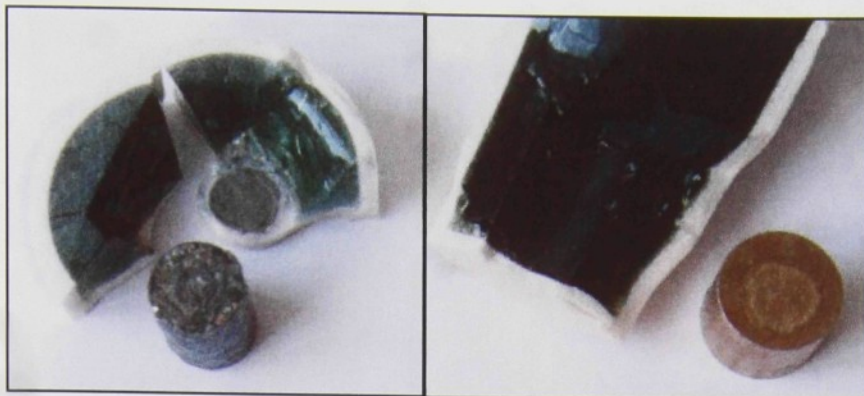
Po korozních testech (statických i dynamických) v olovnatém křišťálu je povrch aluminidu železa matný, zbarvený do hněda, a není narušen. Povrch srovnávacích ocelí je po interakci s olovnatým křišťálem velice podobný jako po testech v čiré obalové sklovině. Slitina NIMONIC 80 A je pokryta korozními produkty a zbytky tmavě zeleného skla viz. **obr 5.17**.

Také po vystavení korozním účinkům skloviny ambr je povrch aluminidu železa kompaktní a nejeví známky poškození. Povrch je hladký, čistý s nepatrnými hnědočervenými skvrnami viz. **obr 6.20**. Povrch se leskne, patrně je pokryt zbytky čirého skla viz. kapitola 6.7. Na srovnávací austenitické oceli ulpívají zbytky tmavě modrého až fialového skla viz. **obr 6.20**. V místech, kde neulpívá sklo se vyskytují žlutohnědé skvrny.

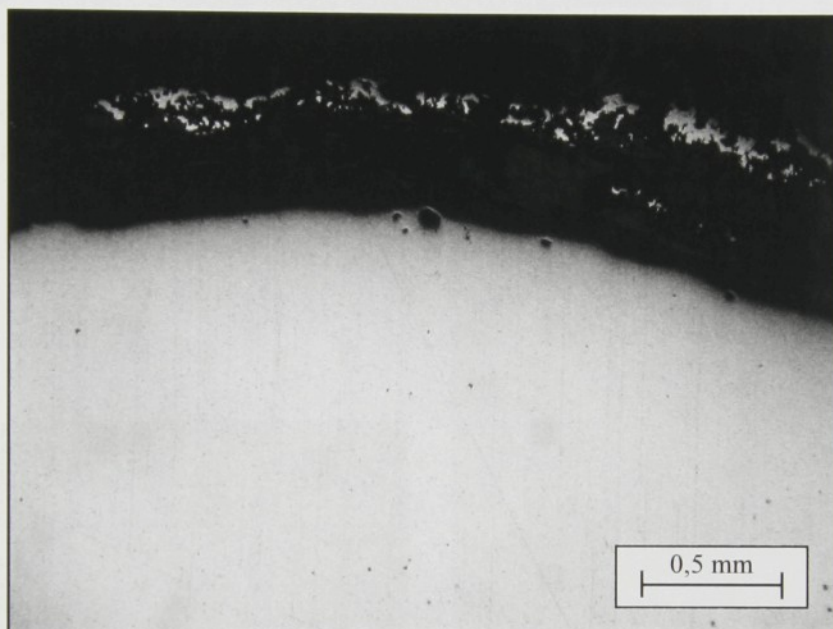
K silnému koroznímu napadení povrchové vrstvy aluminidu železa dochází po korozních testech ve sklovině opál viz. **obr. 6.21**. Sklovina je výrazně zbarvena do zelena jako u oceli a povrch je pokryt korozními produkty se sklem, které vytváří souvislou poměrně pevnou vrstvu na vzorku viz. **obr. 6.22** viz. kapitola 6.7. Naopak povrch austenitické oceli je kompaktní bez znatelného poškození a tvorby korozních produktů, pouze je zabarven do zlatova **obr. 6.21**.



Obr. 6.20 – Vzorek aluminidu železa a austenitické oceli po statické korozní zkoušce v ambrové sklovině 1250°C / 24 hod.



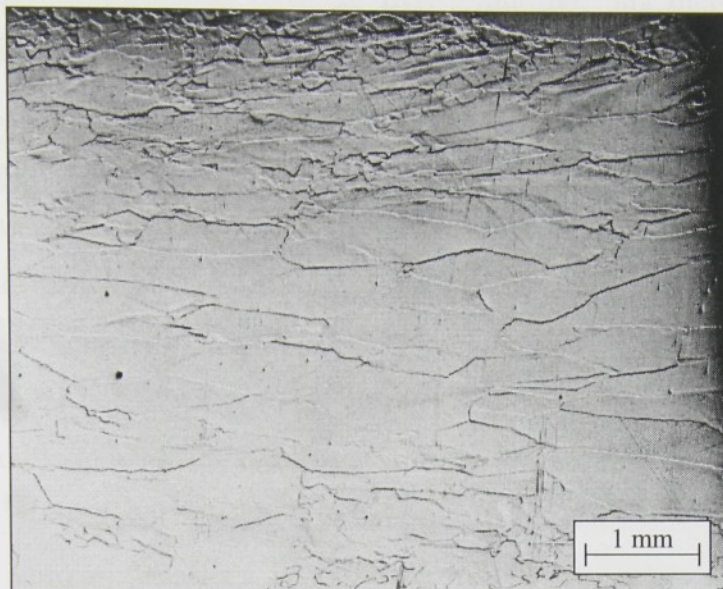
Obr. 6.21 – Vzorek aluminidu železa a austenitické oceli po statické korozní zkoušce v opálové sklovině 1250°C / 24 hod.



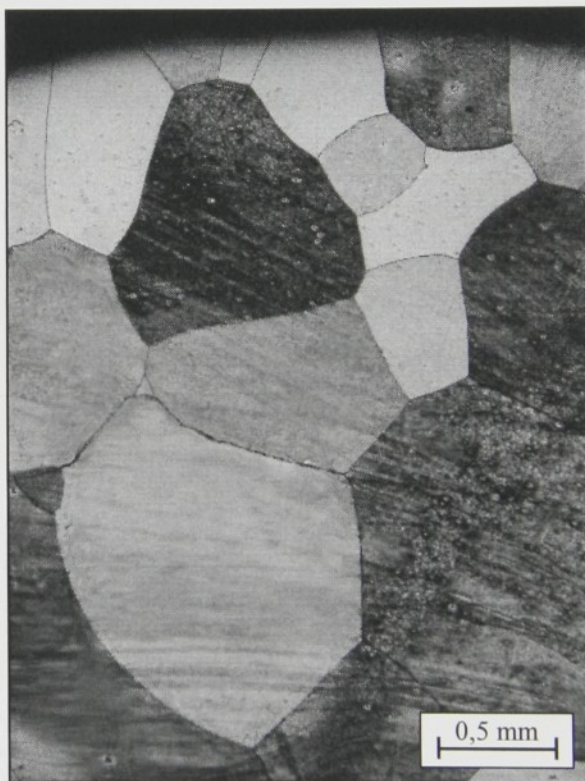
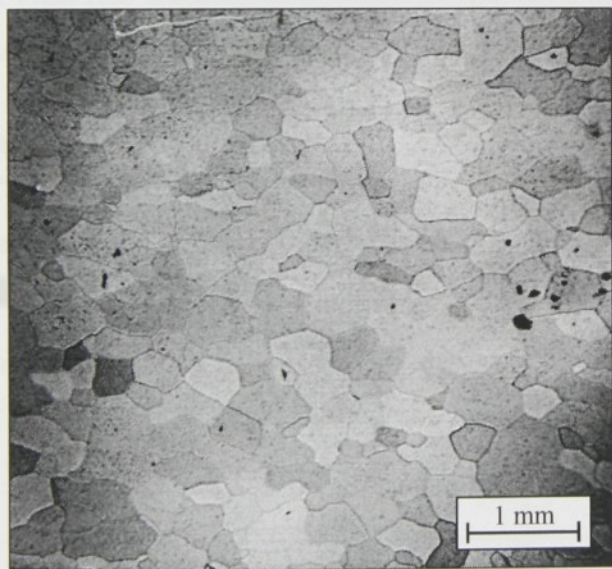
Obr. 6.22 – Řez vzorku aluminidu železa po statické korozní zkoušce v opálové sklovině 1250°C / 24 hod., prstenec okují lemuje vzorek

6.3 Struktura aluminidu železa po korozních testech

U aluminidu železa byla také sledována struktura před a po korozní zkoušce. Zrna před korozní zkouškou jsou výrazně zploštělá (krátký rozměr kolmo k povrchu plechu) a velikost zrna se v průřezu nemění viz. **obr. 6.23** a **7.47** (vlevo). Tvar zrna je výsledkem působení nerovnoosých sil mezi válci v průběhu válcování. Naopak po korozní zkoušce lze pozorovat rekrystalizovanou strukturu (**obr. 6.24**). Zrna jsou rovnoosá a jejich velikost je závislá na teplotě a době vystavení. Na vzorku vystaveného koroznímu testu v čiré obalové sklovině při teplotě 1350°C a době vystavení 96 hod. bylo pozorováno velké rekrystalizované zrno, které zabírá přibližně 2/3 plochy řezu vzorku a zbytek tvoří jemnější zrna (**obr. 6.24**). Struktura se i po tomto korozním testu jeví homogenně a nebyla pozorována mezikrystalová koroze.



Obr. 6.23 – Struktura aluminidu železa po válcování (plochý vzorek), leptáno OP-S suspension od firmy Struers



Obr. 6.24 – Struktura plechu aluminidu železa po dynamické korozní zkoušce v olovnatém křišťálu 1250°C / 12 hod. (vlevo) - plochý vzorek, po statické korozní zkoušce v čiré obalové sklovině 1350°C / 96 hod. – váleček, leptáno $2\text{HF}+3\text{HNO}_3+9\text{HCl}+5\text{H}_2\text{O}$

6.4 Měření korozních úbytků

Korozní odolnost lze definovat korozními úbytky sledovaných materiálů. Měření korozních úbytků bylo provedeno na vzorcích ve tvaru válečků. Byly zvoleny dvě metody měření :

- měřením rozměrů vzorků
- vážením.

Úbytky vlivem korozního prostředí byly kvantifikovány měřením výšky a průměru vzorku. Měření výšky vzorků bylo provedeno po vyjmutí vzorku z kelímku se sklem, naopak průměr byl měřen u vzorků, které byly ponechány v kelímku a ten byl přibližně v polovině vzorku rozříznut. Rozměry byly stanoveny před a po zkoušce. Korozní úbytky při měření rozměrů jsou velice malé a v mnoha případech neměřitelné (menší než-li chyba měření).

Měření korozních úbytků vážením probíhalo na vybraných vzorcích vyjmutých z kelímků, ze kterých byla odstraněna oklepáním nepravidelně ulpívající tenká vrstva skla. Následovalo vážení vzorků a odečtení od hodnoty hmotnosti získané před korozními testy, výsledky jsou uvedeny v **tab. 6.17**. Při velikosti okujené plochy přibližně 9 cm² počítáme s chybou ± 0,1 mg · cm⁻².

Nejméně zkorodoval vzorek aluminidu železa v čiré obalové sklovině při 1250°C po 48 hodinách. Jeho korozní odolnost je přibližně 10x větší, než-li odolnost austenitické oceli. Po prodloužení doby vystavení na 96 hod se korozní odolnost aluminidu železa snižuje, ale stále má 4x vyšší korozní odolnost než zmiňovaná ocel. I po zvýšení teploty o 100°C (1350 °C/96 hod) aluminid železa vykazuje 10x vyšší korozní odolnost oproti oceli. Ve sklovině ambr je korozní odolnost aluminidu železa a srovnávací oceli vysoká a korozní úbytky obou materiálů jsou stejné. Nejvíce byl korozně napaden aluminid železa po interakci se sklovinou opál. Úbytek aluminidu železa je přibližně 3x vyšší než u austenitické oceli. Na povrchu aluminidu železa je patrná pevně ulpívající vrstva okují, naopak vzorek z austenitické oceli se jeví velice kompaktně bez větších známek koroze.

Tab. 6.17 – Zjištěné korozní úbytky vážením po statických korozních testech

sklovina	teplota [°C]	čas [hod.]	aluminid železa úbytek ± 0,1 [mg · cm ⁻²]	ČSN 417 255 úbytek ± 0,1 [mg · cm ⁻²]
čirá obalová sklovina	1250	24	0,22	-
	1250	48	0,21	1,78
	1250	96	0,55	2,17
	1350	96	1,72	10,33
sklovina opál	1250	24	15,00	4,48
sklovina ambr	1250	24	0,24	0,24

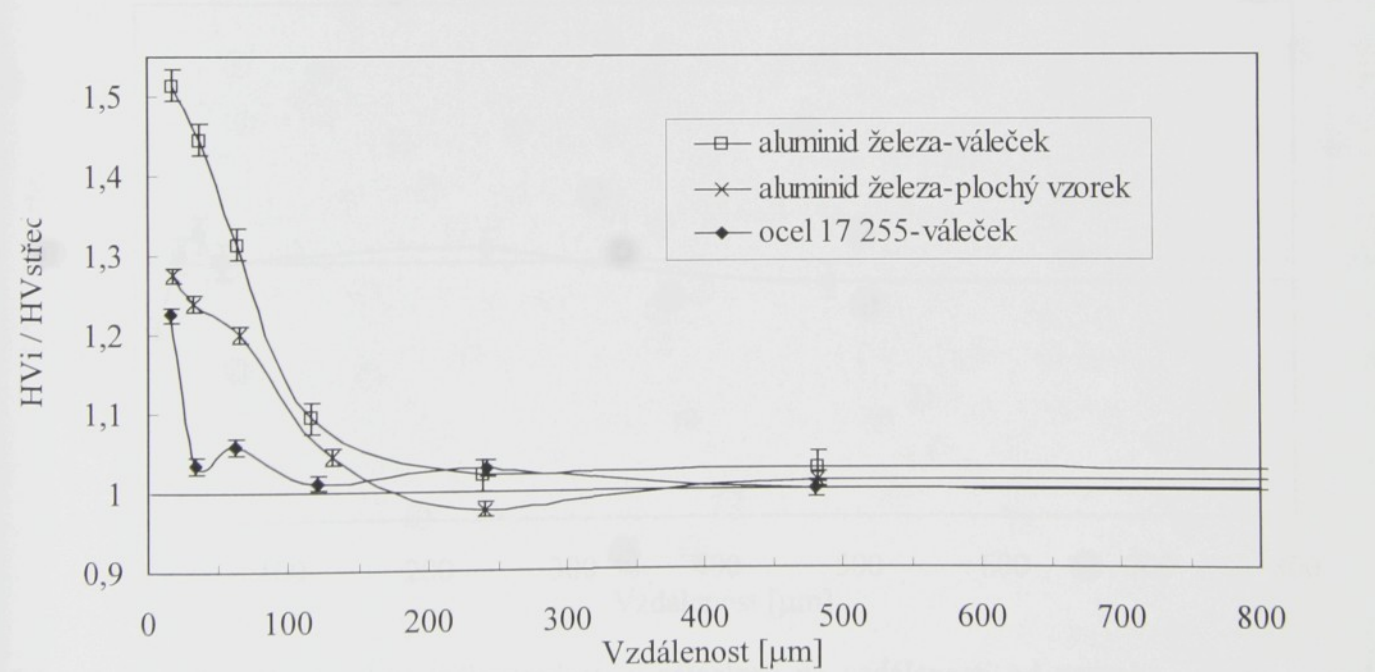
6.5 Změna mikrotvrdosti v povrchové vrstvě po kontaktu se sklovinou

Změny způsobené interakcí mezi slitinami a sklovinou u povrchu vzorku byly sledovány pomocí mikrotvrdosti. Byla použita zkouška dle Vickerse se zátěží 0,05 kg. Průběh mikrotvrdosti v závislosti na vzdálenosti byl získán vhodným umístěním vpichů, aby nedošlo k vzájemnému ovlivnění. Naměřené hodnoty tvrdosti u povrchu HV_i byly vztaženy na tvrdost uprostřed vzorku HV_{střed}, tím jsou dobře patrné změny tvrdosti u povrchu, které se směrem ke středu blíží k jedné. Průběh mikrotvrdosti byl naměřen u vybraných vzorků viz. **tab. 6.18**. Na základě výsledků měření

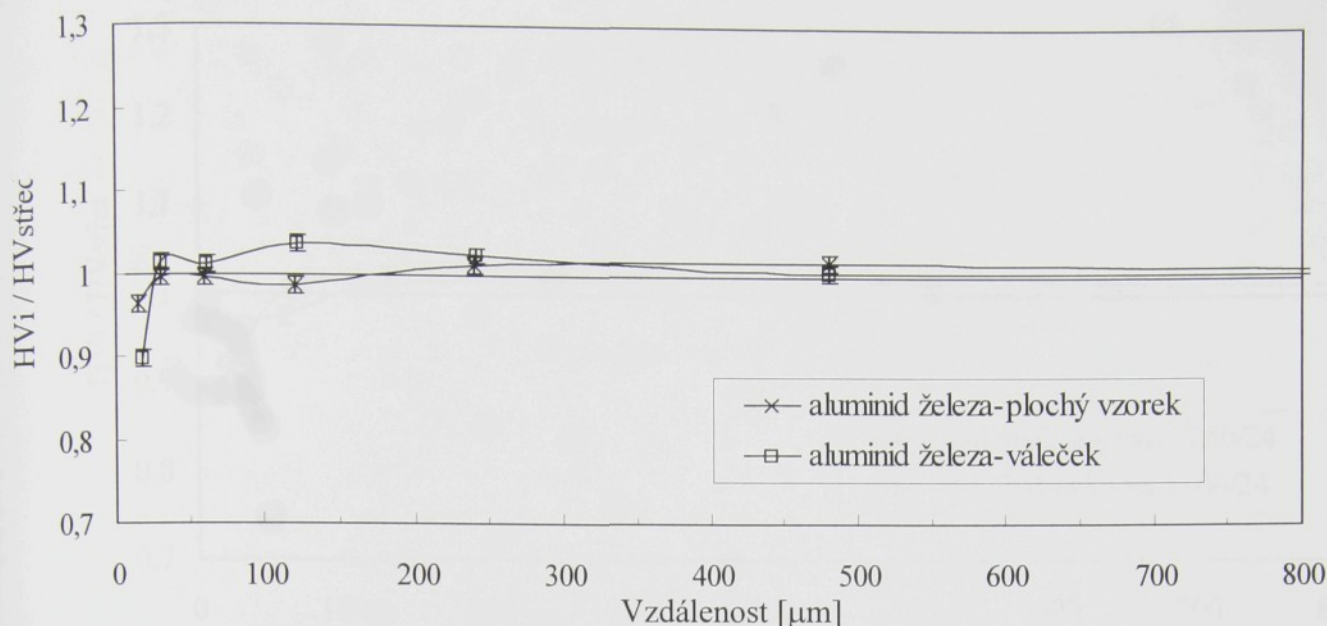
úbytků byla věnována pozornost především změnám mikrotvrdosti po korozních testech v čiré obalové sklovině ve statických podmínkách.

Tab. 6.18 – Přehled vzorků pro měření průběhů mikrotvrdosti,
* vzorky, u nichž byla také provedena chemická analýza povrchu viz. kapitola 6.6

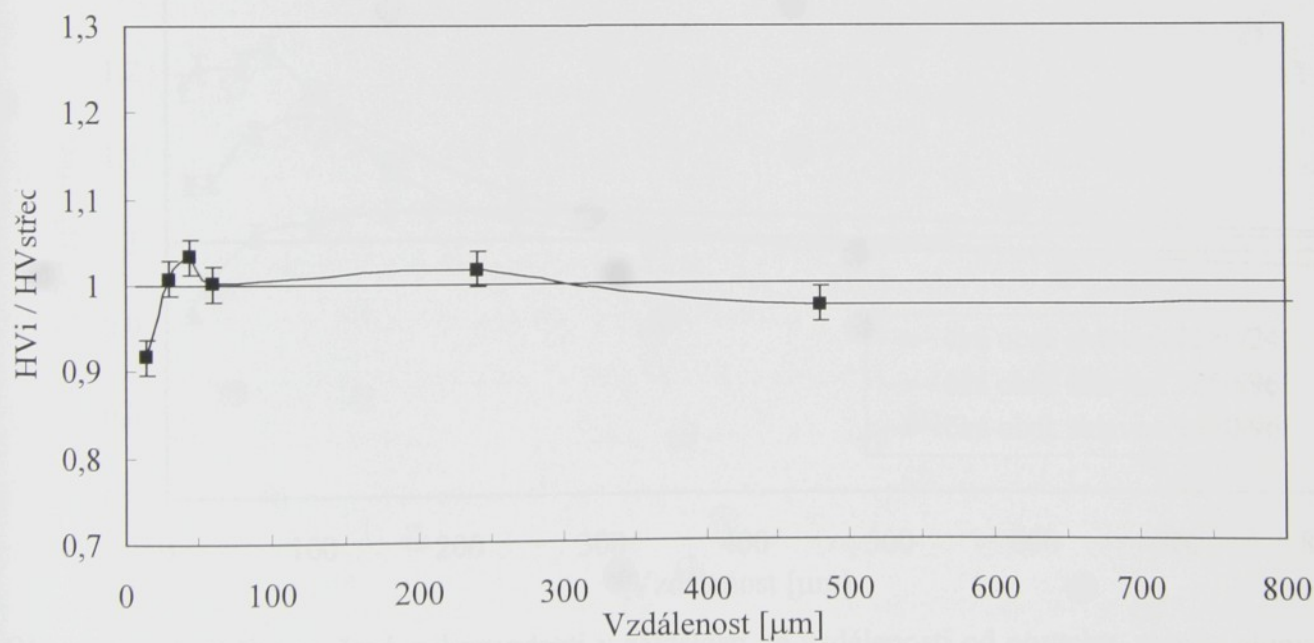
stav vzorku	teplota [°C]	čas [hod.]	aluminid železa	ČSN 417 255
výchozí stav	-	-	<u>plochý vzorek</u> váleček	váleček
žíhaný stav	1100	1	<u>plochý vzorek</u> váleček	-
koroze v čiré obalové sklovině (statická. kor. zkouška)	1100	24	plochý vzorek*	-
	1250	24	<u>plochý vzorek</u> váleček*	-
	1250	96	váleček*	váleček*
	1350	96	váleček*	-
koroze v olovnatém křišťálu (dynamická kor. zkouška)	1250	12	plochý vzorek*	-



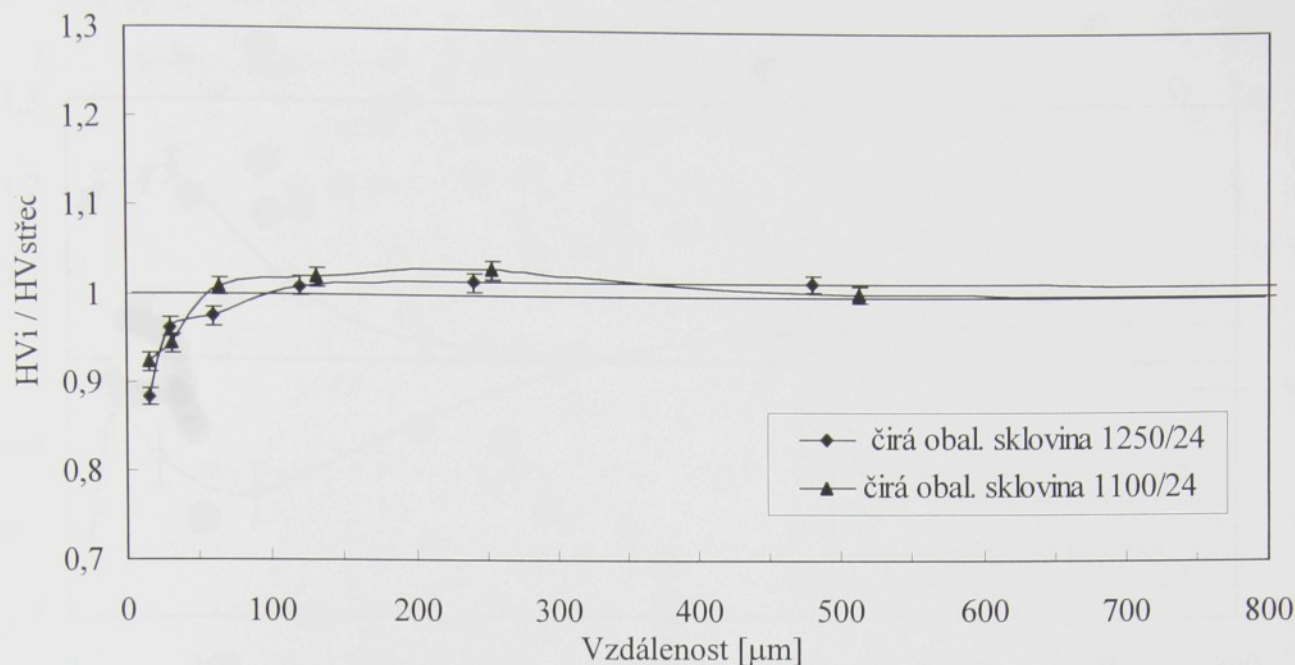
Obr. 6.25 – Průběh poměrné mikrotvrdosti v závislosti na vzdálenosti od povrchu, vzorky v základním stavu – povrch byl obráběn (frézován resp. soustružen) a následně broušen



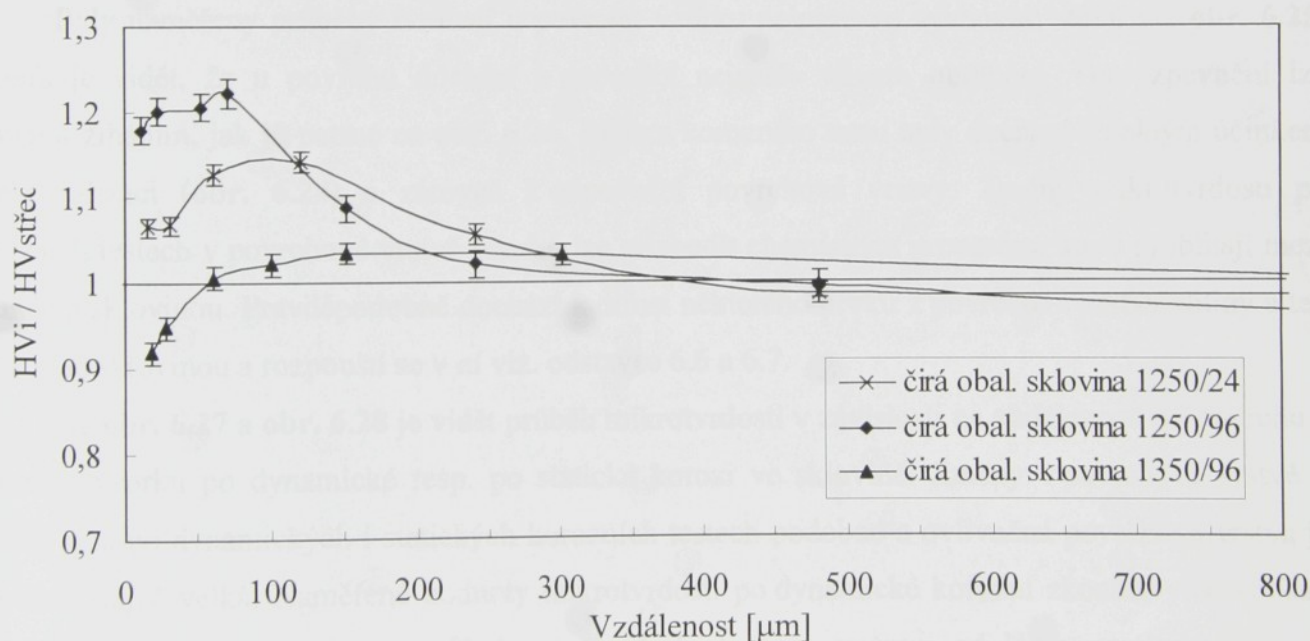
Obr. 6.26 – Průběh poměrné mikrotvrdosti v závislosti na vzdálenosti od povrchu, žíhané vzorky 1100°C/1hod.



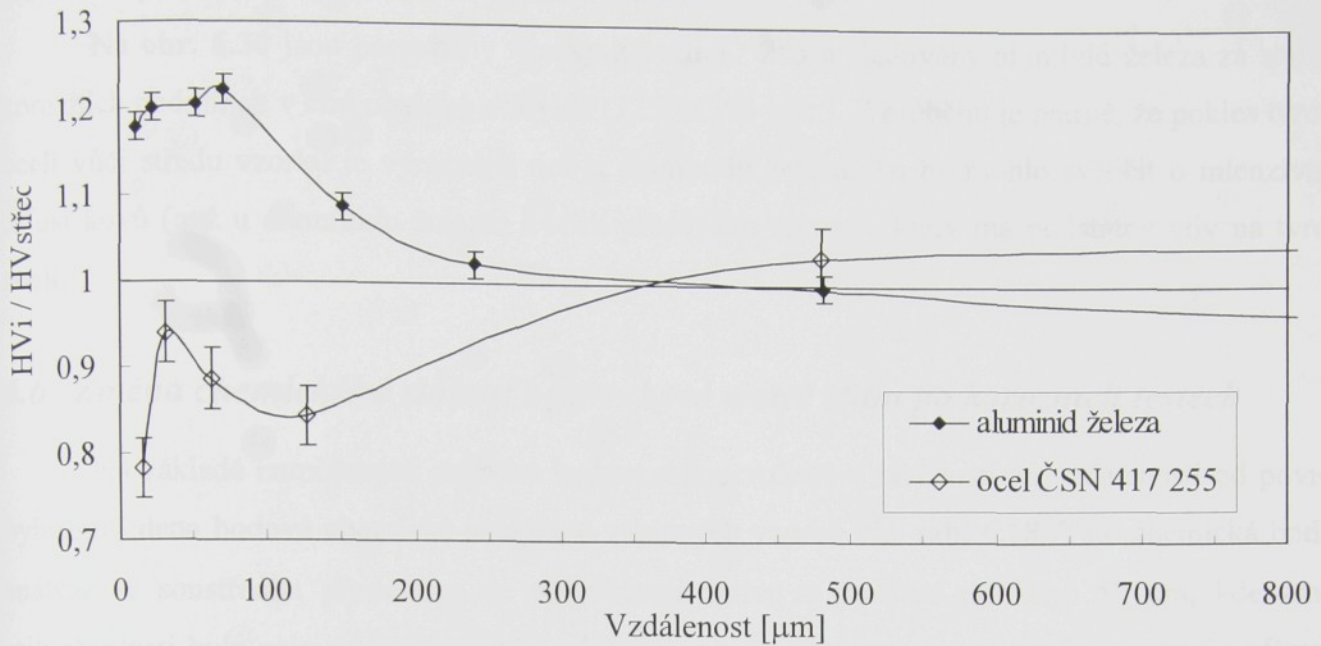
Obr. 6.27 – Průběh poměrné mikrotvrdosti v závislosti na vzdálenosti od povrchu, plochý vzorek aluminidu železa po dynamické korozní zkoušce při teplotě 1250°C po 12 hod.



Obr. 6.28 – Průběh poměrné mikrotvrdosti v závislosti na vzdálenosti od povrchu, ploché vzorky aluminidu železa po statických korozních testech v číré obalové sklovině :
při teplotě 1250°C po 24 hod.
při teplotě 1100°C po 24 hod.



Obr. 6.29 – Průběh poměrné mikrotvrdosti v závislosti na vzdálenosti od povrchu, vzorky aluminidu železa ve tvaru válečku po statických korozních testech v číré obalové sklovině :
při teplotě 1250°C po 24 hod.
při teplotě 1250°C po 96 hod.
při teplotě 1350°C po 96 hod.



Obr. 6.30 – Průběh poměrné mikrotvrlosti v závislosti na vzdálenosti od povrchu, vzorky aluminidu železa a oceli ČSN 417 255 ve tvaru válečku po statické korozní zkoušce v čiré obalové sklovině při teplotě 1250°C po 96 hod.

Byly naměřeny průběhy tvrdostí u povrchu vzorku nejprve ve výchozím stavu viz **obr. 6.25**. Z grafu je vidět, že u povrchu dochází k zpevnění nejspíše vlivem obrábění. Toto zpevnění lze odstranit žháním, jak je patrné na **obr. 6.26**. Během korozního testu tedy dochází tepelným účinkem k rekrytalizaci (**obr. 6.24**) a zároveň k odpevnění povrchové vrstvy. Změny mikrotvrlosti po korozních testech v povrchové vrstvě vzorků lze přisoudit chemickým procesům, které probíhají mezi slitinou a sklovinou. Pravděpodobně dochází k difusi některého prvku z povrchové vrstvy slitiny a ten reaguje se sklovinou a rozpouští se v ní viz. odstavec 6.6 a 6.7.

Na **obr. 6.27** a **obr. 6.28** je vidět průběh mikrotvrlosti v závislosti na vzdálenosti od povrchu u plochého vzorku po dynamické resp. po statické korozi ve sklovině. Změny v povrchové vrstvě u vzorků jsou po dynamických i statických korozních testech podobné a ovlivněná povrchová vrstva je přibližně stejně velká. Naměřené hodnoty mikrotvrlosti po dynamické korozní zkoušce více kolísají než po statické korozní zkoušce. V obou případech dochází směrem od jádra vzorku nejprve k mírnému zpevnění a pak následuje kolem hodnoty 50 μm od povrchu k prudkému poklesu mikrotvrlosti.

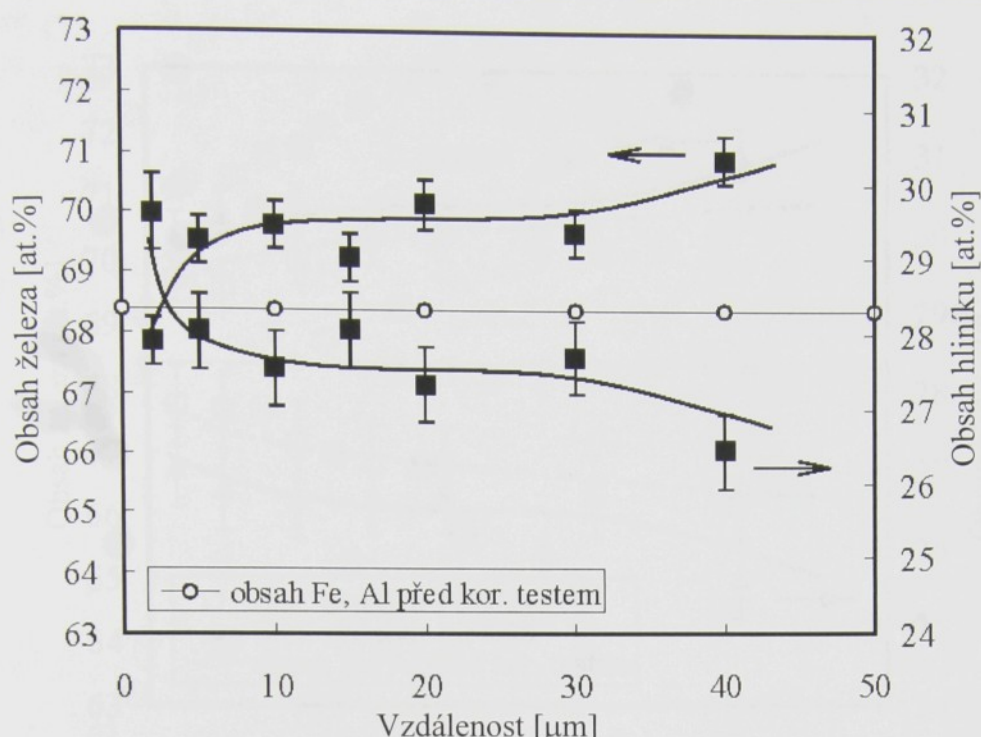
Podobný průběh mikrotvrlosti jako u plochých vzorků byl naměřen i u vzorků ve tvaru válečku viz. **obr. 6.29**. Zpevnění je však výraznější a nachází se ve vzdálenosti 60 - 300 μm od povrchu, na 60 μm pak tvrdost směrem k povrchu klesá. Zpevnění je po korozních testech v čiré obalové sklovině při 1250°C a době vystavení 24 a 96 hod. je větší než u plochých vzorků. Naopak ke zpevnění nedochází u vzorku vystaveného 96 hod. korozním účinkům čiré obalové sklovině o teplotě 1350°C. Změny

tvrdosti u povrchu aluminidu železa jsou pravděpodobně způsobeny změnou chemického složení především poklesem obsahu hliníku viz. kapitola 6.6.

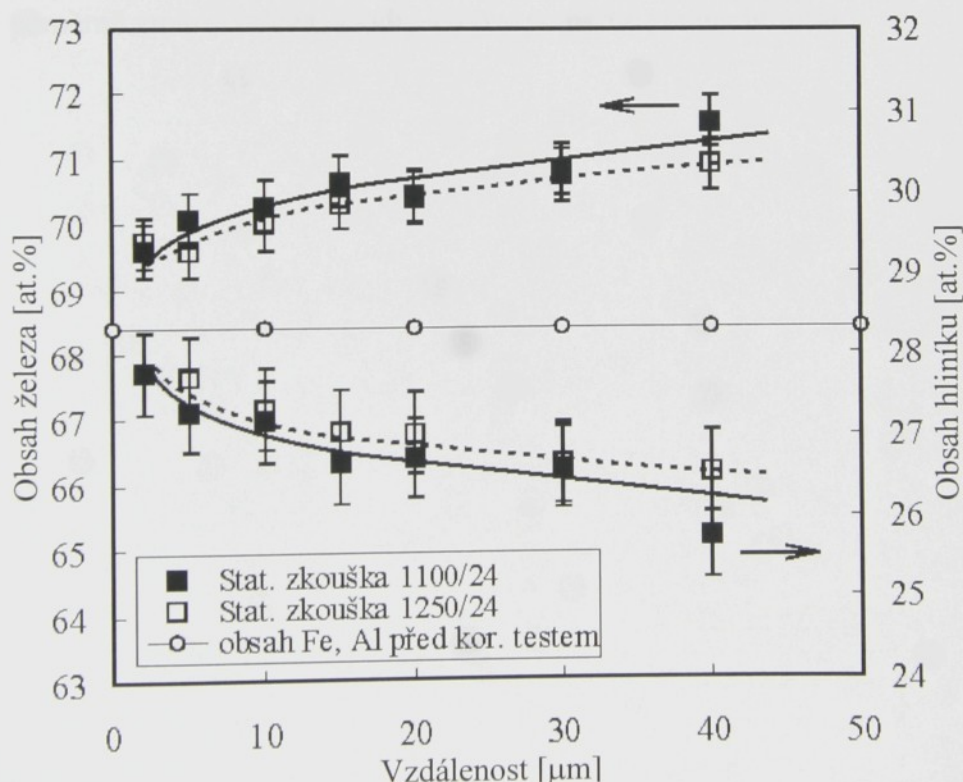
Na **obr. 6.30** jsou porovnány vzorky z oceli 17 255 a sledovaný aluminid železa za stejných korozních podmínek v čiré obalové sklovině (1250°C/96 hod.). Z průběhu je patrné, že pokles tvrdosti oceli vůči středu vzorku je výraznější než u aluminidu železa. To by mohlo svědčit o intenzivnější difuzi kovů (než u aluminidu železa) z oceli především chromu, který má podstatný vliv na tvrdost oceli.

6.6 Změna chemického složení v povrchové vrstvě slitin po korozních testech

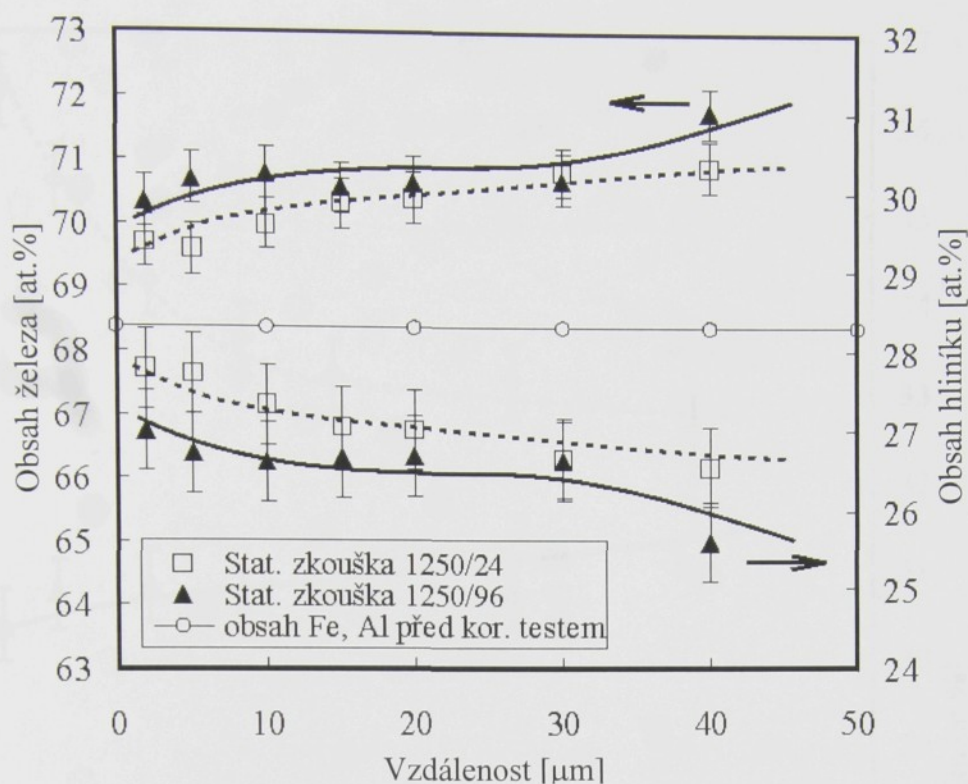
Na základě naměřených průběhů hodnot mikrotvrdosti v závislosti na vzdálenosti od povrchu byla provedena bodová chemická analýza u vybraných vzorků viz. **tab. 6.18**. Tato chemická bodová analýza se soustředila především na povrchovou vrstvu o tloušťce přibližně 50 μm , kde změny mikrotvrdosti byly nejmarkantnější. Měření bylo provedeno na rastrovacím mikroskopu CamScan 4-DV s energiově dispersním analyzátozem LINK AN 10 000, které provedl Sklářský ústav Hradec Králové s.r.o. U aluminidu železa i austenitické oceli byly sledovány „dominantní prvky“, které se mohou podílet na změnách povrchových vrstev slitin a zároveň ovlivňovat chemické složení sklovin. Měřené body jsou situované směrem od povrchu do středu vzorku. První bod byl umístěn co nejblíže k povrchu, další tři body byly od sebe vzdáleny 5 μm a poslední tři body byly kladeny v roztečích po 10 μm . V těchto bodech pak byla změřena EDX-spektra. Výsledky analýzy vybraných vzorků jsou znázorněny v následujících grafech viz. **obr. 6.31 až 6.36**. V grafech na **obr. 6.31 až 6.34** jsou znázorněny změny koncentrace železa a hliníku v aluminidu železa. Zde jsou také vodorovnou čarou znázorněny obsahy hliníku a železa před interakcí se sklovinou (Al...28,4 at% a Fe...68,4 at%). Na **obr. 6.35** jsou příklady průběhu koncentrace chromu v aluminidu železa v různých podmínkách. Na **obr. 6.36** jsou znázorněny změny chemického složení oceli 17 255.



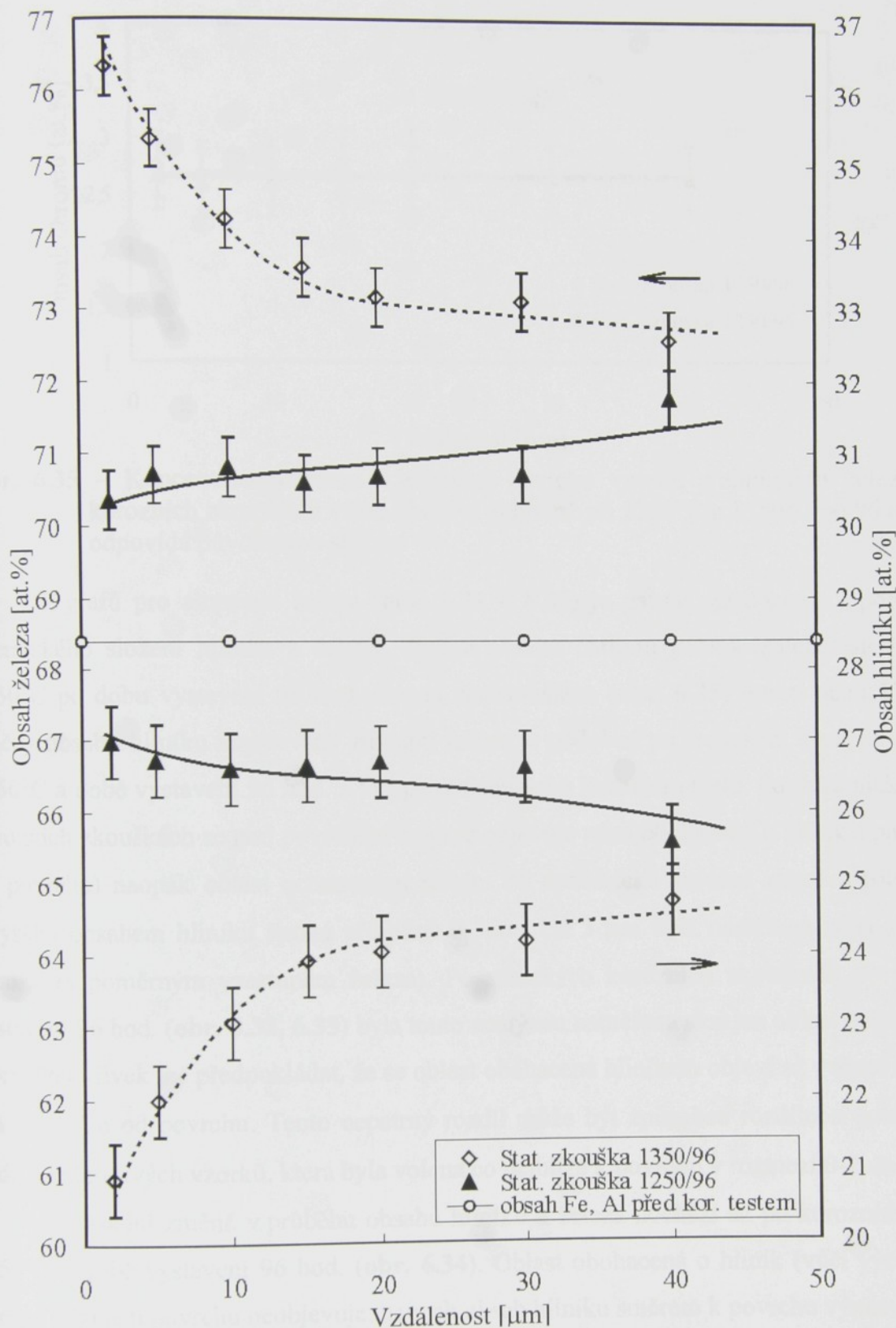
Obr. 6.31 – Koncentrace železa a hliníku v blízkosti povrchu vzorku z aluminidu železa po dynamické korozní zkoušce v olovnatém křišťálu při 1250°C po 12 hod., horní křivka-poměrné změny železa, spodní křivka-poměrné změny hliníku



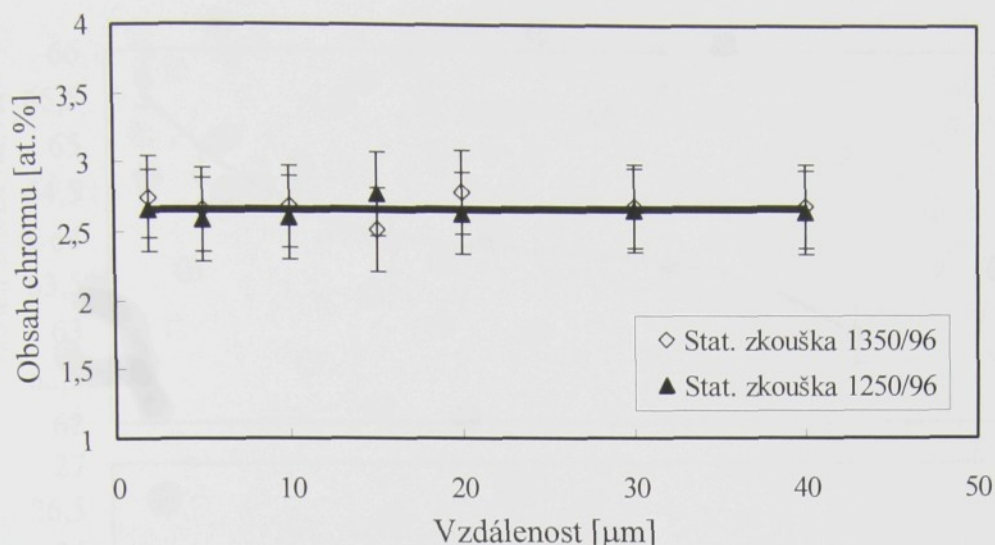
Obr. 6.32 – Koncentrace železa a hliníku v blízkosti povrchu vzorku z aluminidu železa po statických korozních zkouškách v čiré obalové sklovině při 1100°C a 1250°C po 24 hod., horní křivky-poměrné změny železa, spodní křivky-poměrné změny hliníku



Obr. 6.33 – Koncentrace železa a hliníku v blízkosti povrchu vzorku z aluminidu železa po statických korozních zkouškách v čiré obalové sklovině při 1250°C po 24 a 96 hod., horní křivky-poměrné změny železa, spodní křivky-poměrné změny hliníku



Obr. 6.34 – Koncentrace železa a hliníku v blízkosti povrchu vzorku z aluminidu železa po statických korozních zkouškách v čiré obalové sklovině při 1250°C a 1350°C po 96 hod., horní křivky-poměrné změny železa, spodní křivky-poměrné změny hliníku

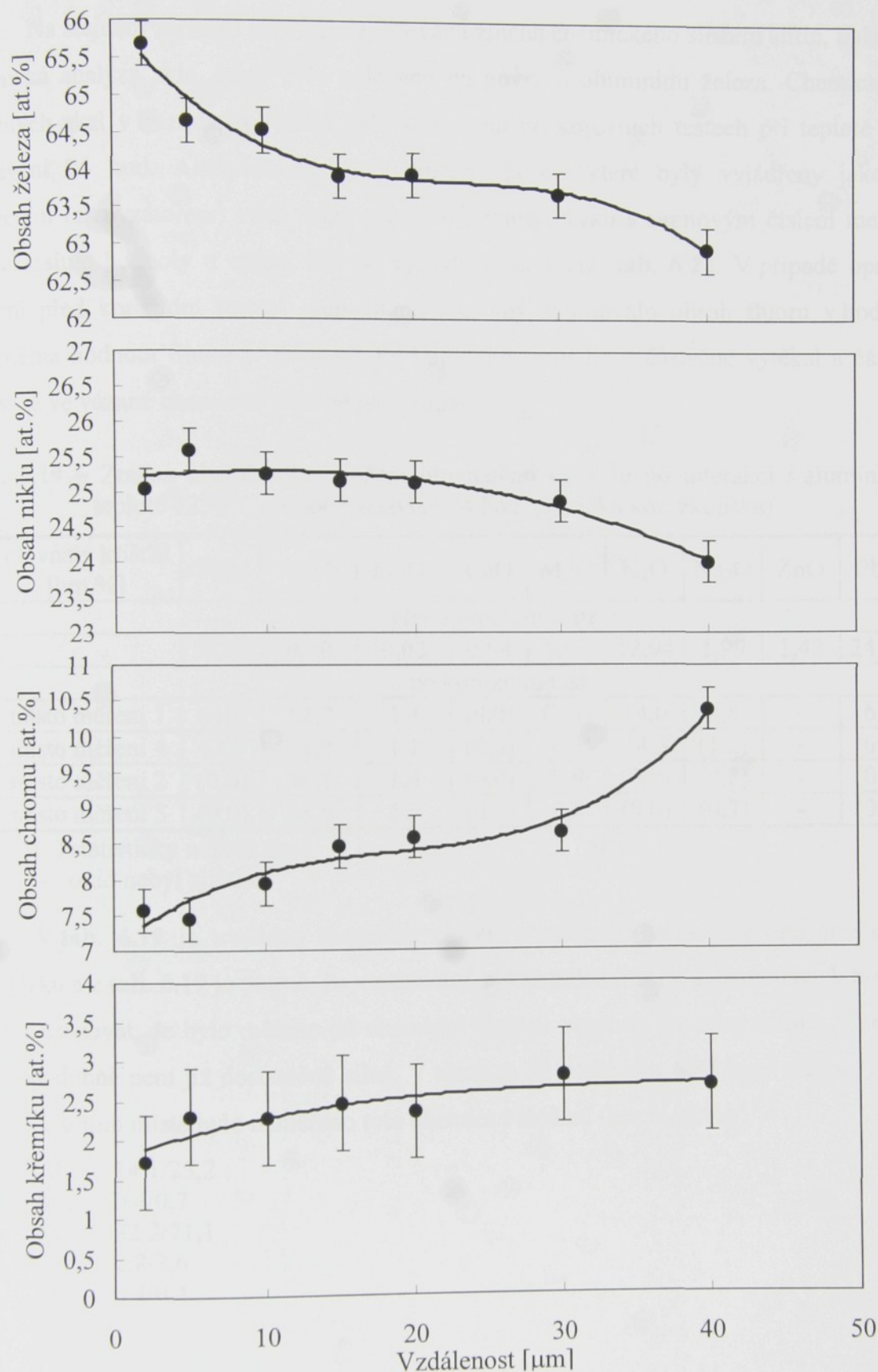


Obr. 6.35 – Koncentrace chromu v blízkosti povrchu vzorku z aluminidu železa po statických korozních zkouškách v čiré obalové sklovině při 1250°C a 1350°C po 96 hod., koncentrace odpovídá původnímu složení

Z grafů pro aluminid železa (**obr. 6.31 – 6.35**) je patrné, že dochází k poměrným změnám chemického složení hliníku a železa. Změna obsahu chromu po korozních testech ani při teplotě 1350°C po dobu vystavení 96 hod. nebyla zaznamenána (**obr. 6.35**) oproti oceli 17 255. Charakter změny obsahu hliníku kopírovaný změnou železa je podobný po statickém korozním testu do teploty 1250°C a době vystavení 96 hod. a to i po dynamickém korozním testu. Po dynamické a po statických korozních zkouškách se pod povrchem nejprve objevuje zóna obohacená o hliník a pak následuje (dále od povrchu) naopak oblast ochuzená o hliník. Po dynamické korozní zkoušce (**obr. 6.31**) je zóna s vyšším obsahem hliníku široká přibližně 0-3 μm. Od 3 μm byla naměřena zóna s nižším obsahem hliníku (s poměrným vzestupem železa). Po statických korozních zkouškách do 1250°C do doby vystavení 96 hod. (**obr. 6.32, 6.33**) byla touto analýzou naměřena sice jen oblast ochuzená o hliník, ale z průběhu křivek lze předpokládat, že se oblast obohacená hliníkem objeví až v těsné blízkosti povrchu cca do 2 μm od povrchu. Tento nepatrný rozdíl může být způsoben rozdílnou polohou počátečního bodu u jednotlivých vzorků, která byla volena co nejblíže k povrchu v rozmezí 0-2 μm.

K zásadní změně v průběhu obsahu hliníku a železa dochází až po korozním testu při teplotě 1350°C a době vystavení 96 hod. (**obr. 6.34**). Oblast obohacená o hliník (vůči výchozímu stavu) se v těsné blízkosti povrchu neobjevuje, naopak obsah hliníku směrem k povrchu výrazně klesá.

Chemické změny povrchu srovnávací oceli vlivem interakce se sklovinou jsou podstatně komplikovanější (**obr. 6.36**). Dochází k poklesu chromu, křemíku a k poměrnému vzestupu železa a niklu. Za pozornost stojí především pokles chromu, který je více než 18 at.% u povrchu.



Obr. 6.36 – Koncentrace železa, niklu, chromu a křemíku v blízkosti povrchu vzorku z oceli ČSN 417 255 po statických korozních zkouškách v čiré obalové sklovině při 1250°C po 96 hod.

6.7 Změna chemického složení skel po interakci s aluminidem železa

Na stejném zařízení jako byla zjišťována změna chemického složení slitin, byla provedena také chemická analýza skla, které bylo nalepeno na povrchu aluminidu železa. Chemické složení všech použitých skel v blízkosti povrchu bylo stanoveno po korozních testech při teplotě 1250°C a době vystavení 24 hod. Analyzátozem byly zjištěny prvky, které byly vyjádřeny jako oxidy. Tímto zařízením (analyzátozem) však nelze stanovit hodnoty prvků s atomovým číslem menším než je 11, což zkresluje hodnoty u opálu, kde se vyskytuje fluor viz. **tab. 6.22**. V případě opálu je chemické složení před korozním testem přepočítáno tak, aby zahrnovalo obsah fluoru v hodnotě 5,6 hm.% (průměrná hodnota fluoru v opálech). Po korozním testu fluor částečně vytékal a částečně zůstal ve sklovině ve vázané chemické podobě jako kalivo.

Tab. 6.19 – Změna chemického složení olovnatého křišťálu po interakci s aluminidem železa při teplotě 1250°C a době vystavení 24 hod. (statická kor. zkouška)

olovnatý křišťál [hm.%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	PbO	Sb ₂ O ₃
před korozním testem										
	58,60	0,10	0,02	0,04	0,02	12,94	1,99	1,42	24,30	0,39
po korozním testu										
místo měření 1	61,6	12,7	1,4	(0,0)	(0,4)	14,0	2,8	-	6,3	-
místo měření 4	63,9	11,9	1,1	(0,0)	(0,3)	14,5	(1,2)	-	6,5	-
místo měření 2	(0,0)	96,1	1,4	(0,0)	0,9	(0,0)	(0,8)	-	(0,1)	-
místo měření 5	(0,0)	96,5	1,3	(0,0)	0,8	(0,0)	(0,7)	-	(0,1)	-

() statisticky neprůkazné

- oxid nebyl zjištěn

V **tab. 6.19** je uvedeno chemické složení v místech, která jsou znázorněna na **obr. 6.37**. Z obrázku a z **tab. 6.19** je patrné, že v místech 1 a 4 se jedná o sklo. Z naměřených hodnot v místech 2 a 5 lze usuzovat, že bylo měřeno již chemické složení okují na povrchu slitiny. Vrstva ulpělého skla pravděpodobně není již dostatečně silná. V místě 3 již podle **obr.6.37** bylo měřeno chemické složení slitiny. V tomto místě bylo naměřeno toto chemické složení (hm.%/at.%) :

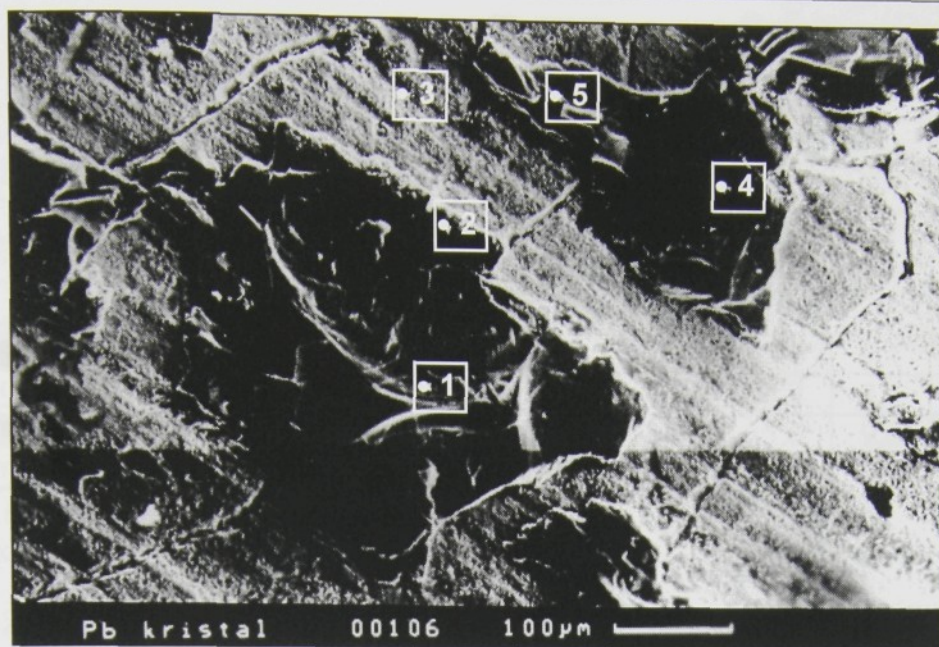
Al... 14,1/25,2

Si... 0,4/0,7

Fe... 82,2/71,1

Cr... 2,8/2,6

Mn... 0,4/0,4 .



Obr. 6.37 – Povrch vzorku z aluminidu železa se zbytky skla po statické kor. zkoušce v olovnatém křišťálu při teplotě 1250°C a době vystavení 24 hod., vyznačená místa měření

V případě ostatních vzorků bylo postupováno stejným způsobem, v tabulkách (tab. 6.20 až 6.22) jsou uvedena chemická složení skel. Jestliže došlo k měření povrchu slitiny a ne skla (jako v případě místa 3 po interakci s olovnatým křišťálem), nejsou tato měření v tabulkách uvedena. V případě měření chemického složení opálu a ambru po interakci se sklovinou byla provedena dvě měření skla ulpěného na povrchu aluminidu železa a dvě měření byla provedena na střepech skel přibližně ve vzdálenosti 2 mm.

Tab. 6.20 – Změna chemického složení čiré obalové skloviny po interakci s aluminidem železa při teplotě 1250°C a době vystavení 24 hod. (statická kor. zkouška)

čirá obalová sklovina [hm.%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
před korozním testem								
	74,03	1,67	0,05	10,08	0,54	0,62	12,68	0,13
po korozním testu								
místo měření 1	54,3	28,0	1,1	1,0	(0,5)	1,2	13,7	-
místo měření 2	50,0	30,2	0,8	0,9	(0,2)	1,1	16,3	-
místo měření 3	39,4	46,5	1,1	0,8	(0,2)	0,9	11,0	-

() statisticky neprůkazné

- oxid nebyl zjištěn

Tab. 6.21 – Změna chemického složení skloviny ambr po interakci s aluminidem železa při teplotě 1250°C a době vystavení 24 hod.(statická kor. zkouška)

sklovina ambr [hm.%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	BaO
před korozním testem									
	74,60	(0,35)	-	5,35	-	5,6	14,00	-	-
po korozním testu									
místo měření 1	68,2	12,5	0,7	1,0	(0,1)	7,3	9,4	(0,0)	0,4
místo měření 2	61,8	18,9	1,2	0,3	(0,0)	8,9	8,1	(0,0)	(0,0)
místo měření 1-sklo	76,4	0,4	(0,2)	7,1	(0,0)	5,6	9,6	(0,0)	(0,0)
místo měření 2-sklo	76,9	1,0	(0,2)	5,5	(0,0)	4,9	11,1	(0,1)	(0,0)

() statisticky neprůkazné

- oxid nebyl zjištěn

Tab. 6.22 – Změna chemického složení skloviny opál po interakci s aluminidem železa při teplotě 1250°C a době vystavení 24 hod. (statická kor. zkouška)

sklovina opál [hm.%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	F	MgO	BaO
před korozním testem										
	67,78	3,78	(0,14)	2,83	4,53	10,57	4,77	5,60	-	-
po korozním testu										
místo měření 1	70,2	13,7	(0,2)	3,5	4,1	7,7	(0,0)	?	(0,3)	(0,2)
místo měření 2	67,0	18,3	(0,1)	1,8	5,0	7,5	(0,1)	?	(0,0)	(0,0)
místo měření 1-sklo	68,6	7,2	(0,3)	4,7	5,6	5,5	7,8	?	(0,0)	(0,2)
místo měření 2-sklo	67,9	7,4	0,6	4,7	5,5	7,0	6,3	?	(0,2)	(0,2)

() statisticky neprůkazné

- oxid nebyl zjištěn

? F nelze stanovit (protonové číslo je 9)

Z hodnot uvedených v tabulkách (**tab. 6.19 – 6.22**) je zřejmé, že ve zbytcích skla ulpělého na povrchu aluminidu železa vzrůstá obsah Al₂O₃ a také obsah Fe₂O₃. Největší zvýšení Al₂O₃ je u olovnatého křišťálu a skloviny ambr (**tab. 6.19, 6.21**), které obsahují velice nízký obsah Al₂O₃ před interakcí (v samotné sklovině). V dalších dvou sklovinách je obsah Al₂O₃ vyšší (čirá obalová sklovina viz. **tab. 6.20** a sklovina opál viz. **tab. 6.22**) a vlivem nehomogenity skloviny může být zvýšení obsahu Al₂O₃ vlivem interakce s aluminidem železa částečně zkresleno. Zvýšení obsahu železa ve formě Fe₂O₃ bylo naměřeno v čiré obalové sklovině, v olovnatém křišťálu a ve sklovině ambr.

Z měření provedeného na skle ulpělého na povrchu vzorku a na střepu skla (měření ve větší vzdálenosti od povrchu) viz. **tab. 6.21 a 6.22** vyplývá, že se zvyšující se vzdáleností od povrchu vzorku výrazně klesá obsah Al₂O₃ ve skle. Vytváří se tak oblast obohacená o Al₂O₃ v blízkosti povrchu vzorku. Podobný efekt byl také zaznamenán v případě Fe₂O₃ a to ve sklovině ambr.

Zvýšený obsah Al₂O₃ a také Fe₂O₃ v těsné blízkosti povrchu vzorku lze přisuzovat k difuzi (rozpuštěním) hliníku resp. železa z aluminidu železa do skloviny. Naopak v žádném skle po korozním testu nebyl naměřen obsah chromu. Nepřítomnost chromu ve skle potvrzuje předchozí měření (kapitola 6.6) změn chemického složení v blízkosti povrchu vzorku aluminidu železa, kde

obsah chromu je konstantní a zůstává na původní hodnotě (jako před interakcí se sklovinou) viz. obr.6.35.

6.8 Vyhodnocení „vlnitosti“ povrchu fraktálovou geometrií

Korozi kovového povrchu sklovinou lze definovat také pomocí tzv. „vlnitosti“ [33]. „Vlnitost“ je de facto v technické praxi používaná drsnost povrchu, která je definovaná geometrickými úchytkami skutečného povrchu s relativně malou vzdáleností nerovností a souvisí především s jakostí povrchu po obrábění. „Vlnitost“ byla zvolena jako pojem zahrnující nerovnosti spojené s obráběním i nerovnosti způsobené korozí po interakci se sklovinou.

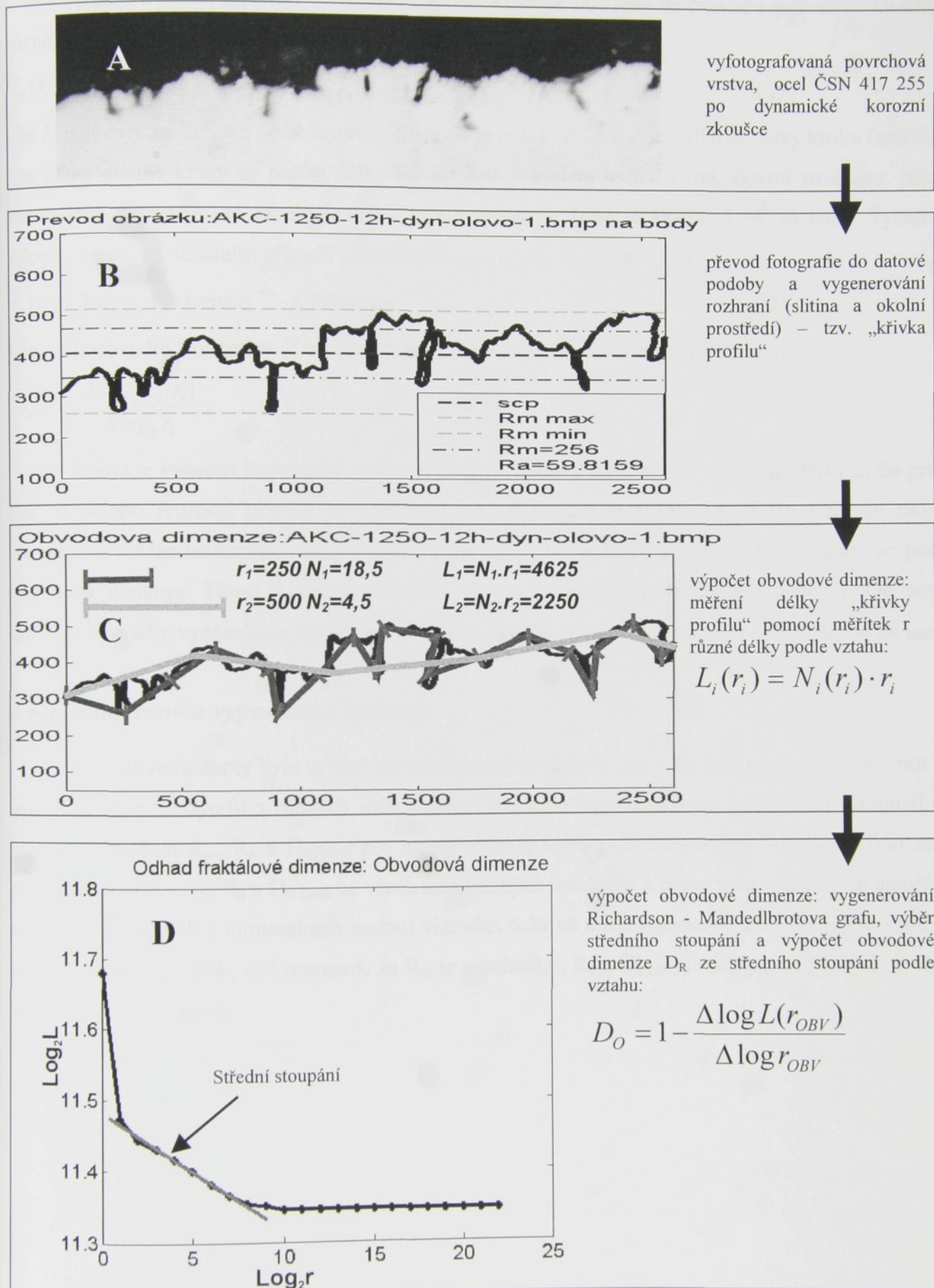
Obecné informace o fraktálové geometrii jsou ve zkratce uvedeny v dodatku této práce. Na obr. 6.38 je znázorněn postup zpracování obrazu rozhraní mezi slitinou a okolím na řezu vzorku (v rovině kolmé na povrch přicházející do styku se sklovinou, tzv. „vlnitost“ povrchu) [34]. Nejprve byly nasnímány fotografie povrchové vrstvy u vzorků na několika místech (pro každý vzorek 6 snímků) ve stejném zvětšení před a po korozních zkouškách. Jako příklad byla zvolena austenitická ocel 17 255 po dynamickém korozním testu, protože povrch je dostatečně „zvlněn“ (obr. 6.38-A). Poté následovalo vygenerování rozhraní (slitina a okolní prostředí) z fotografie, tzv. „křivky profilu“ (obr.6.38-B). K tomu bylo použito softwarových nástrojů, kterými bylo definováno jasně rozlišitelné rozhraní materiálu a okolí. Takto generované profilogramy jsou pak v binární datové podobě tvořeny maticí bodů, tzv. pixelů, které nabývají hodnot 1 (bílá) a 0 (černá). Jedná se o křivku, kterou lze následně hodnotit nástroji statistiky i pomocí fraktálové dimenze.

Hodnocení křivky profilu pomocí statistiky

Pro hodnocení „vlnitosti“ byly použity ze statistických nástrojů: výška nerovnosti profilu a střední aritmetická úchylka profilu v pixelech. Výška nerovnosti profilu je dána vzdáleností mezi čarou nejvyššího výstupku profilu od čáry největší prohlubně profilu a při hodnocení jakosti povrchu je označována R_m . Střední aritmetická úchylka profilu je dána přibližně směrodatnou odchylkou absolutních úchylek profilu a je označována R_a .

Hodnocení křivky profilu pomocí fraktálové geometrie

Jak již bylo zmíněno, nástroji fraktálové geometrie lze kvantifikovat „míru složitosti“ objektu, v tomto případě křivky reprezentující „vlnitost“ povrchu. „Míra složitosti“ objektu je popsána jedním číslem, tzv. fraktálovou dimenzí, kterou lze odhadovat pomocí mnoha metod.



Obr. 6.38 - Postup zpracování fotografie povrchové vrstvy a odhad fraktálové dimenze

Jednou z těchto metod je obvodová metoda, která je založena na principu měření délky křivky různě velkým krokem měřidla (**obr. 6.38-C**), pomocí vztahu:

$$L_i(r_i) = N_i(r_i) \cdot r_i \quad (6.1)$$

kde L_i je naměřená délka v i -tém kroku měření, N_i je počet kroků a r_i je velikost délky kroku (měřítko). Pro různě dlouhé kroky se počítá délka křivky L_i a pokud se jedná o fraktálovou strukturu, pak se zvětšujícím měřítkem se změřená délka křivky zkracuje (**obr. 6.38-C**). Tato závislost vyjádřená v logaritmech je v ideálním případě přímková ($\log_2 r$ a $\log_2 L$) a platí vztah:

$$L_i(r_i) = N_i(r_i) \cdot r_i = konst. r_i^{-D_o} \cdot r_i = konst. \cdot r_i^{1-D_o}, \quad (6.2)$$

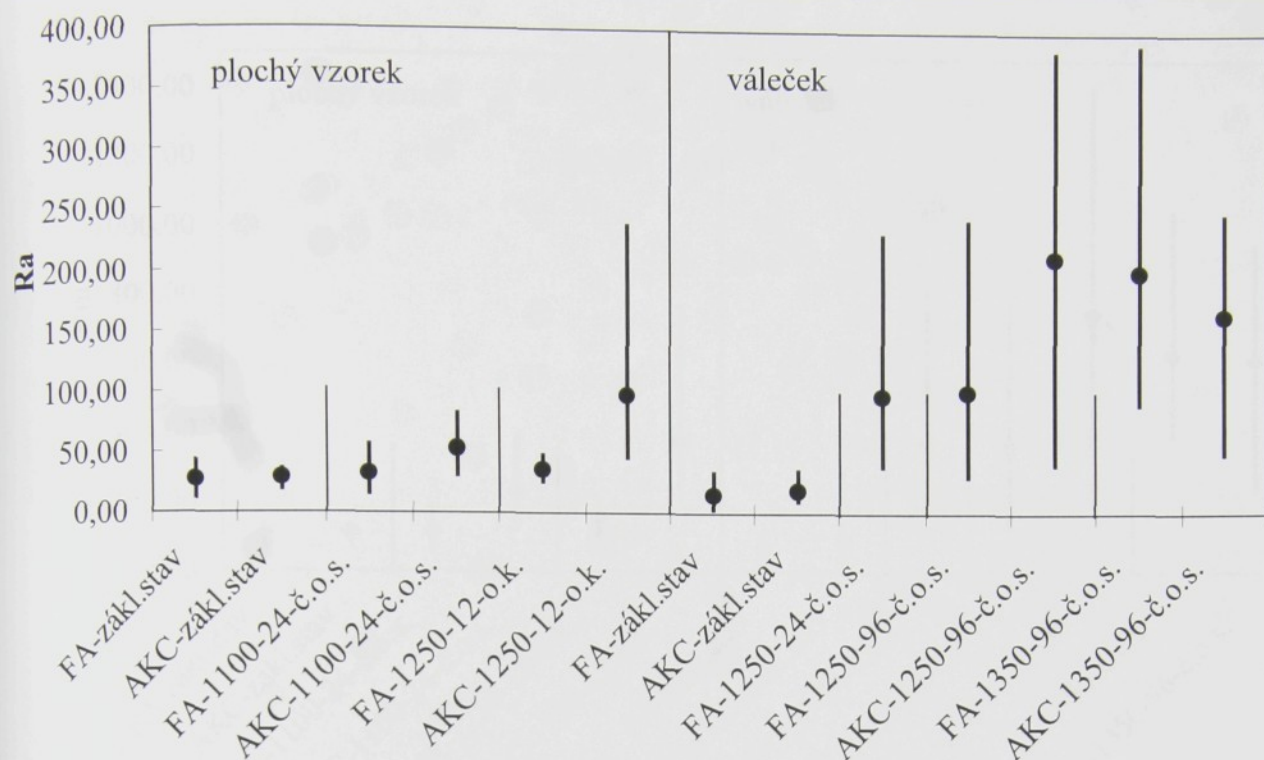
kde D_R je obvodová dimenze. Z tohoto vztahu lze odvodit výpočet obvodové dimenze:

$$D_o = 1 - \frac{\Delta \log_2 L_i(r_i)}{\Delta \log_2 r_i}. \quad (6.3)$$

Pokud je vynesena logaritmus velikosti kroku r_i spolu s logaritmem naměřené délky L_i do grafu, pak ze sklonu regresní přímky je vypočtena obvodová dimenze (**obr. 6.38-D**). Graf se nazývá Richardson - Mandelbrotův. Jak je patrné z obrázku **obr. 6.38-D**, ze středního stoupání se počítá obvodová dimenze. Horní i spodní stoupání nenese informace o fraktálové dimenzi. Obvodová dimenze byla dále vynásobena 1000x tak, aby výsledky byly zřetelnější, proto je dále značená $D_{o\ 1000}$.

6.8.1 Naměřené a vypočítané hodnoty

Jednotlivé hodnoty byly určeny pro každý snímek daného povrchu (povrch jednoho vzorku byl nasnímán na 6 fotografiích z různých míst vzorku) a z toho byla stanovena maximální, minimální a průměrná hodnota R_m , R_a a $D_{o\ 1000}$ pro každý vzorek, které jsou znázorněny v grafech. Bod značí průměrné hodnoty R_m , R_a a $D_{o\ 1000}$ ze všech nasnímaných fotografií a čarou jsou znázorněna naměřená rozpětí maximálních a minimálních hodnot viz. **obr. 6.39** až **6.41**. Hodnoty v **tab. 6.23** jsou vztaženy již na vzorek jako celek, což znamená, že R_m je maximální, R_a a $D_{o\ 1000}$ je průměrná hodnota ze všech snímků pro daný vzorek.

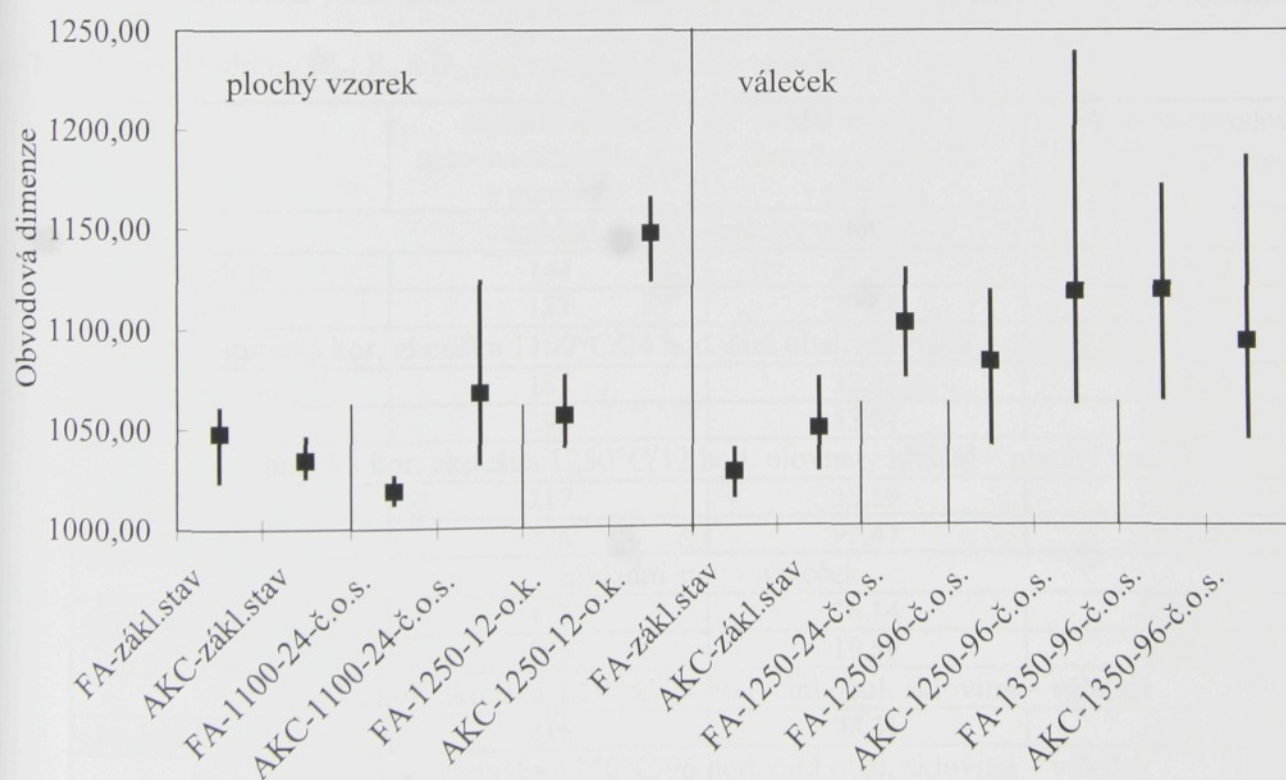


Obr. 6.39 – Maximální, minimální a průměrná hodnota (bod) R_a získaná a vypočítaná z jednotlivých snímků pro daný vzorek,

FA-1250-12-o.k. ... aluminid železa-1250°C-12hod.-olovnatý křišťál

AKC-1250-96-č.o.s. ... ČSN 417 255-1250°C-96hod.-čirá obalová sklovina

Zkouška v číré obal. sklovině je statická. Zkouška v olovnatém křišťálu je dynamická.

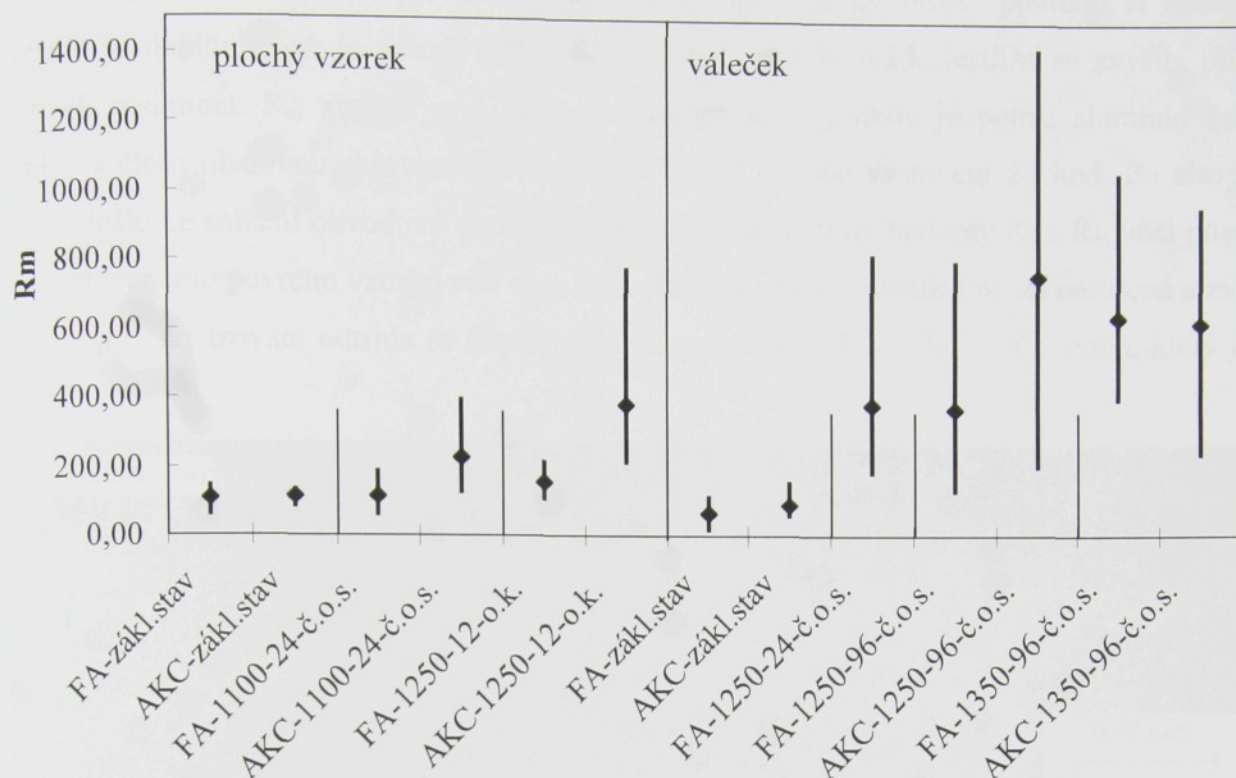


Obr. 6.40 – Maximální, minimální a průměrná hodnota (bod) obvodové dimenze (x 1000) získaná a vypočítaná z jednotlivých snímků pro daný vzorek,

FA-1250-12-o.k. ... aluminid železa-1250°C-12hod.-olovnatý křišťál

AKC-1250-96-č.o.s. ... ČSN 417 255-1250°C-96hod.-čirá obalová sklovina

Zkouška v číré obal. sklovině je statická. Zkouška v olovnatém křišťálu je dynamická.

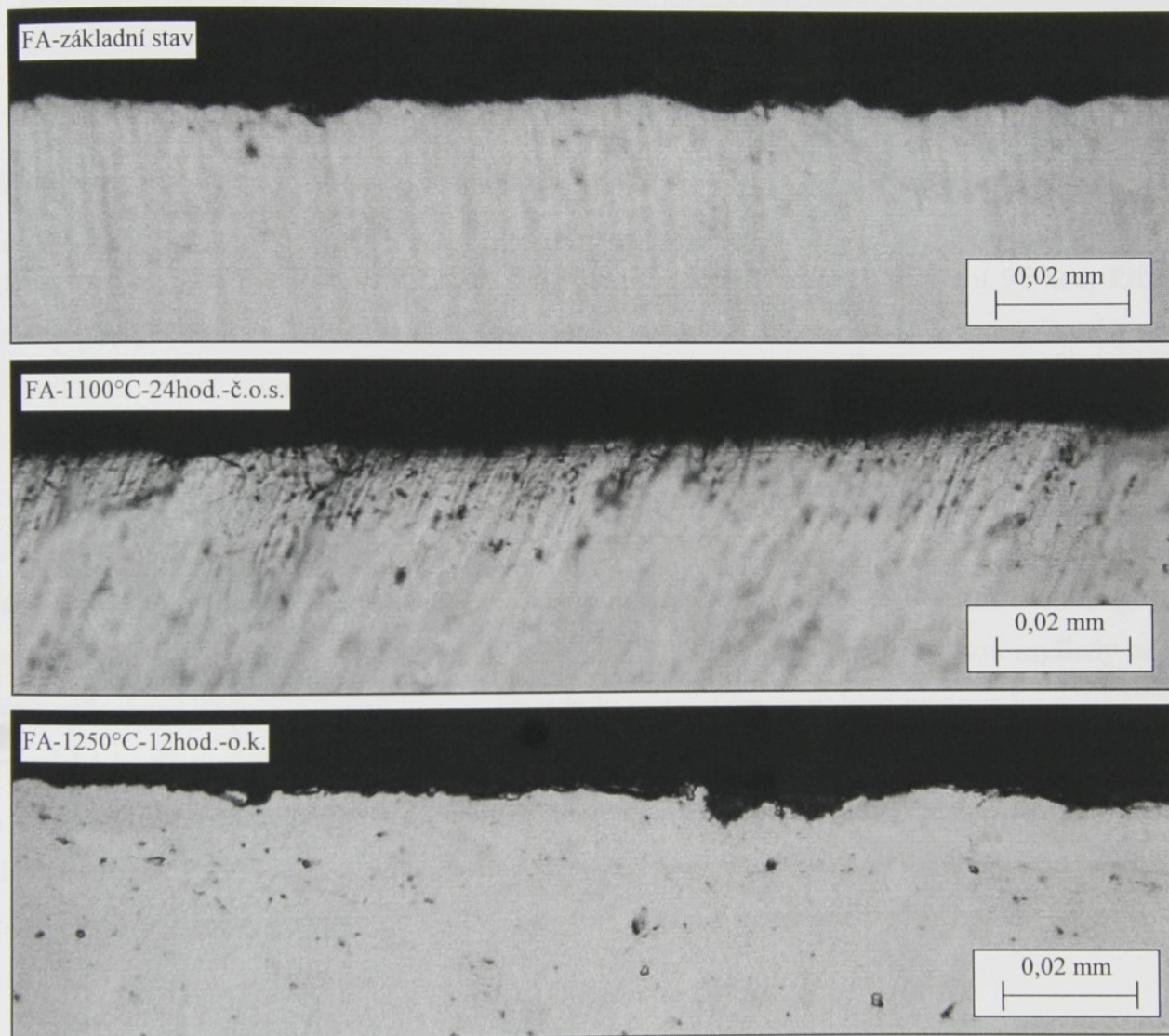


Obr. 6.41 – Maximální, minimální a průměrná hodnota (bod) R_m získaná a vypočítaná z jednotlivých snímků pro daný vzorek,
 FA-1250-12-o.k. ... aluminid železa-1250°C-12hod.-olovnatý křišťál
 AKC-1250-96-č.o.s. ... ČSN 417 255-1250°C-96hod.-čirá obalová sklovina
 Zkouška v číré obal. sklovině je statická. Zkouška v olovnatém křišťálu je dynamická.

Tab. 6.23 – Hodnoty R_m , R_a a $D_{o\ 1000}$ vztažené na celý vzorek

	největší výška nerovnosti profilu R_m v pixelech	střední aritmetická úchylka profilu R_a v pixelech	průměrná obvodová dimenze $D_{o\ 1000}$
základní stav – plochý vzorek			
aluminid železa	144	27,70	1048,12
ČSN 417 255	133	29,44	1034,61
statická kor. zkouška 1100°C/24 hod. čirá obal. sklovina – plochý vzorek			
aluminid železa	185	32,03	1018,55
ČSN 417 255	396	53,87	1066,96
dynamická kor. zkouška 1250°C/12 hod. olovnatý křišťál – plochý vzorek			
aluminid železa	217	35,59	1056,05
ČSN 417 255	776	97,47	1147,40
základní stav – váleček			
aluminid železa	112	16,14	1026,97
ČSN 417 255	153	19,69	1048,52
statická kor. zkouška 1250°C/24 hod. čirá obal. sklovina – váleček			
aluminid železa	816	98,31	1101,18
statická kor. zkouška 1250°C/96 hod. čirá obal. sklovina – váleček			
aluminid železa	803	101,86	1081,57
ČSN 417 255	1421	212,18	1117,69
statická kor. zkouška 1350°C/96 hod. čirá obal. sklovina – váleček			
aluminid železa	1055	200,01	1118,54
ČSN 417 255	956	165,27	1092,00

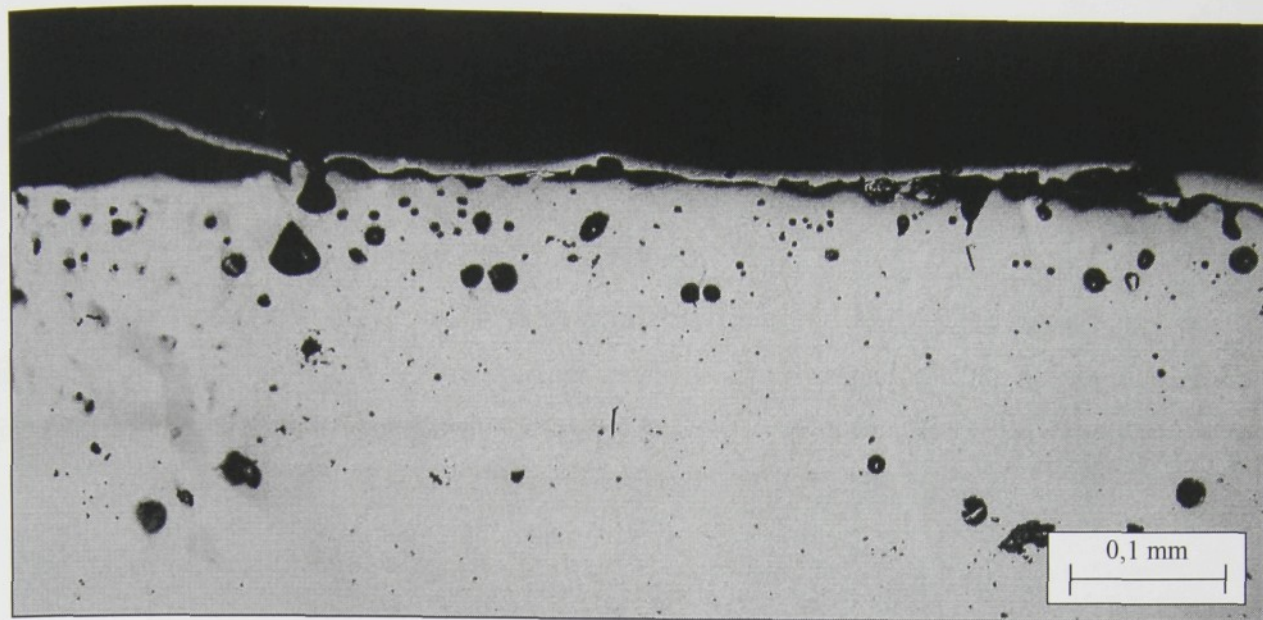
Všechny tři hodnoty sledovaných parametrů popisující „vlnitost“ povrchu si neodporují a vzájemně se doplňují, jak je patrné z **obr. 6.39** až **6.41** a **tab. 6.23**. Jestliže se zvýšila při změně korozních podmínek R_a , zvýšila se i obvodová dimenze. Výjimkou je pouze aluminid železa po interakci s čirou obalovou sklovinou při teplotě 1100°C a době vystavení 24 hod. Po této korozní zkoušce došlo ke snížení obvodové dimenze, přičemž se nezměnily hodnoty R_a a R_m vůči původnímu pouze obrobenému povrchu vzorku viz. **obr. 6.42**. Snížení se dá vysvětlit tím, že narušená a zvrásněná vrstva se při ochlazování odtrhla se zbytky skla od povrchu. Tak vznikl nový povrch, který je méně „zvlněn“.



Obr. 6.42 – Profil povrchu aluminidu železa (FA) před korozní zkouškou, po statické kor. zkoušce v čiré obal. sklovině při 1100°C a době vystavení 24 hod., po dynamické kor. zkoušce v olovnatém křišťálu při 1250°C a době vystavení 12 hod.

Velice nízké hodnoty R_m , R_a a $D_{0\ 1000}$ byly také naměřeny po dynamické zkoušce v olovnatém křišťálu při teplotě 1250°C a době vystavení 12 hod., které zůstávají na původních hodnotách jako před korozním testem viz **obr. 6.39** až **6.42**. Vlivem proudění vzniklému rotací vzorku ve sklovině pravděpodobně dochází k rovnoměrnému rozpouštění slitiny ve sklovině.

Aluminid železa dosahuje po všech korozních testech lepších výsledků než srovnávací ocel 17 255. Ve všech případech jsou hodnoty R_m , R_a a $D_{0\ 1000}$ nižší než u oceli. Zdánlivou výjimkou jsou



Obr. 6.43 – Povrch oceli ČSN 417 255 po statické korozní zkoušce v čiré obal. sklovině při 1350°C a době vystavení 96 hod.

výsledky po korozní zkoušce v čiré obal. sklovině při 1350°C a době vystavení 96 hod. Příznivější hodnoty především R_a a $D_{0.1000}$ u oceli jsou dány tím, že při tomto velikém zvětšení nelze zachytit odlupující se vrstvy z povrchu oceli viz. **obr. 6.43**. Proto ze snímků povrchové vrstvy oceli byly získány příznivější hodnoty, které odlupující vrstvy nezahrnují. Tmavé útvary v povrchové vrstvě oceli na **obr. 6.43** jsou pravděpodobně vměstky ve formě sulfidů [22].

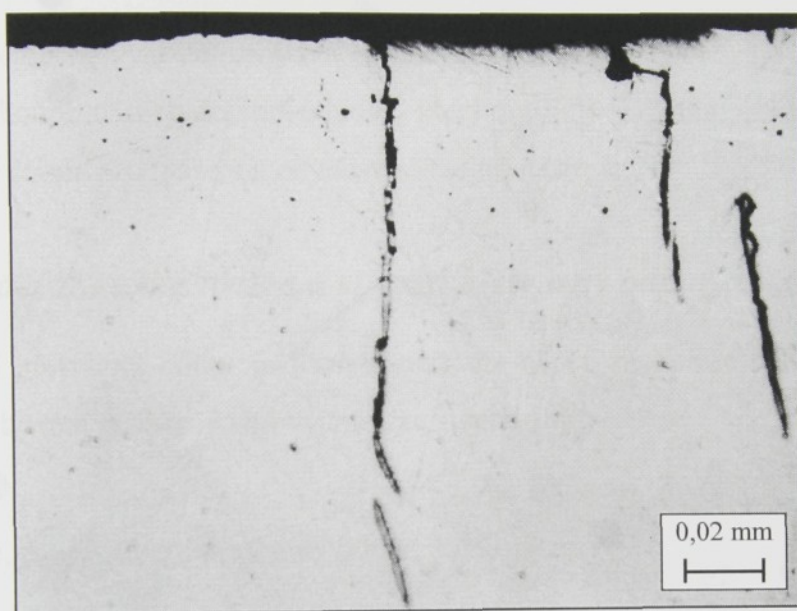
Rozptyl získaných hodnot je způsoben buď lokálními změnami na povrchu, anebo zhoršenou kvalitou fotografií hlavně po agresivnějších korozních testech, protože při větším zvětšení je obtížné zaostřit potřebnou oblast povrchu viz. **obr. 6.39** až **6.41**. Lokálními změnami jsou myšleny například útvary způsobené nerovnoměrnou korozi, které byly pozorovány například na povrchu oceli 17 255 po dynamické korozní zkoušce při 1250°C/12 hod. Útvary zapříčinily velký rozsah naměřených hodnot R_a a R_m . Velké rozpětí obvodové dimenze naměřené u oceli po statickém kor. testu v čiré obal. sklovině při 1100°C/24 hod. je způsobeno rozdílnými hodnotami obvodové dimenze na jedné a druhé straně plochého vzorku. Příčinou může být jiná drsnost před korozním testem nebo nevhodná manipulace během korozního testu.

6.9 Mikrotrhliny na plochých vzorcích

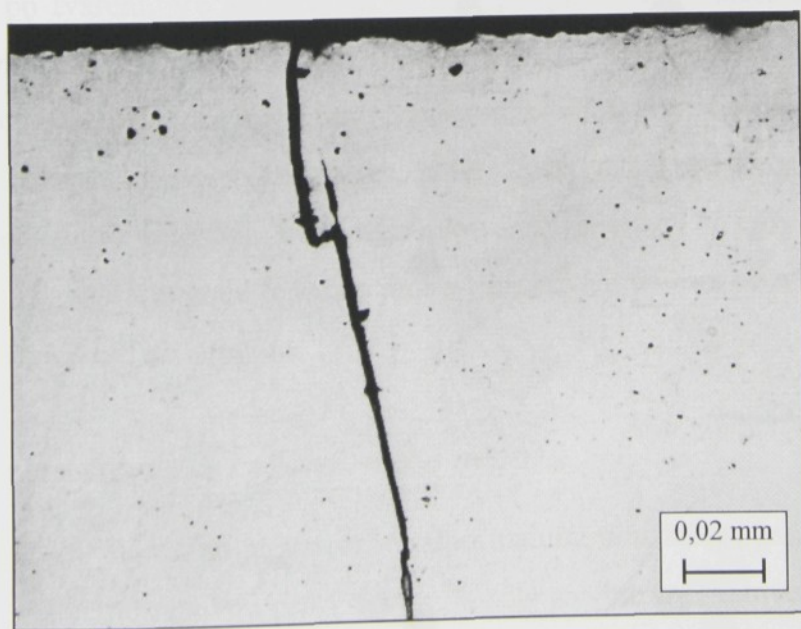
Po interakci se sklovinou byly zjištěny u plochých vzorků z aluminidu železa mikrotrhliny viz. **obr. 6.44**. Experimentálně však bylo zjištěno, že stejné mikrotrhliny lze pozorovat i na vzorku, který nebyl vystaven interakci se sklovinou, po žihání při 1100°C po dobu 1 hod. Z následujících **obr. 6.44** a **6.45** je patrné, že charakter i rozměry trhlín jsou podobné. Bylo zjištěno, že podmínkou vzniku trhlín na povrchu vzorku může být broušení, které následuje po frézování. Na vzorcích, které měly před tepelným zpracováním povrch válcovaný a neobrobený, se trhliny nevyskytují. Tyto vady nebyly pozorovány na neobrobených vzorcích ani po žihání při teplotě 1100°C po dobu 1 hod. (bez účinků

skloviny) ani po interakci se sklovinou při téže teplotě (1100°C). Kritickým momentem při obrábění je pravděpodobně broušení [35]. Broušením se povrchová vrstva zahřívá a vytváří se v ní tahová pnutí, která relaxací při tepelném zpracování způsobí vznik trhlin. Takové chování souvisí s křehkostí intermetalik. Pro jednoznačné stanovení příčin vzniku trhlin by bylo třeba provést sérii dalších zkoušek, které by tuto představu potvrdily, či vyvrátily.

Na vzorcích ve tvaru válečku nebyly mikrotrhliny zjištěny. Toto mohlo být způsobené odlišným obrobením vzorků. Všechna další pozorování už proto neberou na existenci artefaktových trhlin zřetel a jsou věnována pouze korozi ve sklovině.



Obr. 6.44 – Povrch aluminidu železa po statické korozní zkoušce v čiré obalové sklovině při teplotě 1100°C po 1hod.



Obr. 6.45 – Povrch aluminidu železa po tepelném zpracování při teplotě 1100 °C po 1hod.

7 TVAŘITELNOST ALUMINIDU ŽELEZA

K výrobě řady součástí technologických zařízení na zpracování skla bude nutné využít tvářecích technologií. Vzhledem k tomu, že s tvářením aluminidu železa jako perspektivního materiálu pro sklárství, nejsou v České republice žádné zkušenosti, byly v rámci předložené práce provedeny experimenty, které možnosti tvářením tohoto materiálu naznačují. Experiment byl proveden porovnáním plastických vlastností aluminidu železa s materiálem (ocel 12 060), jehož vlastnosti při tvářením jsou známy.

Pro orientační vyhodnocení tvařitelnosti byla použita pěchovací zkouška. Z této zkoušky lze zjistit střední hodnotu přetvárného odporu, který limituje základní parametry pro tvářením jako jsou potřebná práce či síla pro tvářením a pevnost tvářecího nástroje.

7.1 *Pěchovací zkouška rázem a střední přetvárný odpor aluminidu železa*

Střední přetvárný odpor je fiktivní hodnota napětí mezi vzorkem (v našem případě ve tvaru válečku) a pěchovací deskou, která vychází ze vztahů [36]:

$$A = p_{stř} \cdot V \cdot \varphi, \quad (7.1)$$

kde A je práce, $p_{stř}$ je střední přetvárný odpor, V je objem

$$\varphi = \ln \frac{h_0}{h_1}, \quad (7.2)$$

kde φ je logaritmický stupeň stlačení, h_0 je výška před stlačením, h_1 je výška po stlačení.

Při výpočtu se předpokládá, že vzorek (váleček) si zachovává svůj tvar (válcový) a konstantní objem před a po tvářením. Ve skutečnosti se tvar při pěchování válečku mění na soudkovitý. Je to způsobeno třením na styčných plochách válečku a tlačné desky při pěchování. Čím menší je účinek tření na styčných plochách, tím méně je výrazná soudkovitost. Další vliv na „soudkovitost“ má teplota. Jestliže se váleček pěchuje za vyšší teploty, přilehlá část válečku u styčné plochy se vlivem kontaktu s nástrojem ochlazuje, dochází k zvýšení přetvárné pevnosti a to způsobuje již zmiňovanou „soudkovitost“. Z tohoto důvodu je nutné provést pěchování vzorku co nejrychleji nejlépe na bucharu, aby vliv ochlazování byl co nejmenší.

7.1.1 *Stanovení středního přetvárného odporu*

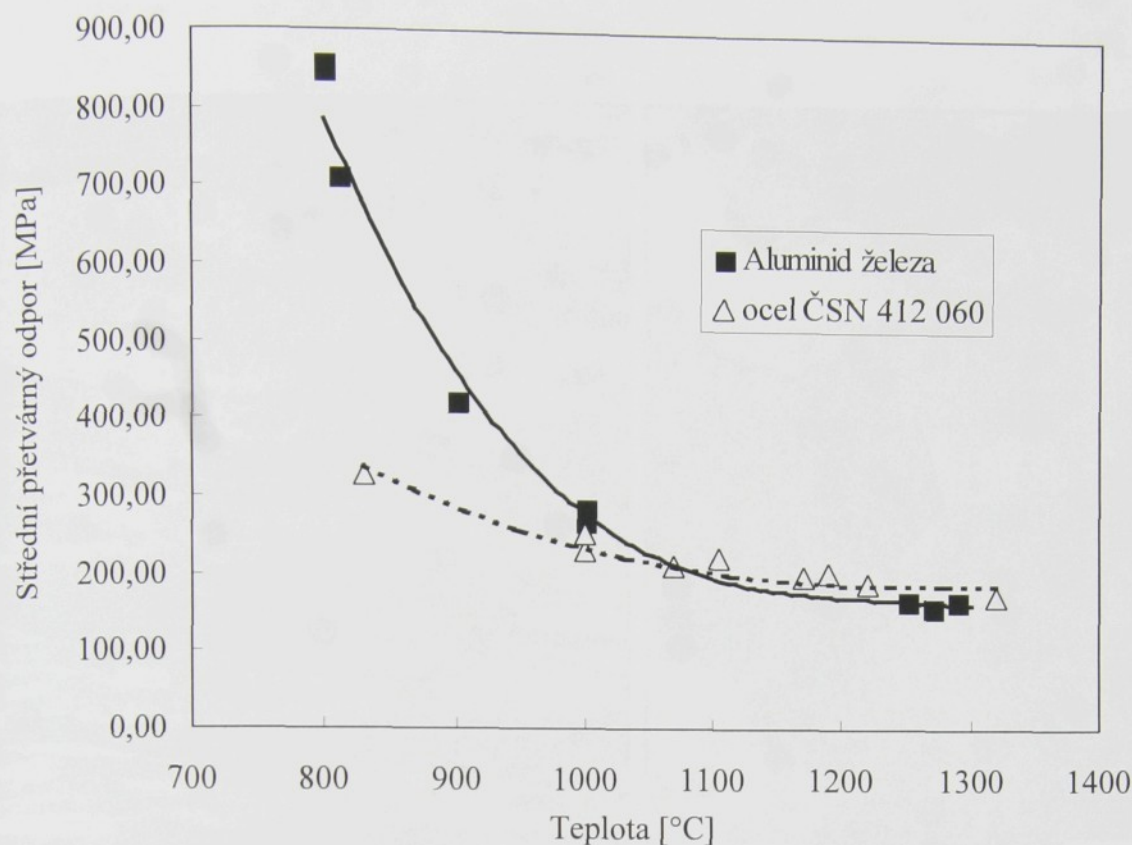
Pro stanovení středního přetvárného odporu aluminidu železa lze použít rovnici (7.1), přičemž jako práci A uvažujeme rázovou práci beranu. Vedle snadno měřitelných a následně vypočitatelných členů rovnice jako je objem vzorku a stupeň deformace, je však třeba znát rázovou práci beranu – práci vloženou do pěchovaného vzorku. Zjistit tuto práci při každém úderu na bucharu je obtížné a vyžadovalo by to zvláštní měřicí zařízení, které nebylo k dispozici. Proto bylo použito metody

nepřímého určení rázové práce A pro určité nastavení energie bucharu (tj. nastavení tlaku vzduchu nad pístem beranu a výšky pádu beranu), které bylo pak zachováno při všech dalších zkouškách. Rázová práce beranu (při zvoleném nastavení bucharu) byla stanovena tak, že byl za stejných podmínek pěstován vzorek z oceli 12 060 (stejných rozměrů), jejíž závislost středního přetvárného odporu na stupni deformace je znám. Ke stanovení rázové práce byla opět použita rovnice (7.1), do které byl dosazen střední přetvárný odpor $p_{stř,oc}$ odečtený ze známé závislosti $p_{stř,oc} - \varphi_{oc}$ oceli 12 060 pro φ_{oc} (vypočítaný z rovnice 7.2) a objem válečku V. Po získání hodnoty rázové práce (pro oba materiály je stejná) byl vypočítán z rovnice (7.1) hledaný střední přetvárný odpor pro aluminid železa.

Pěchovací zkouška byla provedena ve SVÚM a.s. Běchovice. Byly použity válečky o průměru 12 mm a výšky 18 mm. Komparabilní vzorky stejných rozměrů byly z oceli 12 060. Nejprve byly vzorky zahřáty na stanovenou teplotu, která se pohybovala v intervalu 800 – 1250°C. Po umístění na kovadlo bucharu (ŠMERAL KHJ 2 Brno) byla změřena teplota pyrometrem (UHER Vídeň) a okamžitě provedeno pěchování. Vzorky z aluminidu železa byly ochlazeny v oleji a srovnávací ocel ve vodě. Následně bylo provedeno měření výšky válečků po deformaci.

7.1.2 Naměřené a vypočítané hodnoty

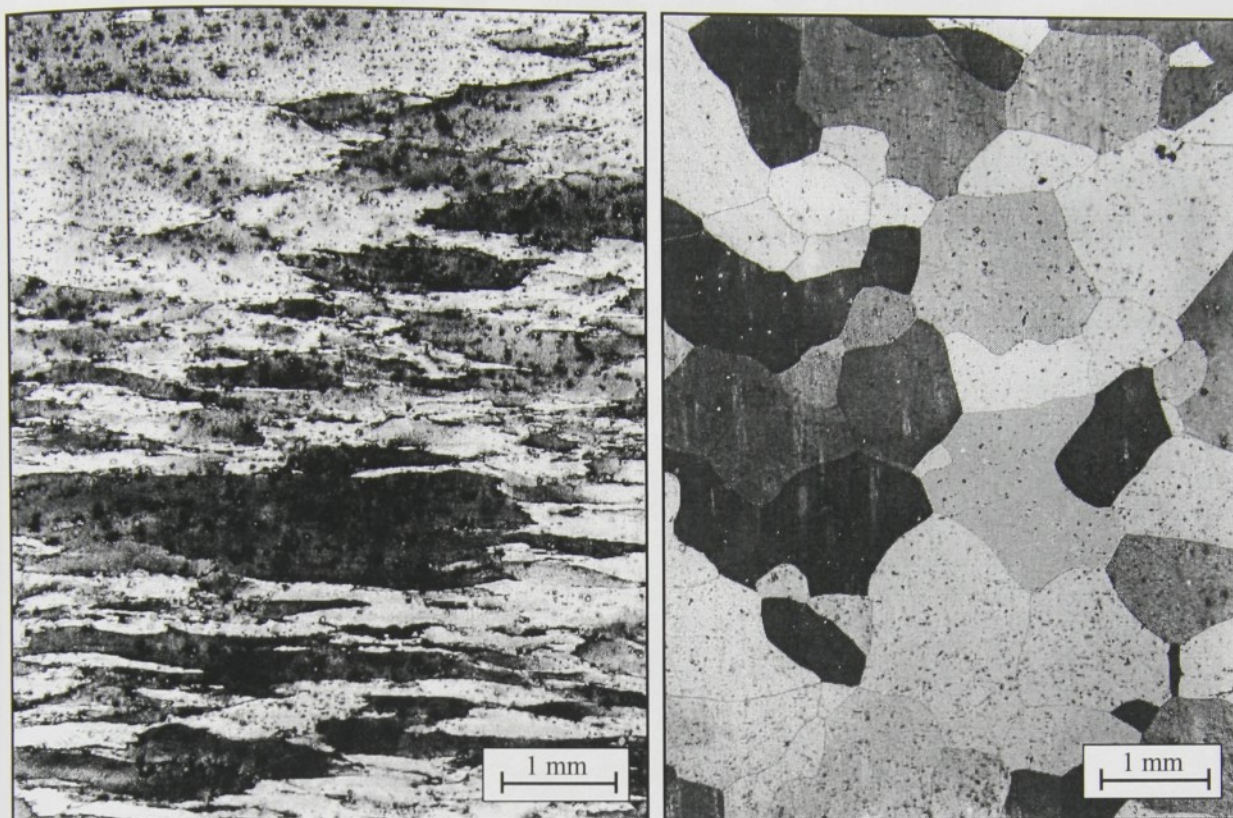
Pěchovací zkouška rázem je rychlá a orientační pro zhodnocení tvařitelnosti. Hodnoty středního průměrného deformačního odporu sledovaného aluminidu železa a srovnávací oceli, které byly získány pěchovací zkouškou, jsou vyneseny v závislosti na teplotě v grafu viz. **obr. 7.46**. Chyba při stanovení středního přetvárného odporu je přibližně 10 % (je prověřeno SVÚM a.s. Běchovice). Z grafu je patrné, že při teplotách nižších než 1000°C dochází k strmému vzestupu středního přetvárného odporu aluminidu železa a tím k zhoršení tvařitelnosti. Naopak nad teplotou 1000°C je tvařitelnost aluminidu železa srovnatelná s ocelí 12 060. Z toho plyne, že aluminid železa je vhodné tvářet nad teplotou 1070°C.



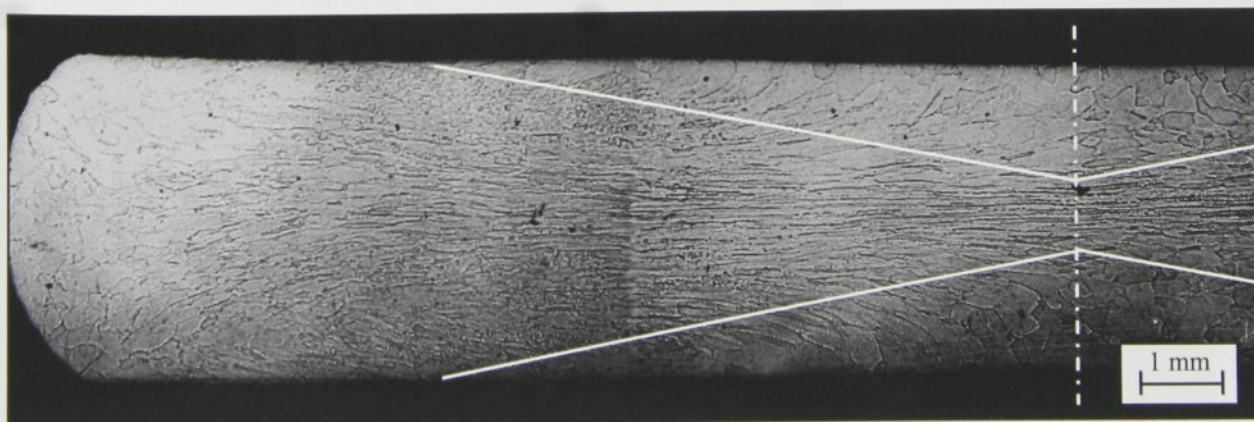
Obr. 7.46 – Závislost středního přetvárného odporu aluminidu železa a oceli 12 060 na teplotě, chyba při stanovení středního přetvárného odporu je přibližně 10 % (je prověřeno SVÚM a.s. Běchovice)

Struktura výchozího vzorku z aluminidu železa po válcování je vidět na **obr. 7.47**. Při ohřevu vzorků dochází k rekrystalizaci a vzniku rovnoosého zrna viz. **obr. 7.47**. I vzorky deformované při nižších teplotách při 800 a 900°C byly ohřáté na teplotu vyšší než 1000°C. Struktura deformovaných vzorků je vidět na následujících obrázcích **obr. 7.48** až **7.50**. Z nich je patrný vliv tření na styčné ploše, které vytváří ve skutečnosti nerovnoměrnou napjatost mezi osou a okrajem vzorku. Zejména na **obr. 7.48** a **7.50** je vidět tzv. kovářský kužel. Je to oblast ve středu styčných ploch, kde vlivem stavu napjatosti nedochází k deformaci. Zatímco v polovině výšky v našem případě válečku je patrný velmi intenzivní radiální tok materiálu (deformovaná zrna).

I při deformaci při 800°C dochází ke vzniku kovářského kuželu, který není tak výrazný jako při teplotách nad 1000°C viz **obr. 7.49**. V horní části obrázku jsou vidět nedeformovaná zrna (oblast kovářského kuželu) a naopak v dolní části obrázku jsou zrna deformovaná (střed vzorku).



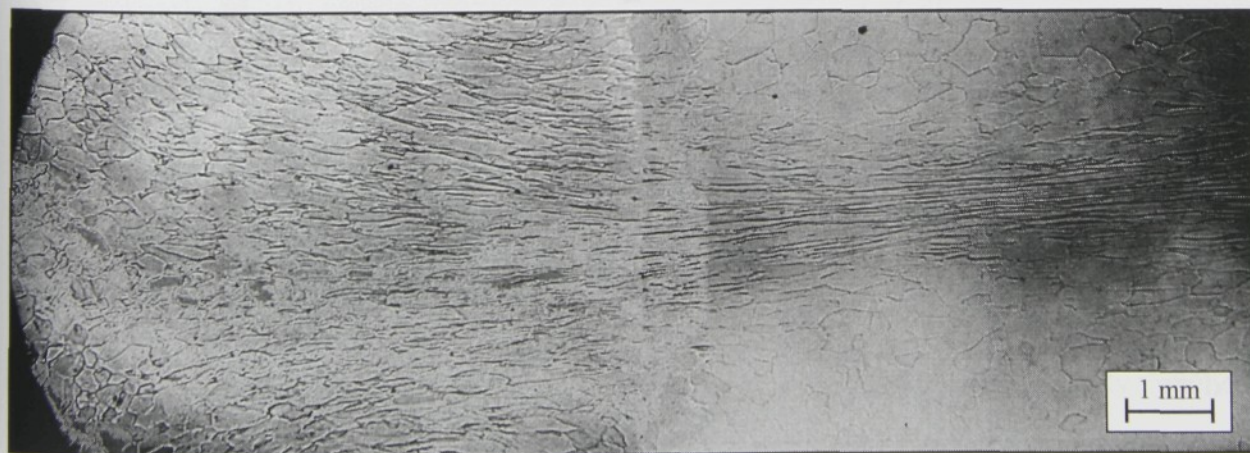
Obr.7.47 – Vlevo struktura aluminidu železa po válcování (výchozí stav pro pěchovací zkoušku), vpravo struktura aluminidu železa po válcování a žíhání při 1100°C/0,5 hod., leptáno $2\text{HF}+3\text{HNO}_3+9\text{HCl}+5\text{H}_2\text{O}$



Obr.7.48 – Struktura aluminidu železa po tváření při 1250°C, znázorněný kovářský kužel, leptáno OP-S suspension od firmy Struers



Obr.7.49 – Struktura aluminidu železa po tváření při 800°C, leptáno $2\text{HF}+3\text{HNO}_3+9\text{HCl}+5\text{H}_2\text{O}$

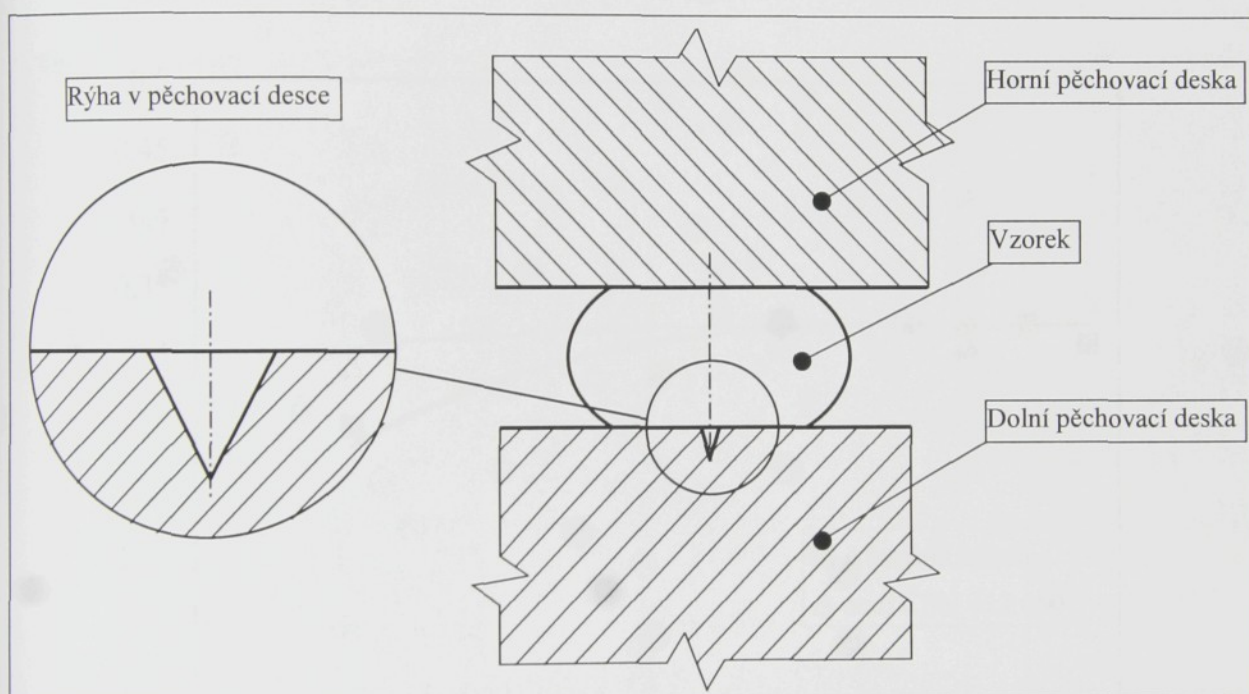


Obr.7.50 – Struktura aluminidu železa po tváření při 1000°C, leptáno OP-S suspension od firmy Struers

7.2 Posouzení vhodnosti aluminidu železa k zápustkovému kování

Z výsledků pēchovací zkoušky je patrné, že by bylo možné pracovní dutiny vyrábět vtlačováním metodou zápustkového kování. Motivem tohoto testu byla imitace výroby konstrukčních součástí např. sklářské formy na bižuterní zboží, u kterých je kladen důraz na reprodukci jemných detailů povrchu zejména ostrých hran. Pro jednoduchost vyhodnocení byla zvolena výroba „negativu“ sklářské formy. Nebylo sledováno jak do materiálu vnika trn, ale bylo sledováno jak aluminid železa věrně kopíruje tvar zápustkové dutiny a všechny její detaily.

Pro tyto účely byla použita opět pēchovací zkouška na bucharu, ale v upravené podobě. Ve spodní pēchovací desce byla vyrobena mělká rýha viz. **obr. 7.51**. Pēchovány byly opět vzorky

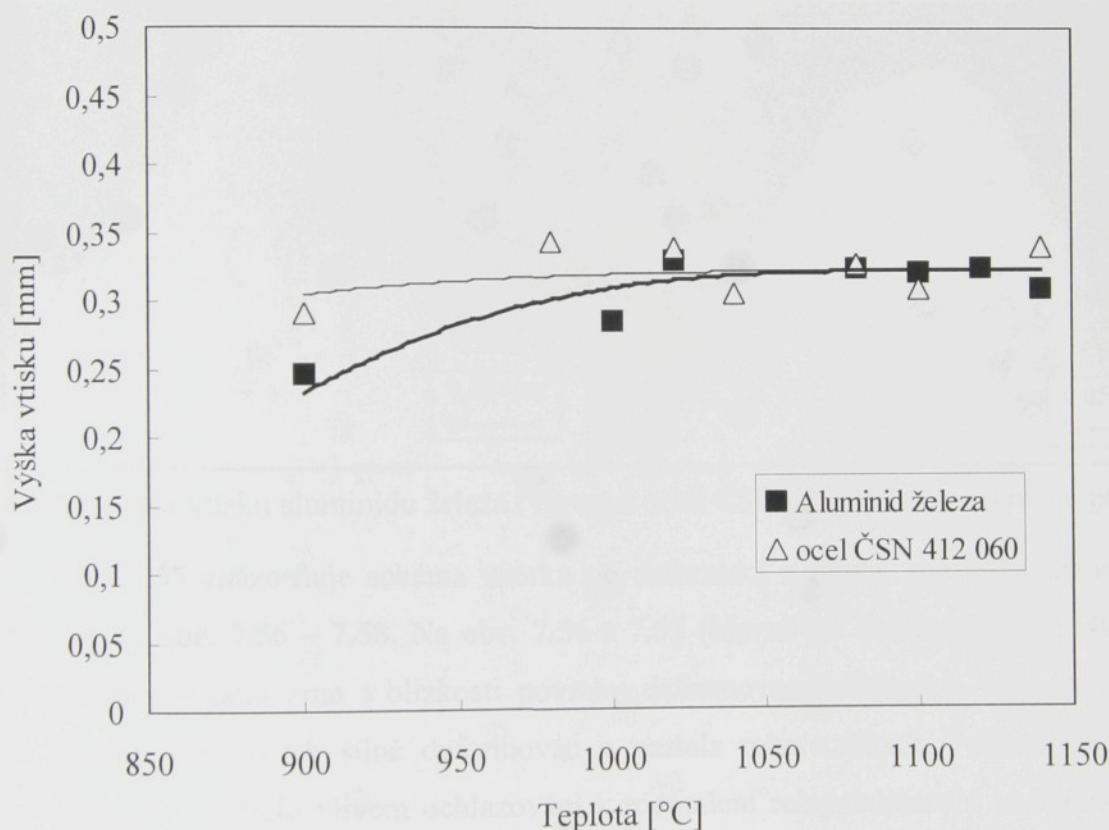


Obr. 7.51 – Schéma pracovní části bucharu a tvar rýhy v řezu ve spodní pēchovací desce

aluminidu železa a oceli 12 060 o průměru 12 mm a výšce 18 mm, které byly umístěny tak, že jejich osa byla kolmá k pēchovací desce a procházela vytvořenou rýhou. Plasticita byla srovnávána mezi aluminidem železa a ocelí 12 060 při různých teplotách v rozmezí 900 – 1140°C při konstantní rázové práci. Do vzorku o určité teplotě se po spēchování na čele otiskla rýha. U vytvořeného otisku byla sledována výška a tvar.

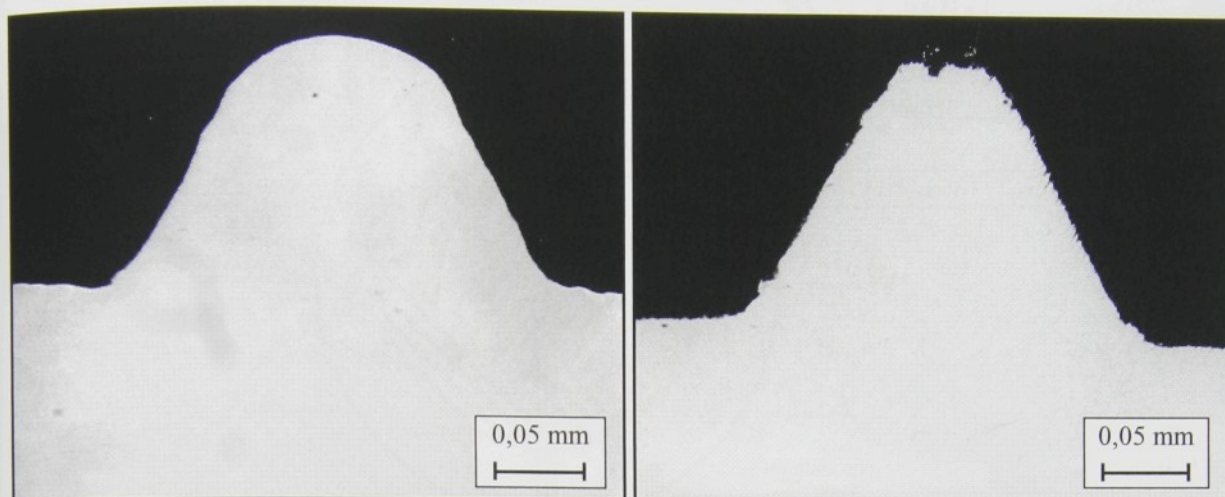
7.2.1 Naměřené a vypočítané hodnoty

Otisk (zub) vytvořený po deformaci na vzorku není po celé své délce stejně vysoký. Výšku otisknutého profilu ovlivňuje napětí kolmé ke styčné ploše vzorku, která přiléhá k pýchovací desce. Toto napětí roste od okraje vzorku k jeho ose. Tam je tedy výška otisknutého profilu největší. Nedeformovaný ohřátý vzorek se však ochladí v místě dotyku se spodní pýchovací deskou (podstava nedeformovaného vzorku). Na tomto úseku je proto výška obtisknutého profilu menší (větší deformační odpor při nižší teplotě). Proto byla výška otisknutého profilu měřena asi ve dvou třetinách poloměru směrem od osy spěchovaného vzorku. Na **obr.7.52** jsou do grafu vneseny výšky vtisků v závislosti na teplotě. Z grafu je patrný pokles výšky vtisku pod teplotou 1000°C, který koresponduje s dříve uvedenými hodnotami středního přetvárného odporu. Od teploty 1070°C je výška vtisku u aluminidu železa neměnná.

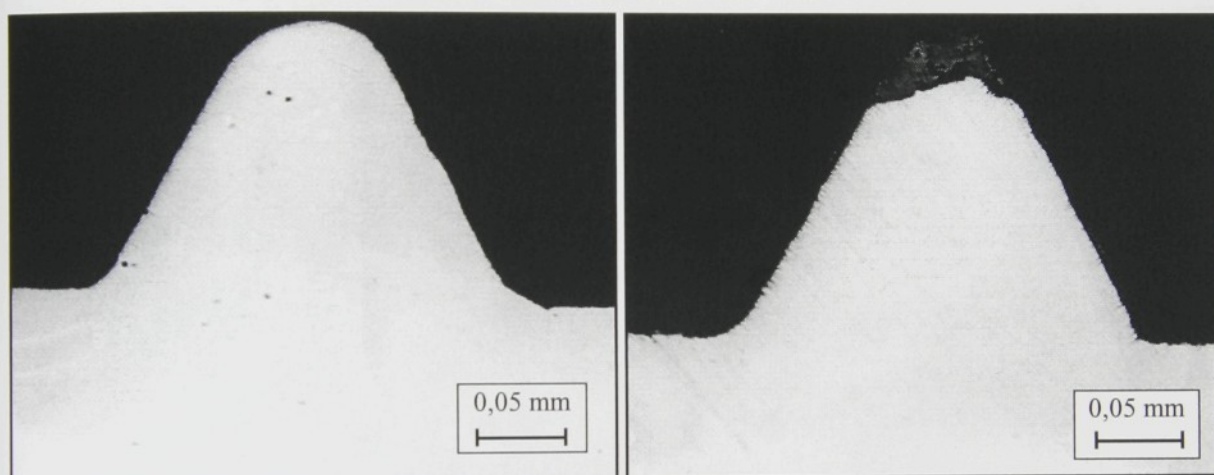


Obr. 7.52 – Závislost výšky vtisku na teplotě vzorku

Vrchol vtisku aluminidu železa je oblý a nekopíruje ostré hrany zápustkové dutiny ani při teplotě 1140°C viz. **obr.7.53** a **7.54** jako je tomu u porovnávací oceli. Ocel sice podstatně lépe kopíruje tvar zápustky, ale na povrchu docházelo k silnému vzniku okují, které zabránily úplnému vyplnění zápustkové dutiny **obr.7.54**. Na obrázku je také vidět, jak ocel kopíruje nerovnosti okují v dutině zápustky (zářezu). Naopak aluminid železa se pokrýval pouze tenkou vrstvou Al_2O_3 , která bránila další oxidaci. Z tohoto důvodu dochází k minimálnímu znehodnocení tvaru otisku.

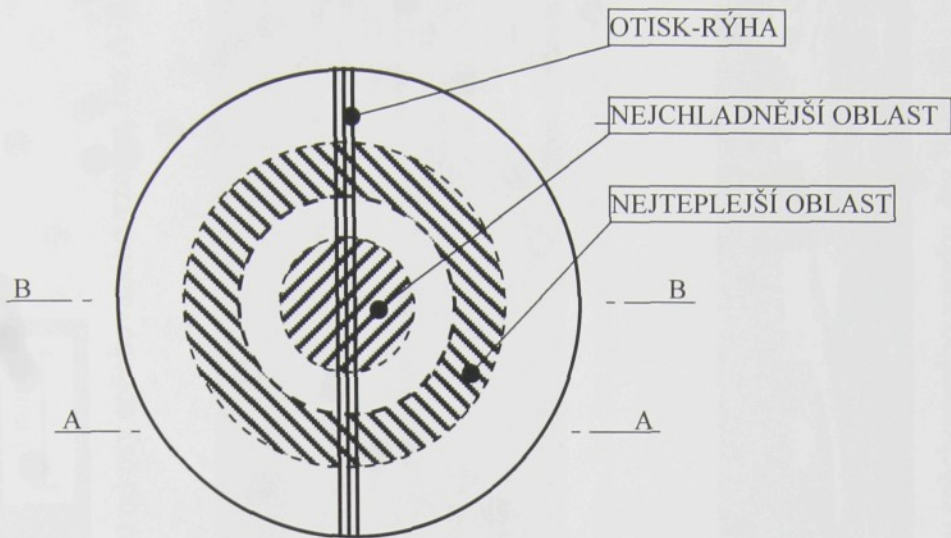


Obr. 7.53 – Tvar vtisku aluminidu železa (vlevo) a oceli ČSN 412 060 po pēchování při 900°C



Obr. 7.54 – Tvar vtisku aluminidu železa (vlevo) a oceli ČSN 412 060 po pēchování při 1140°C

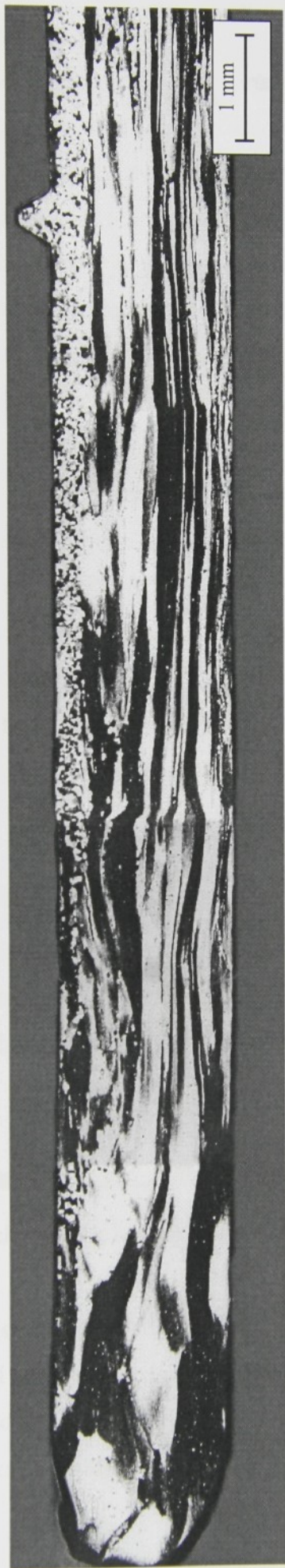
Obr. 7.55 znázorňuje schéma vzorku po deformaci a místa, kde byly pozorovány struktury znázorněné na obr. 7.56 – 7.58. Na obr. 7.56 a 7.57 (hlavně po deformaci při 1140°C) jsou patrná jemná rekrystalizovaná zrna v blízkosti povrchu deformovaného vzorku. Lze předpokládat, že po úderu bucharu byl vzorek silně deformován a nastala rekrystalizace. Jelikož vzorek byl malých rozměrů, proto docházelo vlivem ochlazování k zpomalení rekrystalizace a to hlavně v místech, kde vzorek přišel do kontaktu s pēchovacími deskami a také na obvodu vzorku. Nejteplejší zůstalo jádro vzorku (jádro před deformací), kde se rekrystalizace rozvinula nejvíce viz. obr. 7.56 a 7.57. Nakonec došlo k zastavení rekrystalizace po ochlazení deformovaného vzorku do oleje. Na obr. 7.58 je vidět struktura vzorku (odebraný z prostředku vzorku) po testu při teplotě 1120°C. Zde jsou patrné oblasti, které byly deformovány při různých teplotách. V místě otisku (zubu) je struktura hrubozrnná, která odpovídá deformaci za nižší teploty, jež klesla vlivem ochlazení při kontaktu s dolní pēchovací deskou. Naopak vedle této oblasti je zóna, kde byla nejvyšší teplota (jádro nedeformovaného vzorku) a rekrystalizace se mohla nejvíce rozvinout. Vyskytují se zde jemná rovnoosá zrna.



Obr. 7.55 – Schéma vzorku aluminidu železa po deformaci, řez A-A je zobrazen na **obr. 7.56** a **7.57**, řez B-B je zobrazen na **obr. 7.58**



Obr. 7.56 – Struktura aluminidu železa tvářeného do zápustky při 900°C, vzorek odebrán ve 2/3 poloměru od osy spěchovaného vzorku, řez A-A viz. **obr. 7.55**, leptáno OP-S suspension od firmy Struers



Obr. 7.57 – Struktura aluminidu železa po pěstování v zápustce při 1140°C, vzorek odebrán ve 2/3 poloměru od osy spěchovaného vzorku, řez A-A viz. **obr. 7.55**, leptáno 2HF+3HNO₃+9HCl+5H₂O



Obr. 7.58 – Struktura aluminidu železa po pěstování v zápustce při 1120°C, vzorek odebrán z prostředku spěchovaného vzorku, řez B-B viz. **obr. 7.55**, leptáno 2HF+3HNO₃+9HCl+5H₂O

8 DISKUSE VÝSLEDKŮ

Využití aluminidu železa ve sklářském průmyslu je podmíněno nejen mechanickými vlastnostmi za vysokých teplot, ale také korozní odolností ve specifických podmínkách v tomto případě ve sklovině. Tato disertační práce mapuje korozní odolnost aluminidu železa ve sklovině, aby bylo možné najít neoptimálnější využití tohoto materiálu. Pozornost byla také věnována orientačnímu ověření tvařitelnosti aluminidu železa a testování možnosti použití zápusťkového kování jako vhodného způsobu zpracování a výroby konstrukčních prvků pro sklářství.

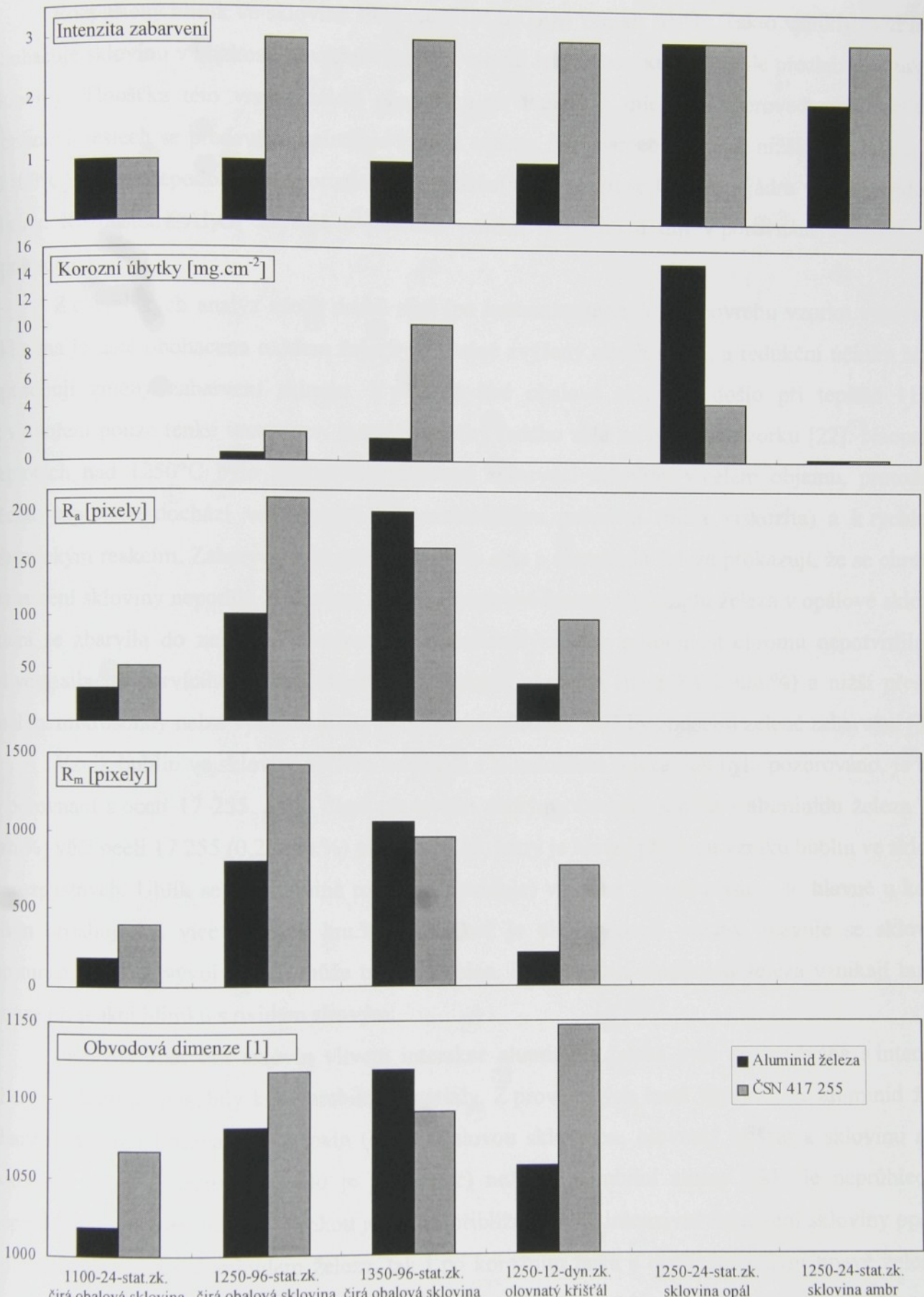
Provedené pokusy umožňují získat představu o použitelnosti aluminidu železa a srovnávacích materiálů. Základní mechanické vlastnosti zkoumaného materiálu jsou známy [4,7,11]. Mez kluzu nad teplotou 600°C klesá, ale udržuje si srovnatelné hodnoty jako oceli, které mají podobné složení jako srovnávací oceli viz. **obr. 2.3**. Také creepová odolnost tohoto materiálu je k dispozici [28,29]. U tohoto aluminidu železa zatím creepová odolnost nedosahuje dostatečných hodnot v porovnání s austenitickou ocelí a Ni slitinou NIMONIC 80 A. Srovnatelná je pouze hodnota meze pevnosti při tečení po 1000 hod. vůči feritické oceli (**tab. 3.9**). Ostatní mechanické vlastnosti jsou vyčísleny také v této **tab. 3.9**. Výhodou aluminidu železa je, že se u této slitiny nevyskytuje křehnutí kolem teploty 475°C, křehnutí vznikem σ fáze (v oblasti teplot 600-700°C u feritických ocelí, 500-900°C u austenitických ocelí) ani zkřehnutí vlivem prudkého ochlazení z teplot 1000 – 1200°C jako je tomu u feritických ocelí.

Korozní odolnost aluminidu železa ve sklovině

Korozní odolnost aluminidu železa a srovnávací oceli ČSN 417 255 je přehledně shrnuta na **obr. 8.59** pomocí základních srovnávacích parametrů (stanovení korozních úbytků, intenzita zabarvení a „vlnitost“). Měření změn chemického složení skla a slitiny aluminidu železa pomohlo objasnit mechanismus koroze.

Mechanismus koroze aluminidu železa ve sklovině a jeho vliv na zbarvení sklovin

Poprvé byl popsán mechanismus koroze aluminidu železa ve sklovině sodnovápenatého typu. Na základě chemické analýzy povrchové vrstvy aluminidu železa a skla po korozních testech bylo zjištěno, že důležitou roli hraje při korozi hliník, který je obsažen ve slitině v množství 16,3 hm.% (28,4 at.%). Hliník má největší afinitu ke kyslíku ze všech kovů obsažených ve slitině viz. **obr. 4.10**, proto se ve sklovině velice snadno rozpouští. Rozpouští se snadněji než železo a chrom, proto dochází k ochuzení povrchové vrstvy právě o hliník.



Obr. 8.59 – Porovnání korozní odolnosti aluminidu železa a oceli ČSN 417 255 v odlišných korozních podmínkách pomocí: intenzity zbarvení : 1-průhledné, 2-průsvitné, 3-neprůsvitné
korozních úbytků
střední aritmetické odchylky
výšky nerovnosti profilu
obvodové dimenze.

Rozpuštěný hliník ve sklovině silně redukuje SiO_2 za vzniku Al_2O_3 . Takto vzniklý oxid hlinitý obohacuje sklovinu v blízkosti povrchu vzorku a vytváří tak vrstvu, která plynule přechází do základní skloviny. Tloušťka této vrstvy záleží především na teplotě a míchání. V provedených statických korozních testech se především uplatňuje vysoká teplota. To znamená, že při nižších teplotách testů (1100°C) je pravděpodobnější zpomalení rozpouštění a tím i difuze hliníku z jádra vzorku sledované slitiny. Rozpuštěný Al_2O_3 zvyšuje u povrchu vzorku viskozitu a tím v porovnání s jinými oxidy zpomaluje korozi.

Z chemických analýz všech druhů skel (po korozních testech) na povrchu vzorku vyplývá, že sklovina je také obohacena oxidem železitým. Právě zvýšený obsah Fe_2O_3 a redukční účinky hliníku způsobují změny zbarvení sklovin. V případě čiré obalové skloviny došlo při teplotě 1100°C k vytvoření pouze tenké vrstvy tzv. mrtvé vrstvičky šedého skla na povrchu vzorku [22]. Naopak při teplotách nad 1250°C bylo pozorováno ambrové zbarvení skloviny v celém objemu, protože při těchto teplotách dochází ve sklovině k intenzivnějšímu proudění (nižší viskozita) a k rychlejším chemickým reakcím. Zbarvení a chemické analýzy skla a aluminidu železa prokazují, že se chrom na zbarvení skloviny nepodílí. Výjimkou je pravděpodobně koroze aluminidu železa v opálové sklovině, která se zbarvila do zelena. Provedená chemická analýza sice přítomnost chromu nepotvrdila, ale vlivem silného barvicího účinku chromu při nízkých obsazích (již při 0,1 hm.%) a nižší přesnosti měření mikrosondy nelze vyloučit určitý nízký obsah chromu, jenž by způsobil zelené zbarvení [37].

Vznik bublin ve sklovině vlivem interakce s aluminidem železa, jak bylo pozorováno, je nízký v porovnání s ocelí 17 255. Je to dáno především nízkým obsahem uhlíku v aluminidu železa (0,04 hm.%) vůči oceli 17 255 (0,25 hm.%) viz. **tab. 5.12**, který je hlavní příčinou vzniku bublin ve sklovině nerozpustných. Uhlík se ve sklovině rozpouští (oxiduje) vždy za vývinu plynu a to hlavně u kovů a slitin obsahujících více než 0,2 hm.% C. Jelikož je uhlík v oceli vázaný, reaguje se sklovinou postupně, a proto vývoj bublin může trvat i měsíce. Při interakci aluminidu železa vznikají bubliny pouze při reakci hliníku s oxidem sírovým.

Intenzita zbarvení sklovin vlivem interakce aluminidu železa byla porovnávána s intenzitou zbarvení, kterou způsobily komparabilní materiály. Z provedených testů vyplývá, že aluminid železa zbarvuje většinu testovaných sklovin (čirou obalovou sklovinou, olovnatý křišťál a sklovinu ambr) podstatně méně intenzivněji (sklo je průhledné) než komparabilní slitiny (sklo je neprůhledné a neprůsvitné) viz. **obr. 8.59**. Výjimkou je pouze přibližně stejně intenzivní zbarvení skloviny opál jak po korozním testu s aluminidem železa, tak i po korozním testu s ocelí. Intenzivní tmavě zelené až modré zbarvení srovnávacích materiálů způsobuje především oxidace chromu, který se ve sklovinách rozpouští nejrychleji v porovnání s kovy obsaženými ve slitině (železo, nikl). Při korozi srovnávacích slitin se navíc uplatňuje kombinované rozpouštění, které korozi ještě urychluje.

V rámci korozních zkoušek a při objasňování vzniku mikrotrhlin na plochých vzorcích byl také testován aluminid železa pokrytý oxidickou vrstvou, která vznikla vysokoteplotní oxidací na vzduchu

v průběhu tváření při 1100°C (v tomto případě válcování). Bylo zjištěno, že takto chráněný vzorek podle způsobu zabarvení skloviny se jeví jako odolnější vůči sklovině nežli vzorek obrobený. Bylo by třeba tato tvrzení podpořit dalšími korozními testy, které by byly hodnoceny metodikou použitou v této práci. Dá se však předpokládat, že se v průběhu termomechanického zpracování pokrývá vrstvou α - Al_2O_3 , která je stabilní při teplotách nad 1000°C. Naopak vzorek obrobený se pokrývá vrstvou γ - Al_2O_3 , který je stabilní do 750°C. Strukturní forma oxidu hlinitého γ - Al_2O_3 oproti α - Al_2O_3 rychleji roste, je objemnější, pórovitější a má nižší ochranné vlastnosti [38]. Pro dosažení ještě vyšší korozní odolnosti se jeví výhodnější vyrábět konstrukční prvky, pokud to umožňuje konstrukce, zápusťkovým kováním za teplot kolem 1000°C a dále je neobrábět. Kovat aluminid železa do zápusťky je právě výhodné nad teplotou 1000°C, jak bylo prokázáno také v této práci viz. dále.

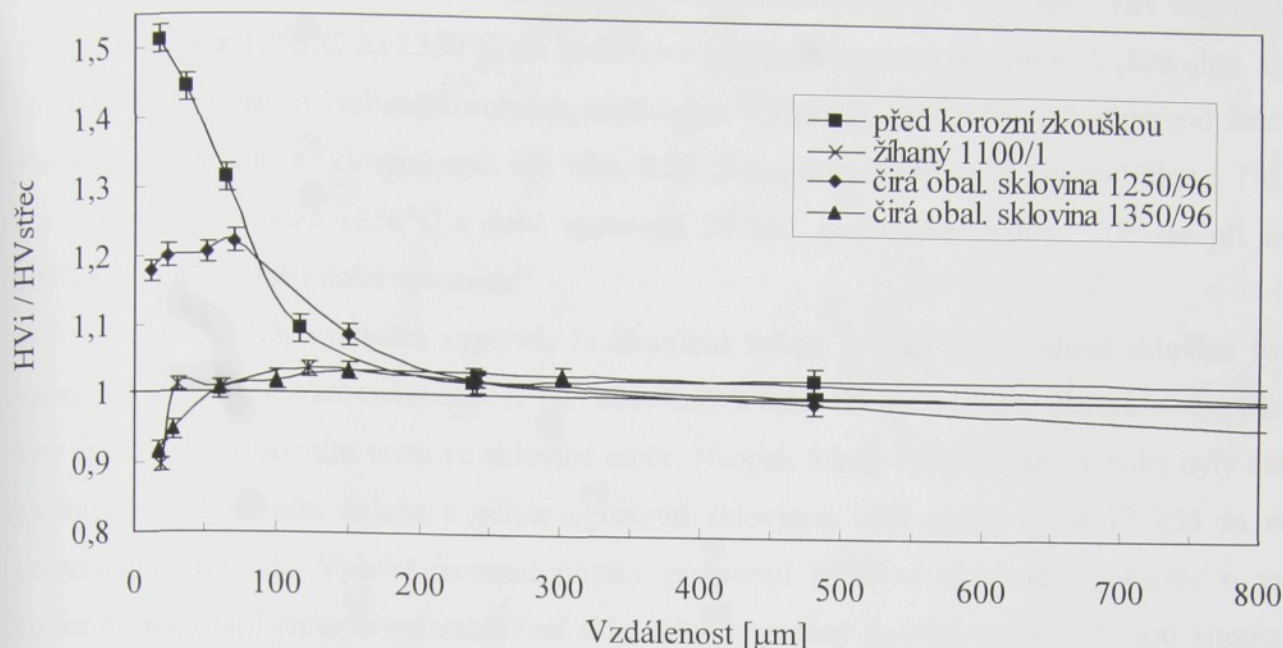
Změna chemického složení a mikrotvrdosti v povrchové vrstvě po kontaktu se sklovinou

Chemická bodová analýza objasnila změny chemického složení v blízkosti povrchu aluminidu železa do hloubky 40 μm . Do teploty 1250°C se v povrchové vrstvě aluminidu železa po statických i dynamických korozních testech nejprve objevuje oblast obohacená o hliník, která souvisí s tvorbou ochranné vrstvy oxidu hlinitého. Od hloubky přibližně 3 μm začíná obsah hliníku klesat pod hodnotu původní koncentrace a vzniká tak oblast ochuzená o hliník, ale bohatá na železo. Stejný difusní charakter byl pozorován také při vysokoteplotní oxidaci na vzduchu [20, 39]. Po korozním testu na vzduchu při teplotě 1000°C po dobu 60 hod. byla také pozorována pod vrstvičkou okují Al_2O_3 zóna obohacená o hliník, po které následuje oblast ochuzená o hliník v hloubce přibližně od 0,5 do 4,5 μm . Oblast ochuzená o hliník vzniká vlivem transportu hliníku z hloubi vzorku do povrchové vrstvy, kde dochází k oxidaci za vzniku Al_2O_3 (oblast obohacená o hliník) [39]. Z této podobnosti se dá předpokládat, že mechanismus tvorby ochranné vrstvy při oxidaci na vzduchu a ve sklovině je shodný. Rozdíl je pouze v rozměrech této vrstvy. Větší rozměry v případě oxidace ve sklovině mohou být způsobeny rozpouštěním ochranné vrstvy ve sklovině a tudíž vyšší spotřebou hliníku na obnovu ochranné vrstvy. Protože při oxidaci na vzduchu dochází k zvýšení transportu Al pouze při růstu oxidické vrstvy v závislosti na teplotě nebo při odloupení okuje Al_2O_3 z povrchu.

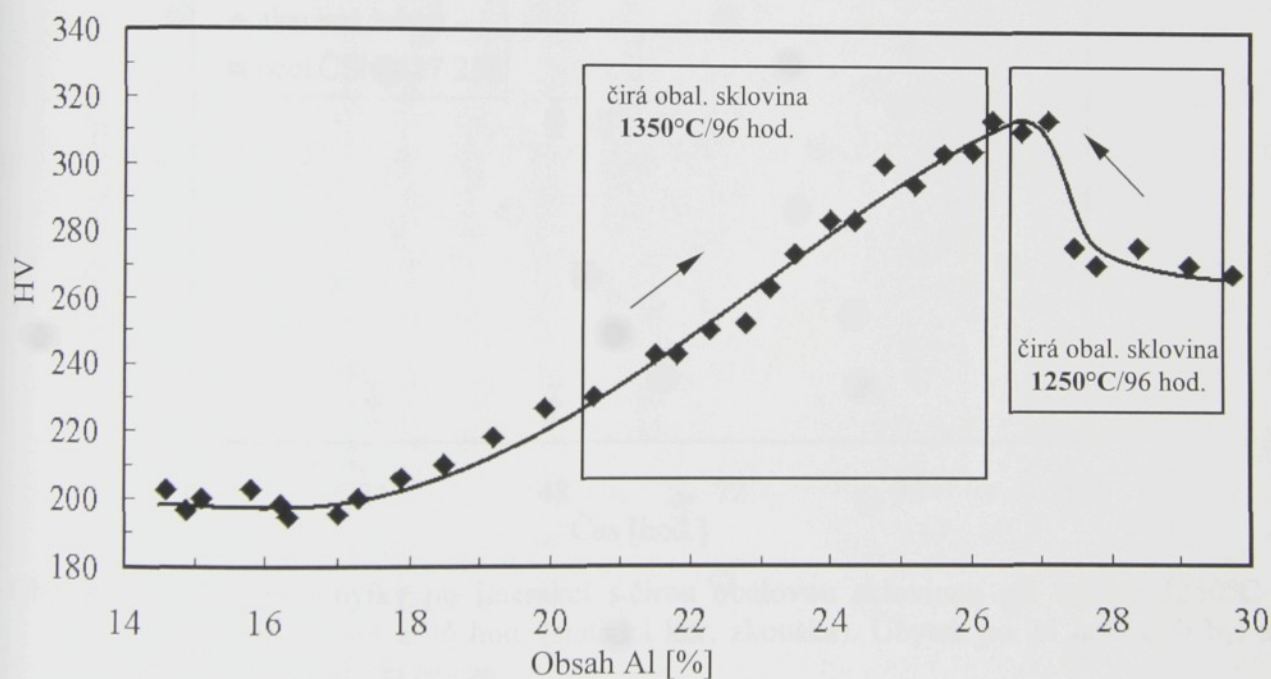
Z výsledků chemické analýzy je vidět, že charakter koroze aluminidu železa v číré obalové sklovině pod teplotou 1250°C (včetně) se podstatně liší od charakteru koroze nad teplotou 1250°C. Po korozním testu v číré obalové sklovině při 1350°C po 96 hod. byla zaznamenána výrazná změna průběhu obsahu hliníku a železa těsně pod povrchem vůči stejnému testu, který se lišil pouze teplotou (čírá obalová sklovina 1250°C po 96 hod.). U povrchu nebyl zaznamenán zvýšený obsah Al, který souvisí s ochrannou vrstvou Al_2O_3 , ale naopak docházelo k výraznému poklesu obsahu hliníku vůči původnímu chemickému složení (před korozním testem). Patrně při této teplotě (1350°C) dochází k rychlejšímu rozpouštění Al_2O_3 ve sklovině a ochranná vrstva se nestačí regenerovat.

Změny třetího tzv. dominantního prvku chromu u aluminidu železa nebyly naměřeny. Obsah chromu v povrchové vrstvě je po všech korozních testech konstantní a zachovává si stejné hodnoty jako před interakcí se sklovinou (přibližně 2,6 at%). Pravděpodobně dochází k tvorbě okují podobného složení jako při oxidaci na vzduchu [20]. Okuje vzniklé oxidací na vzduchu při 1000°C po dobu 60 hod. byly složeny převážně z α -Al₂O₃ obsahující malý podíl železa a méně než 1 at.% chromu. Chrom se tedy na tvorbě oxidické vrstvy aluminidu železa výrazně nepodílí a jeho rozpouštění je tak výrazně omezeno. Opakem je srovnávací ocel 17 255, kde chrom je podstatou tvorby ochranné vrstvy za vzniku Cr₂O₃. Chrom obsažený v povrchové vrstvě se velice snadno rozpouští ve sklovině a to způsobuje masivní difusi chromu z matrice k povrchu [22, 23]. Chrom se navíc v porovnání s prvky obsaženými v oceli rozpouští ve sklovině nejrychleji viz. **obr. 4.10**.

Změny chemického složení aluminidu železa a oceli 17 255 způsobené sklovinou byly sledovány pomocí hodnot mikrotvrdosti. Bylo zjištěno, že vlivem obrábění došlo k zpevnění povrchu u plochého vzorku přibližně o 30% u válečků až o 50%, zpevněná vrstva je asi 100 μ m široká viz **obr. 8.60**. Vlivem žihání na teplotě korozního testu se toto zpevnění odstraní. Z tohoto důvodu lze změny mikrotvrdosti aluminidu železa po korozních testech přisoudit chemickým změnám v povrchu vzorku, přesněji změnám obsahu hliníku, který hraje v korozním mechanismu rozhodující roli. V povrchové vrstvě tlusté přibližně 300 μ m dochází ke zpevnění viz **obr. 8.60**. Zpevnění aluminidu železa, jak bylo zjištěno, způsobuje pokles obsahu hliníku viz. **obr. 8.61**. Pokles hliníku v povrchové vrstvě směrem od povrchu vzorku byl identifikován chemickou bodovou analýzou pomocí mikrosondy, která mapuje změny složení v povrchové vrstvě do hloubky 40 μ m. Průběhy křivek mikrotvrdosti ukazují, že v hloubce pod 40 μ m ještě pokračuje pokles obsahu Al, který je dále vystřídán vzestupem na původní hodnotu, kterou dosáhne přibližně v hloubce 300 μ m. Z průběhů mikrotvrdosti lze předpokládat, že obsah hliníku neklesne pod 25 at.% a šířka oblasti ochuzené o hliník odpovídá šířce zpevněné oblasti. Naopak po korozní zkoušce v čiré obalové sklovině při teplotě 1350°C a době vystavení 96 hod. byl pozorován odlišný průběh mikrotvrdosti, což potvrzuje výsledky chemické bodové analýzy. Do hloubky přibližně 50 μ m bylo zaznamenán pokles mikrotvrdosti vůči středu vzorku. I zde lze hledat vysvětlení ve změně obsahu hliníku v povrchové vrstvě aluminidu železa, pohybujeme se však v jiné části grafu na **obr. 8.61** než je tomu u korozních testů do teplot 1250°C. Z křivek chemické analýzy a **obr. 8.61** je zřejmé, že směrem od povrchu stoupá obsah hliníku z 21 at.% na téměř 25 at.% v hloubce 40 μ m a s tím roste sledovaná tvrdost. Z naměřených hodnot tvrdosti ve vzdálenosti nad 40 μ m lze předpokládat další vzestup obsahu hliníku přibližně na původní hodnotu. Pro potvrzení by bylo třeba provést chemickou analýzu minimálně do vzdálenosti 300 μ m.



Obr. 8.60 – Průběhy mikrotvrdomosti aluminidu železa před korozní zkouškou, po žíhání 1100°C/1hod., po statickém korozním testu v čiré obalové sklovině při teplotě 1250°C, 1350°C a době vystavení 96 hod.



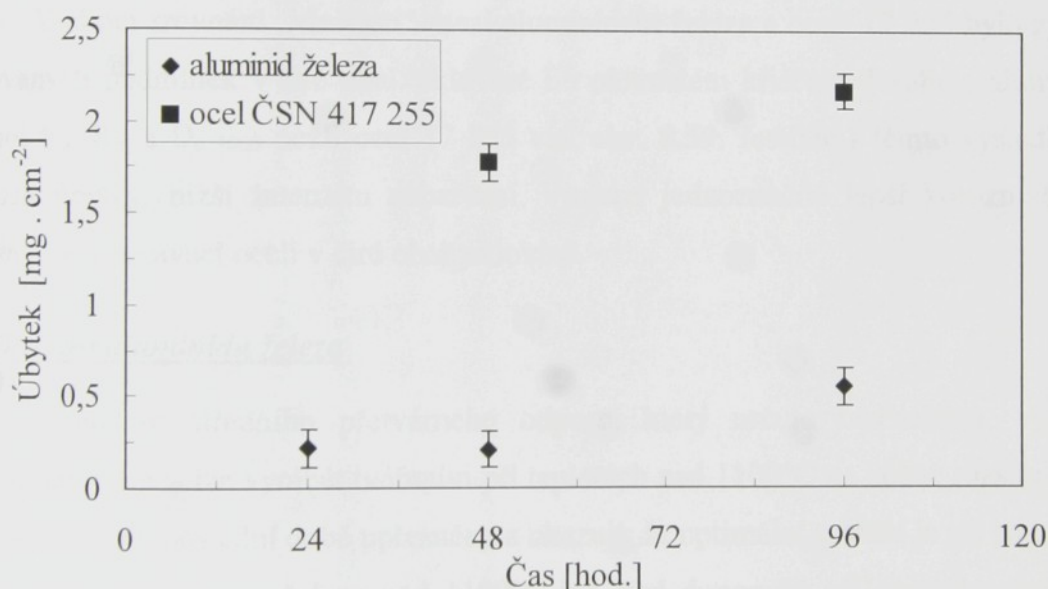
Obr. 8.61 – Závislost tvrdosti na chemickém složení aluminidu železa – Fe_3Al [40], šipky naznačují změnu tvrdosti směrem od povrchu

Korozní úbytky

Důležitým ukazatelem korozní odolnosti je měření korozních úbytků vážením. Ukázalo se, že aluminid železa je vhodný používat v čiré obalové sklovině a také ve sklovině ambr, kde byly naměřeny nejnižší ztráty hmotnosti (v rozmezí 0,21-0,22 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$). Zhoršení korozní odolnosti nastane při prodloužení doby korozního testu ze 48 na 96 hod. při zachování ostatních parametrů testu (čirá obal. sklovina, 1250°C). Došlo k zdvojnásobení hodnot korozních úbytků (na 0,55 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Dalším měřením bylo potvrzeno, že na zhoršení korozní odolnosti má významný vliv také teplota. Při zvýšení teploty z 1250°C na 1350°C při zachování ostatních korozních podmínek (čirá obal. sklovina, 96 hod.) nastalo ztrojnásobení korozních úbytků (na 1,72 mg . cm⁻²). Naopak aluminid železa není vhodný pro použití ve sklovině opál viz. **obr. 8.59**. Byl zjištěn o řád vyšší korozní úbytek (15,0 mg . cm⁻²) při teplotě pouze 1250°C a době vystavení 24 hod. než v čiré obalové sklovině při teplotě o 100°C vyšší a 4 x delší době vystavení.

Z naměřených výsledků vyplývá, že aluminid železa je vůči čiré obalové sklovině podstatně korozně odolnější než srovnávací ocel viz. **obr. 8.59** a **8.62**. Stejně hodnoty úbytků u obou materiálů byly zjištěny po korozním testu ve sklovině ambr. Naopak 5 krát vyšší korozní úbytky byly naměřeny po interakci aluminidu železa s velice agresivní sklovinou opál oproti oceli 17 255 za stejných korozních podmínek. Vysoké korozní úbytky podporují již dříve uvedené argumenty o vysokém korozním napadení (intenzivní zabarvení skla, silně napadený povrch vzorku). Oproti kompaktnímu povrchu oceli 17 255 je na povrchu aluminidu železa patrná poměrně silná vrstva korozních produktů se zbytky skla, která pokrývá vzorek po celém povrchu viz. **obr. 6.22**.



Obr. 8.62 – Korozní úbytky po interakci s čirou obalovou sklovinou při teplotě 1250°C a době vystavení 24, 48 a 96 hod. (statická kor. zkouška). Úbytek po 24 hodinách byl naměřen pouze u aluminidu železa.

Změny „vlnitosti“ povrchu

Jako další kritérium pro hodnocení korozní odolnosti bylo použito měření změn „vlnitosti“ ze stavu obrobeného na stav narušený vlivem korozních účinků. „Vlnitost“ byla kvantifikována pomocí klasických nástrojů statistiky pro hodnocení drsnosti - tzv. střední aritmetickou úchylkou R_a , největší výškou nerovnosti profilu R_m a nově také délkou křivky zvlněného profilu využitím fraktálové geometrie tzv. obvodové metody. Uplatnění této metody, která zjišťuje jak se mění „vlnitost“ vzorku ze stavu před na stav po interakci se sklovinou, má především význam ve spojení s ostatními zde

provedenými metodami (např. vážení korozních úbytků) pro objektivní stanovení korozní odolnosti sledované slitiny. Jestliže se nepatrně mění chemické složení povrchové vrstvy slitiny (a tím i skla), minimální je i hmotnostní ztráta vzorku (nízké korozní úbytky) a povrch dosahuje minimální změny „vlnitosti“ (R_a , R_m a $D_{0\ 1000}$) po korozním testu ve sklovině; lze říci, že testovaná slitina má vysokou korozní odolnost.

Získané hodnoty R_a , R_m a $D_{0\ 1000}$ potvrzují v souladu s předchozími metodami vysokou korozní odolnost aluminidu železa v čiré obalové sklovině a v olovnatém křišťálu. Za zmínku stojí vynikající výsledky aluminidu železa, které dosahuje po statickém korozním testu v čiré obal. sklovině při teplotě 1100°C/24 hod. a po dynamickém korozním testu v olovnatém křišťálu při teplotě 1250°C/12 hod., kdy hodnoty R_a , R_m a $D_{0\ 1000}$ jsou srovnatelné nebo dokonce nižší než před korozní zkouškou. Očekávaný vzestup těchto parametrů nebyl také zaznamenán při pouhém prodlužování doby vystavení z 24 hod. na 96 hod. (při zachování ostatních parametrů korozního testu) viz. **obr. 6.38 - 6.40**, i když došlo k dvojnásobnému zvýšení korozních úbytků. Z toho lze usoudit, že rozhodujícím faktorem pro změnu „vlnitosti“ povrchu je teplota korozního testu. Se zvyšující se teplotou tak rostou hodnoty R_a , R_m a $D_{0\ 1000}$ viz. **obr. 8.59**.

V rámci srovnání „vlnitosti“ mezi aluminidem železa a ocelí 17 255 bylo zjištěno, že za všech testovaných podmínek v čiré obal. sklovině i v olovnatém křišťálu dosahuje aluminid železa nižších hodnot R_a , R_m a $D_{0\ 1000}$ nežli ocel 17 255 viz. **obr. 8.59**. Jestliže k těmto výsledkům přičteme nižší korozní úbytky, nižší intenzitu zabarvení, vychází jednoznačně lepší korozní odolnost aluminidu železa než srovnávací oceli v čiré obal. sklovině.

Tvařitelnost aluminidu železa

Z hodnot středního přetvárného odporu, který určuje tvařitelnost, vyplývá, že součásti z aluminidu železa lze vyrábět tvářením při teplotách nad 1100°C na běžně rozšířeném zařízení. Údaje této práce byly v poslední době upřesněny a ukazují, že optimální tváření je při teplotě 1300°C [41].

Ohřev aluminidu železa nad 1100°C lze také doporučit při zápusťkovém kování. Při těchto teplotách aluminid železa podstatně lépe kopíruje zápusťku než při nižších teplotách pod 1070°C. Přesto aluminid železa ohřátý na teplotu 1140°C (nejvyšší testovaná teplota v této práci) nekopíruje dobře ostré hrany, jak je tomu v případě srovnávací oceli 12 060. Na základě nižších hodnot středního přetvárného odporu aluminidu železa tvářeného při teplotě 1300°C se dá předpokládat další zlepšení schopnosti kopírovat zápusťkovou dutinu než při teplotě tváření 1140°C. Výhodou aluminidu železa je zejména to, že se pokrývá pouze tenkou vrstvou okují ve formě Al_2O_3 , takže dochází pouze k minimálnímu narušení povrchu odloupenými okujemi případného výrobku během zápusťkového kování. Naopak ocel se pokrývá silnou vrstvou okují, která brání vyplnění zápusťkové dutiny (**obr. 7.54**).

Při uvažované výrobě nástrojů z aluminidu železa ve sklářství (výroba dutiny sklářské formy) bude hrát velkou roli rychlost ochlazování způsobená zápustkou (vtlačovacím trnem) či malými rozměry vyráběného nástroje, což by mohlo vést k snížení schopnosti kopírovat tvar zápustky (vtlačovacího trnu). Teplota v místě kontaktu s trnem by neměla klesnout určitě pod 1000°C, ještě lépe pod 1100°C. Řešením by bylo používat ohřátý polotovár a zápustku (trn) na vysokou teplotu, aby bylo možné využít superplastických vlastností při tváření (tvářet za vysokých teplot a malými deformačními rychlostmi).

Použití aluminidu železa ve sklářství

Možnosti použití aluminidu železa ve sklářství je třeba rozdělit do tří skupin :

- na žárovzdorný materiál pro kontakt se sklovinou
- rekuperátory a hořáky tavicích a chladících pecí
- na sklářské formy,

protože ve všech případech jsou kladeny na materiál odlišné požadavky.

Korozní testy ve sklovině prokázaly, že aluminid železa je korozně odolný vůči sklovině, především čiré obalové ale také vůči olovnatému křišťálu a ambrové sklovině. Díky své žárovzdornosti může být testovaný aluminid železa použit v mnoha sklářských aplikacích při teplotách do 1200°C, při kterých dochází ke kontaktu se sklovinou. Mohl by být použit na prvky pro mechanickou homogenizaci skloviny (především čiré obalové skloviny, ambru a olovnatého křišťálu), dále na prvky pro dávkování např.: plunžry, výtokové prvky, části naběračů. Aluminid železa lze také použít na prvky zakladačů vsázky např.: hrablových a pístových zakladačů.

Vynikající vlastnosti v oxidační a sulfidační atmosféře umožňují použít aluminid železa na části kovových rekuperátorů, topných prvků, zejména hořáků.

Aluminid železa z hlediska svých vlastností nebude patřit mezi materiály vhodné na výrobu forem. I když si do teploty 600°C udržuje vysokou pevnost viz **obr. 2.3** a tvrdost, vykazuje při pracovních teplotách 400 – 600°C nižší tepelnou vodivost (při teplotě 400°C v porovnání s austenitickou ocelí o 15,5% a s feritickou ocelí o 31,3% nižší). Navíc jeho obrobiteľnosť je horší. Tyto nevýhody lze ovšem eliminovat například technologií povlakováním. Aluminid železa by vytvořil ochrannou vrstvu slitiny, která má sledované fyzikální vlastnosti podstatně lepší, ale její korozní odolnost je velice nízká. Použití aluminidu železa není také vyloučeno na části formovacích sestav (nosné prvky forem), na držáky nůžek či na části manipulátorů, na které nejsou kladeny výše uvedené požadavky (vysoká tepelná vodivost, dobrá obrobiteľnosť atd.).

9 ZÁVĚR

1. Poprvé byl popsán mechanismus koroze aluminidu železa ve sklovině sodnovápenatého typu. Na základě chemické analýzy povrchové vrstvy aluminidu železa a skla po korozních testech bylo zjištěno, že důležitou roli hraje při korozi hliník. Hliník má největší afinitu ke kyslíku ze všech kovů obsažených ve slitině, a proto se rozpouští snadněji než železo a chrom. Hliník se pak musí doplňovat difusí z vnitřku slitiny a dochází tak k ochuzení povrchové vrstvy slitiny právě o hliník. Obsah chromu se po provedených korozních testech nemění a zůstává na hodnotě, kterou má vzorek před korozním testem.
2. Metodika použitá pro stanovení korozní odolnosti aluminidu železa zahrnuje měření korozních úbytků, chemickou analýzu povrchu slitiny a skla, měření mikrotvrdosti povrchu slitiny a nově hodnocení profilu povrchu pomocí fraktálové geometrie. Vyhodnocení profilu povrchu pomocí nástrojů statistiky pro měření drsnosti a fraktálové geometrie se ve spojení s dalšími metodami (především kvantifikace korozních úbytků) jeví jako vhodná obecná metoda pro stanovení korozní odolnosti. Lze předpokládat, že tato metoda bude vhodná také pro vyhodnocování povrchů jiných materiálů i v jiných korozních prostředích.
3. Aluminid železa na bázi Fe_3Al zabarvuje sklovinu po většině korozních testů méně intenzivně nežli austenitická či feritická ocel a slitina NIMONIC 80A. Výjimkou je koroze aluminidu železa ve sklovině opál, kdy sklo je podobně zbarveno jako po stejném korozním testu s ocelí ČSN 417 255 (austenitická ocel).
4. Ve všech sklech v blízkosti povrchu vzorku z aluminidu železa po korozních testech byly naměřeny zvýšené obsahy především Al_2O_3 a v menším množství také Fe_2O_3 . Toto zvýšení lze přisuzovat difusi Al a Fe z povrchu aluminidu železa do skloviny v průběhu korozních testů, která byla prokázána bodovou chemickou analýzou povrchu slitiny viz. bod 1.
5. Aluminid železa má podstatně nižší korozní úbytky po interakci s čirou obalovou sklovinou nežli srovnávací ocel ČSN 417 255. Korozní úbytky v ambrové sklovině jsou u obou materiálů shodné. Vyšší korozní úbytky byly naměřeny u aluminidu železa v porovnání s ocelí ČSN 417 255 po korozní zkoušce ve sklovině opál.
6. Změny chemického složení v povrchové vrstvě se projevují na změně mikrotvrdosti u aluminidu železa i u oceli 17 255. Dominantní vliv na změnu mikrotvrdosti aluminidu železa má obsah hliníku.
7. V čiré obalové sklovině a v olovnatém křišťálu dosahuje aluminid železa nižších hodnot výšky nerovnosti profilu (R_m), střední aritmetické úchytky profilu (R_a) v pixelech a obvodové dimenze ($D_{0.1000}$) než srovnávací ocel ČSN 417 255, což potvrzují dříve uvedené výsledky viz. bod 3 a 5.

8. Bylo zjištěno, že aluminid železa je snadné tvářet při teplotách nad 1100°C . Naměřený nízký střední přetvárný odpor zajišťuje, že nedojde k poškození tvářecích strojů a nástrojů. Aluminid železa lze také při těchto teplotách tvářet do zápustky.
9. Aluminid železa má řadu pozitivních i negativních vlastností uvedených na začátku. Přes určitá negativa se tato intermetalika jeví pro sklářství jako velice ambiciózní, zejména v podmínkách redukčních atmosfér, eventuelně s přítomností síry a jejích sloučenin. Díky své vysokoteplotní odolnosti může zmiňovaný aluminid železa nahradit drahé žárovzdorné oceli používané při teplotách do 1200°C v mnoha sklářských aplikacích. Zejména se jedná o strojní součásti, které přicházejí do kontaktu s roztavenou čirou obalovou sklovinou, s ambrem a olovnatým křišťálem, jako jsou prvky pro mechanickou homogenizaci skloviny, prvky pro dávkování např.: plunžry, výtokové prvky, části naběračů atd. Mohl by být také užit na části kovových rekuperátorů, topných prvků, hrablových a pístových zakladačů vsázky. Nejsou vyloučeny ani držáky nůžek, části manipulátorů a části formovacích sestav (nosné prvky forem).

DODATEK

(Krátko o fraktálové geometrii)

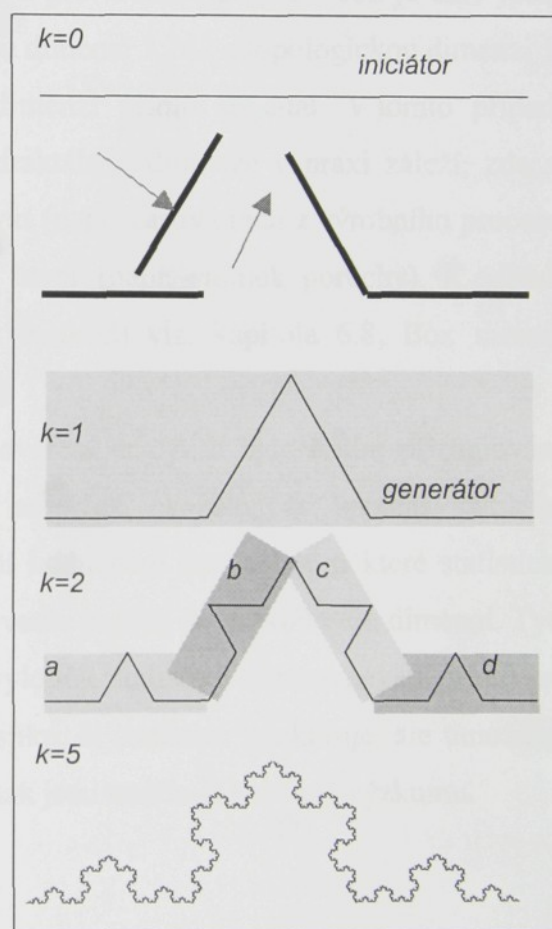
Většina objektů kolem nás je složitě strukturovaná, členitá, zakřivená či deformovaná. Většina dějů kolem nás je nelineárních, dynamických a turbulentních. Nelinearita a strukturovanost je přirozenou vlastností všeho v našem známém vesmíru. Dynamika a členitost je všudypřítomná, není ničím výjimečným a neobvyklým. Se složitým zakřivením či deformací objektů a turbulencí se lze setkat prakticky v každém oboru. [42,43].

S využitím euklidovské geometrie („klasické“ geometrie využívající přímky, čtverce, krychle, atd.) lze jen komplikovaně, anebo vůbec nelze popsat složité útvary jako jsou vady, drsnost povrchu, nehomogenní množiny bodů, či složité časové řady dat z výrobních procesů. Složitost těchto útvarů však může být významná jak pro jejich popis, tak i pro hlubší pochopení jejich vzniku.

Fraktálová geometrie, která je součástí Teorie chaosu, je matematický nástroj pro popis složité strukturovaných objektů, jejichž charakter se nemění při zvětšení. Objekty, které lze popsat pomocí fraktálové geometrie, se nazývají z geometrického hlediska fraktály.

Slovo fraktál označuje všeobecně objekty, jejichž tvar je nezávislý na velikosti měřítka, pod kterým objekt pozorujeme. To znamená, že není důležité jaké je použito měřítko pro pozorovaný objekt, neboť „charakter struktury“ bude stejný nebo podobný pro různá zvětšení, či zmenšení (mluví se o tzv. měřítkové neměnnosti). Pojem fraktál je nejjednodušší vysvětlit pomocí některého z „klasických matematických fraktálů“. Příkladem takového fraktálu je Kochova křivka, jejíž konstrukce je na **obr. 10.63**. Začíná se od úsečky. V prvním kroku je prostřední třetina odstraněna a nahrazena dvěma úsečkami délky jedné třetiny celé úsečky. Délka celé křivky je tedy prodloužena o $1/3$. Ovšem nyní každá úsečka reprezentuje $1/4$ délky celkové. Křivka se skládá ze čtyř úseček. Princip rozdělení úsečky na tři třetiny a vložení úsečky o délce $1/3$ je pak aplikován v dalších krocích na všechny úsečky v křivce. Pro nekonečný počet opakování uvedeného postupu je výsledkem tzv. Kochova křivka.

Fraktály lze rozdělit na matematické a přírodní. Matematické fraktály vznikly za pomoci výpočetní techniky a mohou se skládat z identických částí (např. zmíněná Kochova křivka).



Obr.10.63 – Generování Kochovy

Matematické fraktály nemají prozatím tak velký význam pro běžný život a lze se s nimi setkat především v matematice. Dobře však poslouží pro pochopení fraktálové geometrie a dají se použít pro modelování přírodních struktur („stochastické fraktály“).

Mnohem důležitější jsou fraktály v běžném světě, tedy fraktály přírodní. Prakticky každé těleso, nebo objekt v reálném světě má na první pohled nebo po zvětšení složitou strukturu. Odborně říkáme, že vykazuje fraktalitu, tedy je z geometrického hlediska fraktálem. Proto i data, která můžeme získat v praxi, se dají často popsat pomocí fraktálové geometrie.

Mírou strukturovanosti studovaného objektu je tzv. fraktálová dimenze. Fraktálová dimenze, která je „charakteristickým číslem“, uvádí, jak „složitý“ je pozorovaný útvar. Nejčastěji se jedná o povrch, nebo strukturu tělesa, časovou řadu nebo množinu bodů. Fraktálová dimenze vyjadřuje z geometrického hlediska složitost těchto objektů a popisuje tuto složitost pomocí jednoho čísla. Fraktálová dimenze, v případě fraktálů, převyšuje jejich topologickou dimenzi, která je celočíselná ($D_{Tb}=0$ pro bod, pro úsečku $D_{Tu}=1$, pro trojúhelník $D_{Ti}=2$ a pro tetraedr $D_{Tte}=3$), což je také jedna z definic fraktálů. Například Kochova křivka má fraktálovou dimenzi 1,262 a topologickou dimenzi 1.

V případě přírodních fraktálů nelze fraktálovou dimenzi přímo spočítat. V tomto případě můžeme fraktálovou dimenzi jen odhadovat. Při odhadu fraktálové dimenze v praxi záleží, zda se jedná o množinu bodů, topologicky jednodimenzionální útvar (např. časová řada z výrobního procesu, „vlnitost“ povrchu), nebo topologicky dvojdimenzionální útvar (např. snímek poruchy). K odhadu slouží mnoho metod např. Obvodová metoda (Compass method) viz. kapitola 6.8, Box metoda nazývaná též Mřížková metoda (Box method) atd.

Statistické nástroje byly z počátku používány pro ověření analýz a bylo k nim přistupováno jako ke konkurenčnímu nástroji. V průběhu výzkumu se však ukázalo, že spojení statistiky s fraktálovou geometrií je silným nástrojem pro komplexní hodnocení dat, neboť některé statistické nástroje lze s úspěchem použít jako jiný a účinný popis dat vedle popisu dat fraktálovou dimenzí. Tyto nástroje se převážně vhodně doplňují a je nemyslitelné vyloučit statistiku z porovnávání výsledků. Fraktálová geometrie není nástrojem, který nahrazuje statistiku, či statistice konkuruje, ale umožňuje rozšířený a jiný pohled na získaná data. Statistické nástroje tak jsou nedílnou součástí výzkumu.

LITERATURA

- [1] UXA, V.: Nové žáruvzdorné slitinové materiály ve sklářském průmyslu, *Sklář a keramik* 6, 1956, 225-228
- [2] KATTNER, U.R.: in *Binary alloy phase diagrams*, Vol. 1, ed. B. MASSLSKI, AMS International, 1992, 147
- [3] KRATOCHVÍL, P. – LUKÁČ, P. – SPRUŠIL, B.: Úvod do fyziky kovů, SNTL PRAHA, 1984
- [4] KRATOCHVÍL, P.: Slitiny na bázi aluminidu železa, základní fyzikálně metalurgické poznatky a konstrukční použití ve strojírenství, *Hutnická listy* 7 – 8, 1997, 46 – 52
- [5] KARLÍK, M. – KRATOCHVÍL, P. – JANEČEK, M. – SIEGL, J. – VODIČKOVÁ V.: Tensile deformation and fracture micromorphology of an Fe-28Al-4Cr-0,1Ce alloy, *Mater. Sci. Eng. A289*, 2000, 182-188
- [6] KARLÍK, M. - KRATOCHVÍL, P.: Interní zpráva pro VÚK Panenské Břežany, 1990
- [7] McKAMEY, C. G. – DeVAN, J. H. – TORTORELLI, P.F. – SIKKA, V. K.: A review of recent developments in Fe₃Al-base alloys, *J. Mater. Res.*, 1991, 1779-1805
- [8] MORRIS, D.G. – PEGUIRON, D.: Yield stress and stress anomaly in an Fe₃Al alloy, *Phil. Mag. A71*, 1995, 441-463
- [9] GEORGE, E. P. – BAKER, I.: Thermal vacancies and the yield anomaly of FeAl, *Intermetallics*, 6, 1998, 759 – 763
- [10] KRATOCHVÍL, P. – VODIČKOVÁ, V. – ŠEDIVÁ, I.: Struktura a mechanické vlastnosti aluminidu železa Fe₂₈Al₅Cr s přísadami céru a titanboridu, *Hutnické listy* 9, 2000, 19-21
- [11] McKAMEY, C. G.: Iron Aluminides, in *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*, eds. STOLOFF N.S. – SIKKA V.K., 1994, 351-391
- [12] YANGSHAN, S. - ZHENGJUN, Y. - ZHONGHUA, Z. - HAIBO, H.: Mechanical properties of Fe₃Al-based alloys with cerium addition, *Scripta Met. Mat.*, 1995, 811-817
- [13] McKAMEY, C.G. - MAZIASZ, P.J.: Heat treatment effects for improved creep-rupture resistance of a Fe₃Al-based alloy, *Intermetallics* 6, 1998, 303-314
- [14] DEEVI, S. C.- SIKKA, V. K.: Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications, *Intermetallics* 4, 1996, 357-375
- [15] BLACKFORD, J.R. - BUCKLEY, R.A.- JONES, H.- SELLARS, C.M.- BRIGUET, C. - MORRIS, D.G.: Effect of process variables on tensile properties of ingot processed versus strip cast iron aluminides, *Mat. Sci. Technol.* 14, 1998, 1132-1138
- [16] MORRIS, D.G. - LOBOEUF, M.: The role of controlled recrystallization treatments on ductility of Fe₃Al alloys, *Acta Metal. Mater.* 42, 1994, 1817-1823

- [17] VISWANATHAN, S. - SHELTON, B. R. - WRIGHT, J. K. - SIKKA, V. K.: Effect of thermomechanical processing on the room-temperature tensile properties of an Fe₃Al-based alloy, *Scripta Met.Mat.* 29, 1993, 589-594
- [18] KRATOCHVÍL, P.- KUBÍČEK, V.: Termomechanické zpracování a mechanické vlastnosti slitiny Fe₂₈Al₄Cr, *Hutnické listy* 1, 1998, 22-27
- [19] VEDULA, K.: FeAl and Fe₃Al, *Intermetallic Compounds 2*, eds. J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, 1994, 199-209
- [20] LEE, D.B.- KIM, G.Y.- KIM, G.J.: The oxidation of Fe₃Al-(0, 2, 4, 6%)Cr alloys at 1000°C, *Mat. Sci. Eng. A339*, 2003, 109-114
- [21] ŠAŠEK, L.: Speciální technologie skla, SNTL PRAHA, 1985, 111-131
- [22] KIRSCH, R. a kol.: Kovy ve sklářství, INFORMATORIUM Praha, 1992
- [23] SMRČEK, A – SMRČEK, J.: Žárovzdorné ocele pro přímý styk s tekutou sklovinou – část II., *Sklář a keramik* 16, 1966, 351-356
- [24] POSPÍŠIL, R.: Antikorozi a žáruvzdorné oceli, SNTL PRAHA, 1956, 64-125
- [25] <http://www.specialmetals.com> : Nimonic alloy 80A - dokument stažen 13.1.03
- [26] AISI type 310, 446 in *Engineering and Properties of Steel* ed. HARVEY, P. D., ASM, Ohio, 1999
- [27] SCHNEIBEL, J.H.: Selected properties of iron aluminides in *Processing, properties, and applications of iron aluminides*, ed. SCHNEIBEL, J.H. – CRIMP, M. A., TMS, 1994, 329-342
- [28] KRATOCHVÍL, P. – ŠEDIVÁ, I. - HAKL, J. – VLASÁK, T.: Creep behaviour the intermetallic alloy Fe₂₈Al₃Cr with Ce additive, *Kovové materiály* 40, 2002, 124-131
- [29] KRATOCHVÍL, P. – HANUS, P. - HAKL, J. – VLASÁK, T.: Improvement of creep resistance of Fe-28Al-3Cr alloy by heat treatment, *Kovové materiály*, 2003, v tisku
- [30] BELDA, J.: Sklářské a keramické stroje I., VŠST Liberec, 1994
- [31] HLAVÁČ, J.: Základy technologie silikátů, SNTL Praha, 1981
- [32] KLEBSA, V.: Technologie skla a keramiky I.- Sklo, VŠST Liberec, 1981
- [33] HOTAŘ, A. – KIRSCH, R. – KRATOCHVÍL, P.: Korozní odolnost aluminidu železa Fe₁₆Al₃Cr_{0,06}Ce (hm.%) ve sklovině, *Sklář a keramik* 53, 2003, 113-117
- [34] HOTAŘ, V. – NOVOTNÝ, F. – HOTAŘ, A.: Popis strukturovaných dat pomocí statistických nástrojů a fraktálové geometrie in sborník XI. mezinárodní konference sklářské stroje v Liberci ed. Novotný F., 2003, 153-160
- [35] MALINKINA, E.I.: Vznik trhlin při tepelném zpracování oceli, SNTL Praha, 1961
- [36] DRASTÍK, F.: Výpočty z oboru kování a lisování, SNTL, Praha 1972
- [37] KOCÍK, J. – NEBŘENSKÝ, J. – FANDERLINK, I.: Barvení skla, SNTL Praha, 1978
- [38] NATESAN, K.: Corrosion performance of iron aluminides in mixed-oxidant environments, *Mat. Sci. Eng. A258*, 1998, 126-134

- [39] TORTORELLI, P.F. – DeVAN, J.H.: Compositional influences on the high-temperature corrosion resistance of iron aluminides, in Processing, properties, and applications of iron aluminides, ed. SCHNEIBEL, J.H. – CRIMP, M.A., TMS, 1994, 257-270
- [40] IKEDA, O. – OHNUMA, I. – KAINUMA, R. – ISHIDA, K.: Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe-Al system, *Intermetallics* 9, 2001, 755 – 761
- [41] KRATOCHVÍL, P. – JANEČEK, M. – SCHINDLER, I. – BOŘUTA, J. – HANUS, P.: Deformace a zotavovací procesy při válcování aluminidu železa při vysokých teplotách, Sborník konference METAL, Hradec nad Moravicí 2003
- [42] PEITGEN, H.O. - JUERGENS, H. - SAUPE, D.: *Chaos and Fractals: New Frontiers of Science*, New York; Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1992
- [43] BUNDE, A. - HAVLIN, S.: *Fractals in science*, Berlin, 1994