MOŘENÍ V KYSELINĚ SOLNÉ

Ing. Pavel Váňa, EKOMOR, s.r.o., Lískovec 397, 739 30 Frýdek-Místek

U ocelí dochází vzájemnou interakcí povrchu oceli a okolního prostředí k vytvoření povrchové vrstvy anorganických sloučenin. Heterogenní reakce probíhají dvojím mechanismem - oxidací za vyšších teplot (tvorba okují) a korozí (za přítomnosti vody). Pro další zpracování oceli jsou tyto vrstvy nežádoucí a odstraňují se nejčastěji procesem označovaným jako **moření**.

Moření je základní a nejrozšířenější chemický postup povrchové úpravy ocelí. Jde o odstranění vrstev anorganických, oxidických sloučenin z kovových povrchů pomocí kapaliny, která oxidické vrstvy chemicky nebo elektrochemicky naruší a podpoří jejich odstranění. Při výrobě oceli navazuje moření na tvářecí procesy (válcování pásu a plechu za tepla i za studena, tažení drátu, trub a tyčí). Moření často navazuje na žíhání bez ochranné atmosféry a je rovněž základním postupem chemických předúprav povrchu oceli před nanášením galvanických, organických a keramických povlaků a povlakováním roztavenými kovy (žárovým zinkováním, cínováním atd.). Uvádí se, že **60 – 70 %** produkce vyráběné oceli se v průběhu výrobního cyklu alespoň **1x moří**. Pro představu v roce 2013 bylo na světě vyrobeno 1582 miliónů tun oceli a mořeno bylo 950 – 1100 miliónů tun.

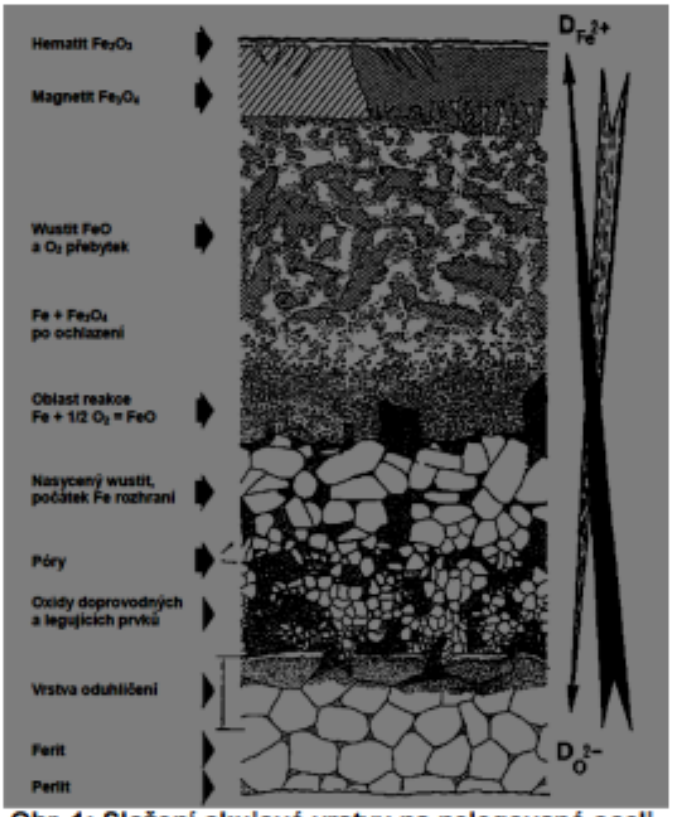
K moření uhlíkatých, nelegovaných ocelí se v současnosti v Evropě používá převážně kyselina solná (HCl) a méně (okolo 5 %) kyselina sírová (H_2SO_4).

1. Vznik oxidických vrstev

1.1. Oxidace za vyšších teplot – tvorba okují

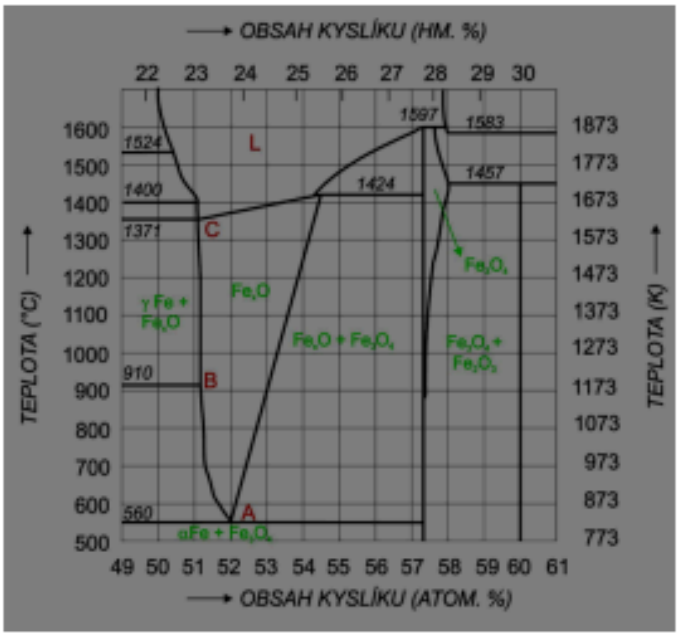
Většina kovů se při kontaktu se vzdušným kyslíkem za vyšší teploty pokrývá vrstvou oxidů. U oceli dochází v první fázi k chemisorpci atomů kyslíku a následně sorbované atomy kyslíku přeměňují povrchovou vrstvu v oxidy železa (okuje). Rychlost tvorby okují závisí na aktivační energii oxidační reakce a reakčních podmínkách (teplota, koncentrace reakčních složek atd.). Vrstvy vzniklých produktů nebrání dalšímu působení kyslíku na ocel a ani přemisťování iontů a elektronů ve vytvářené vrstvě okují.

Povlak **oxidů železa**, vytvořený **za vyšších teplot** na nelegované oceli, je obecně označován jako **okuj**. Železo tvoří s kyslíkem tři stabilní oxidy – **wüstit (FeO)**, **magnetit (Fe_3O_4)** a **hematit (Fe_2O_3)**. Oxid železnatý, nejbohatší na kov, je nejblíže k povrchu kovu a oxid železitý, s nejmenším množstvím kovu, je nejblíže plynné fázi (obr. 1). Řídícími procesy tvorby okuje jsou oxidace a difuze.

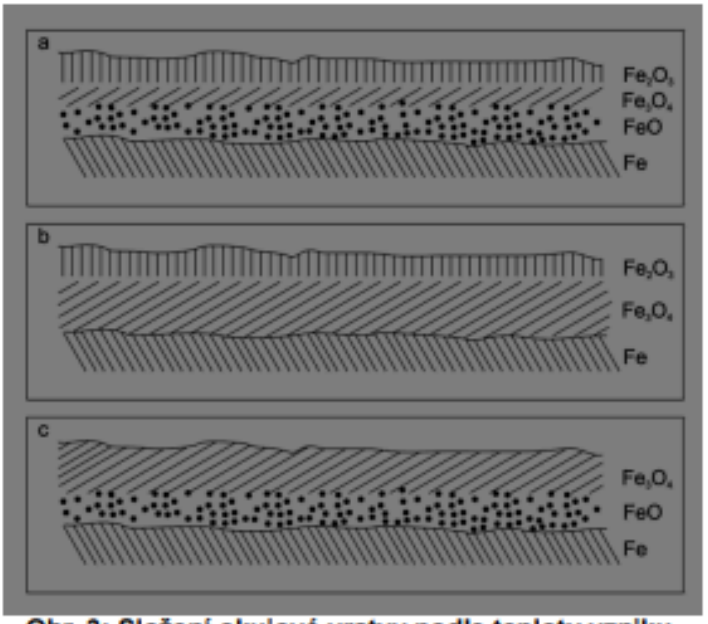


Obr. 1: Složení okujové vrstvy na nelegované oceli.

Oblasti termické stability jednotlivých oxidů železa vyplývají ze stavového diagramu železo – kyslík (obr. 2). Do teploty **570 ^{0}C není stabilní FeO**. **Stabilní** fází **je Fe_3O_4** a rychlost oxidace je řízena tvorbou tohoto oxidu. FeO je pouze tenká vrstva bezprostředně na fázovém rozhraní železo/oxid. Při teplotě do 500 ^{0}C přibývá α-Fe_2O_3, který dominuje při teplotě 575 ^{0}C. **Nad teplotou 570^{0}C** se rychlost oxidace prudce zvyšuje a **okuj tvoří z větší části FeO**, ale obsahuje už všechny tři oxidy. Nad FeO leží tenká vrstva Fe_3O_4, kterou překrývá ještě tenčí vrstva Fe_2O_3. FeO má zmitou strukturu s četnými póry, Fe_3O_4 je ještě pórovitější a Fe_2O_3 je naopak kompaktní. Při teplotě **nad 1100 ^{0}C Fe_2O_3 zcela vymizí**. Grafické znázornění změn složení okujové vrstvy na teplotě uvádí obr. 3 a podíly jednotlivých oxidů v okujové vrstvě jsou uvedeny v tab. 1.



Obr. 2: Stavový diagram železo – kyslík.



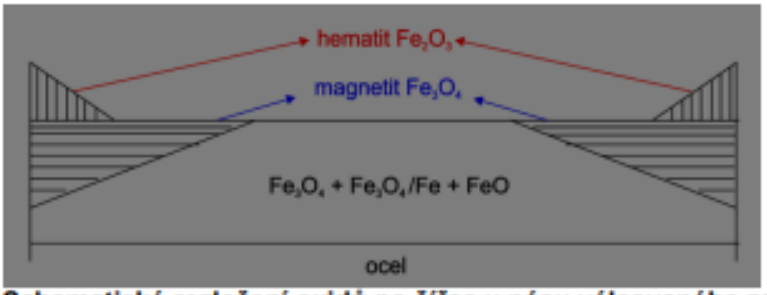
Obr. 3: Složení okujové vrstvy podle teploty vzniku.
a) 570 – 1100 ^{0}C, povrch okuje červený.
b) 570 – 1100 ^{0}C, od 570 ^{0}C pozvolna ochlazováno.
c) > 1100 ^{0} C, povrch okuje modrošedý.

Tabulka 1: Podíl oxidů železa (hm. %) při různých teplotách.

Oxid	teplota (°C)			
	700	800	900	950
Fe_2O_3	1	0,75	0,96	0,78
Fe_3O_4	5	4,1	4,3	4,4
FeO	zbytek			

Poměr obsahů jednotlivých oxidů závisí na složení oceli, tepelném zpracování, teplotě tváření a podmínkách chlazení. Pro difuzní koeficient železa platí, že je mnohem větší u wüstitu a ještě větší než u magnetitu a difuze kyslíku a železa přes vrstvu hematitu je velmi pomalá. Tomu odpovídá rovněž vzájemný poměr tlouštěk jednotlivých vrstev FeO : Fe_3O_4 : Fe_2O_3 100 : 10 : 1, resp. 100 : 5 : 1.

Složení okují vzniklých při tváření a po ochlazení může být rozdílné i u jednotlivých výrobků. Příkladem je za tepla válcovaný pás, kdy se složení okuje mění po šířce pásu. Důvodem je rozdílné chladnutí svitku a přístup kyslíku k okrajům pásu. Schematické rozložení oxidů pro pás chlazený na 600^0 C znázorňuje obr. 4.



Obr. 4: Schematické rozložení oxidů po šířce u pásu válcovaného za tepla.

1.2. Koroze

Na vzduchu se za přítomnosti absorbované vodní vrstvy vytváří na povrchu oceli tenká vrstva korozních produktů (0,01 – 10 nm). Korozní produkty jsou svým složením v podstatě směsi hydroxidů železa. Primárně se tvoří $Fe(OH)_2$ a dále oxidací $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ nebo FeO(OH). **Obecně jsou tyto produkty, díky své zásaditosti a volnější fyzikální struktuře, rozpustnější v mořicích kyselinách než oxidační produkty vzniklé za vyšších teplot.**

2. Základy moření.

Moření není jednoduchý proces, nýbrž řada chemických, fyzikálních a elektrochemických dějů, probíhajících jak v heterogenních fázích tak homogenně v mořicích roztocích. Děje neprobíhají souběžně, ale jednotlivé děje synergicky vyvolávají další. Rovněž produkty moření a legující prvky ovlivňují a iniciují další reakce.

2.1. Chemismus moření

Chemické děje rozpouštění okujové vrstvy v kyselinách lze popsat rovnicemi:

$$FeO + 2\,H^+ = Fe^{2+} + H_2O \quad (1)$$
$$Fe_3O_4 + 8\,H^+ = Fe^{2+} + 2\,Fe^{3+} + 4\,H_2O \quad (2)$$
$$Fe_2O_3 + 6\,H^+ = 2\,Fe^{3+} + 3\,H_2O \quad (3)$$
$$Fe(OH)_3 + 3\,H^+ = Fe^{3+} + 3\,H_2O \quad (4)$$
$$Fe(OH)_2 + 2\,H^+ = Fe^{2+} + 2\,H_2O \quad (5)$$
$$Fe + 2\,H^+ = Fe^{2+} + H_2 \quad (6)$$
$$Fe + 2\,H^+ = Fe^{2+} + 2\,H \quad (7)$$
$$Fe^{3+} + H = Fe^{2+} + H^+ \quad (8)$$
$$2\,Fe^{3+} + Fe = 3\,Fe^{2+} \quad (9)$$

U nelegovaných ocelí reaguje mořicí roztok nejprve celoplošně s vnějšími oxidy za tvorby solí. Tyto heterogenní reakce jsou většinou chemické povahy. Přitom nejhůře rozpustná vrstva Fe_2O_3 brání rozpouštění dalších složek. Souběžně mořicí roztok (ionty H^+) proniká póry ve vrstvě a tvoří se lokální elektrochemické články mezi železem, vzniklým rozpadem wüstitu, a oxidy a následně mezi oxidy a kovovou matricí.

2.2. Elektrochemické děje

K popisu elektrochemických pochodů se při moření využívá analogie s galvanickým článkem. Je obecně známo, že každý kov jeví určitou snahu se rozpouštět, tedy uvolňovat do roztoku své kationty. Ponoříme-li do elektrolytu dva odlišné kovy (elektrody) a spojíme vnějším kovovým vodičem, dojde k vytvoření uzavřeného elektrického okruhu. Elektromotorická síla vzniklého článku je závislá na rozdílu standardních potenciálů kovů a množství iontů přenášejících elektrický náboj mezi anodou a katodou.

Hodnoty rovnovážných standardních potenciálů jednotlivých kovů uvádí tzv. Becketova řada napětí. Na levé straně jsou zařazeny ušlechtilé kovy s pozitivním potenciálem (např. Au, Pt, Pd), které tvoří ionty obtížně a dají se vylučovat z roztoku méně ušlechtilými kovy nebo plynným vodíkem. Na pravé straně jsou kovy neušlechtilé, s negativním rovnovážným potenciálem. Tato skupina má tendenci uvolňovat elektrony a tvořit kationty. Proto se tyto kovy rozpouštějí v kyselinách případně i ve vodě za vývoje plynného vodíku. Nulový standardní potenciál má vodíková elektroda, která formálně dělí kovy na ušlechtilé a neušlechtilé.

Rovněž nekovové fáze, pokud samy vykazují dostatečnou vodivost, mohou tvořit elektrody článků. V případě moření oceli vznikají lokální články mezi legujícím kovem a železem nebo také mezi železem a oxidem železa. Tabulka 2 uvádí vlastnosti oxidů železa.

Tabulka 2: Charakteristiky oxidů obsažených v okujové vrstvě.

Oxid	Obsah O_2	Měrná el. vodivost	Spec. el. vodivost	Stand. potenciál
	(hm. %)	($S.m^{-1}$)	($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	(mV)
Wüstit	22,27	0,01	1	440
Magnetit	27,64	1-10	100-1000	700
Hematit	30,05	10^{-5}	10^{-3}	
Fe	-	10^{3}	-	-250

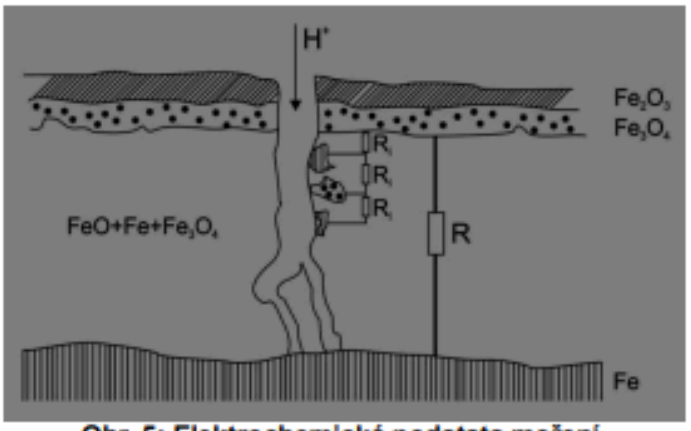
Wüstit má v pevné fázi nestechiometrické složení, kromě atomů Fe^{2+} obsahuje také Fe^{3+} a ve své krystalové mřížce má méně atomů železa než kyslíku ($Fe_{0,95}O$). Je tedy velmi defektním polovodičem typu p. Celkový náboj kladně nabitých iontů železa v mřížce je stejný jako negativně nabitých iontů kyslíku. Třetí positivní náboj železitých (konfigurace d^5) iontů není svázán s určitou pozicí v mřížce, může přecházet na sousední ion a pohybovat se mřížkou. Tyto pozitivně nabité elektronové vakance umožňují pohyb náboje (vodivost) a wüstit tak vystupuje jako elektroda, transportující elektrický náboj.

U magnetitu se transportuje elektrický náboj tak, že mezi dvoj- a trojmocnými ionty železa probíhají přeskoky elektronů ve vazebných orbitech a způsobují jeho elektrickou vodivost. Je rovněž polovodičem typu p, ale s menší vodivostí než wüstit.

Hematit je prakticky nevodivý a tedy i nerozpustný a proto nemá pro elektrochemické pochody při moření žádný význam.

Studium mořicích procesů jednoznačně potvrdilo, že procesy probíhající při moření mají **převážně elektrochemickou povahu**. Mořicí roztok, který je silným elektrolytem, vstupuje do pórů a trhlinami v oxidické vrstvě a vytváří **vodivá spojení s částicemi železa a** následně s **kovovou matricí** (obr. 5). Obnažená kovová matrice vytváří **elektrochemické makročlánky** s oxidy a vznikají kovové soli a vodík. Probíhají ale i reakce s doprovázejícími a legujícími prvky za tvorby nových chemických sloučenin, ale i reakce např. mezi reakčními produkty.

Wüstit a magnetit mají v kyselinách rovnovážné standardní potenciály (proti vodíkové elektrodě) **+400 a +700 mV** a chemicky se rozpouštějí jen velmi zvolna. Když se však vytvoří elektrické vodivé spojení mezi železem a oxidy v kyselém elektrolytu, pak na základě vytvořených lokálních článků **Fe/FeO** a **Fe/Fe_3O_4** klesá potenciál na **-180 až -230 mV (u Fe -250 mV).** Tímto se významně **zvýší rozpustnost oxidů** (posun do neušlechtilé oblasti). U Fe_2O_3 v důsledku jeho izolačních vlastností nemá tato změna žádný význam.

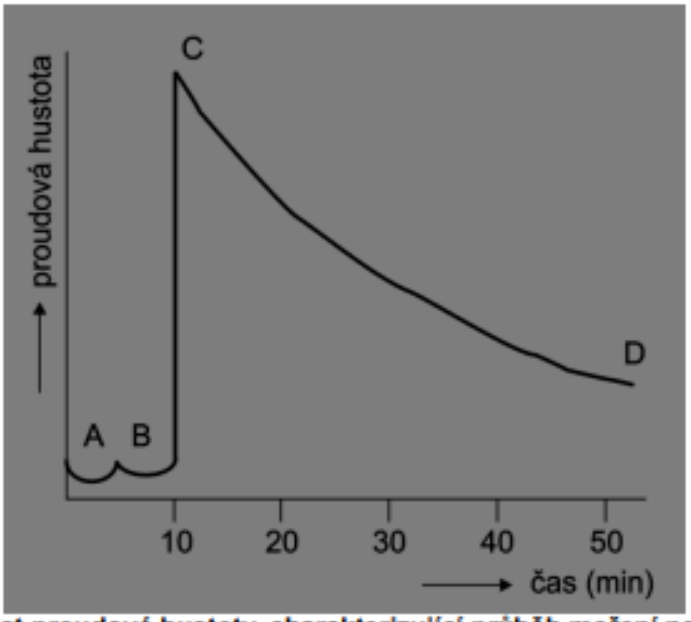


Obr. 5: Elektrochemická podstata moření.

Obr. 5 znázorňuje články v okuji. R_i označuje lokální články mezi oxidy a částicemi železa v okuji, R pak článek mezi oxidy a obnaženou kovovou matricí. Při moření probíhá rozpouštění wüstitu především přes póry a trhliny a následně vznikem lokálních článků. Proces rozpouštění pokračuje dále podél fázového rozhraní kov – oxid.

Uvolněné vrstvy okují, které už **nemají vodivé spojení s kovem,** získávají zpět **původní potenciál** a rozpouštějí se v mořicí kyselině pouze zvolna – chemicky (kal, oxidické šupy).

Obr. 6 znázorňuje **změny proudové hustoty** v průběhu moření. Úseky křivky charakterizují rozpouštění jednotlivých složek okuje.



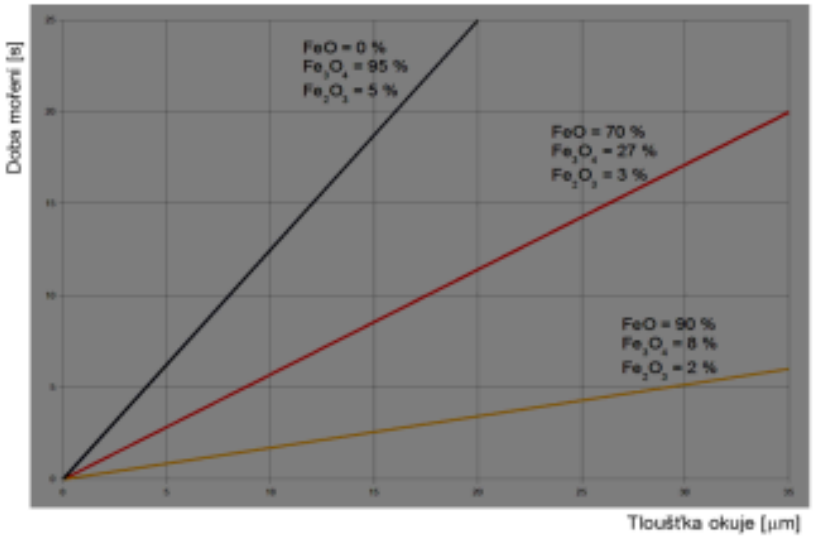
Obr. 6: Závislost proudové hustoty, charakterizující průběh moření na době moření.
A – rozpouštění Fe_2O_3, B – rozpouštění Fe_3O_4,
C – rozpouštění FeO, D – rozpouštění Fe (vymizení vnějšího článku).

3. Parametry ovlivňující moření

3.1. Složením okuje

Chemické složení oceli a okuje, dále její tloušťka a pórovitost okuje ovlivňují **zásadně** mořitelnost oceli. Mořicí postup probíhá nejrychleji, pokud okuj obsahuje maximální množství wüstitu, určité množství magnetitu a **minimálně hematitu.**

Prakticky to znamená, že nejlépe rozpustným oxidem v kyselinách je oxid s nejnižším mocenstvím kovu (nejvíce basický) – wüstit. Rozpustnost oxidů železa (obecně všech kovů) v kyselinách klesá s rostoucím mocenstvím kovu (roste acidita oxidů). Tvrzení dokládá obr. 7. Tři druhy okují rozdílného chemického složení na povrchu za studena válcovaného pásu byly mořeny v kyselině solné a byla sledována doba moření. Nejdelší mořicí časy vykázala okuj obsahující nejvíce oxidů železa nejvyššího mocenství.



Obr. 7: Závislost doby moření na složení okuje.

Pro praxi to znamená, že odstraněním oxidu železitého nebo předřazením operace snižující mocenství oxidu, dojde k urychlení moření. Urychlení se rovněž dosáhne předřazením postupu, který vytvoří v okuji póry, kterými následně mořicí kyselina pronikne k základní kovové matrici a vytvoří se makročlánky. Z těchto důvodů se před moření zařazují

a) mechanické předúpravy - tryskání, lámání okuje, válcování s malým úběrem,

b) chemické předúpravy - elektrolytické moření, moření v redukčních nebo oxidačních taveninách.

Zařazení procesu ale vyžaduje, aby byla zasažena celá plocha, tedy aby proces nebyl omezen pouze na část povrchu. Vhodným případem je kontinuální moření pásu a drátu, kde jsou procesy využívány.

Další faktory ovlivňující rychlost moření

Mimo složení okují ovlivňují rychlost moření i další faktory:

- předcházející technologické operace,
- chemické složení oceli,
- druh, koncentrace a čistota používané minerální kyseliny,
- teplota mořicí kapaliny a mořeného zboží,
- obsah kyslíku nebo jiného oxidačního činidla v mořicí kyselině,
- pohyb mořeného zboží v mořicí kapalině případně pohyb a druh pohybu mořicí kapaliny na povrchu mořeného zboží,
- použití mořicího inhibitoru.

3.2. Předcházející technologické operace

Tloušťku a strukturu okuje ovlivňuje také **tváření za tepla i za studena** ve válcovnách pásu a tažírnách drátu. Podle podmínek tvorby rozlišujeme okuj vzniklou po válcování a žíhání. Většinou **platí,** že okuj vytvořená za **nevysokých tvářecích teplot** je **snáze mořitelná** a rovnoměrněji odstranitelná než okuj po žíhání. Pro vytvoření okuje při tváření je rozhodující, jak rychle se **ochladí zboží** z teploty tváření na **teplotu cca 300 ^{0}C**, při které už další tvorba okuje neprobíhá.

Nejobtížněji mořitelné okuje po žíhání se tvoří tehdy, když žíhání probíhá v **atmosféře bohaté na vodní páru**. Okujová vrstva roste velmi pomalu a tvoří se hutné, těsně přiléhající vrstvy špatně rozpustných oxidů. Mimo to je část oxidů redukována na kovy především reakcí s uhlíkem. Tvoří se pevně přilnavé vrstvy kov – oxid, které kladou odpor při napadení kyselinou.

Také **fyzikální nehomogenitou** látek, např. při tahovém nebo vnitřním napětí, dochází k rozdílům v rychlosti moření. Vlastní napětí snižuje standardní potenciál materiálu proti stavu bez napětí, což znamená, že rozpustnost daného materiálu stoupá s rostoucím napětím. Například za studena tažený drát má proti normální vodíkové elektrodě negativnější potenciál než žíhaný. Žíháním při teplotách mezi 600 – 800 ^{0}C mohou být vlastní napětí zcela nebo ve značné míře odstraněna.

3.3. Vliv chemického složení kovu na rychlost moření

Doprovodné a legující prvky v oceli **ovlivňují rychlost moření**. Zatímco **čisté železo** je **obtížně rozpustné**, u oceli se rozpustnost mění podle složení. Např. s rostoucím obsahem uhlíku roste, a proto **vysoce uhlíkaté oceli** jsou velmi **náchylné k přemoření**. Křemík, mangan, fosfor, síra, měď stejně jako vodík – ovlivňují rozpustnost oceli

v kyselinách. **Síra, fosfor a mangan zvyšují** rozpustnost ocelí v kyselinách.

Nejsilnější **blokační** účinek způsobuje **měď.** U ocelí, jejichž citlivost vůči kyselinám se zvyšuje v důsledku vyššího obsahu síry a fosforu, stoupající obsah mědi významně snižuje jejich rozpustnost. Působení je založeno na reakcích mědi s fosforem a sírou, kdy se tvoří sirník a fosfid mědi. Například u ocelí se legováním mědí (0,1 - 0,3%) snižuje rozpustnost v kyselinách o 30 – 90 %.

Malé obsahy křemíku až do 0,5 % nevykazují žádný vliv na napadení kyselinou; naproti tomu při koncentracích křemíku přes 10 % se tvoří slitiny Fe-Si, čímž se ocel stává takřka odolnou kyselině. Závěry platí pro nízkolegované ocele.

3.4. Druh, koncentrace a čistota použité anorganické kyseliny

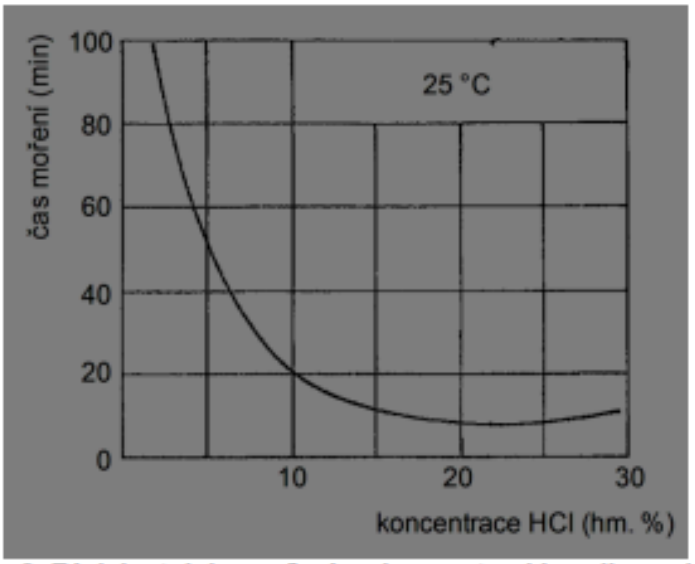
Druh použité anorganické kyseliny, její koncentrace a čistota významně ovlivňují rychlost moření a kvalitu povrchu. Jestliže se dříve k moření nelegovaných ocelí používala převážně kyseliny sírová, tak skoro všechna nová zařízení pro moření plochých a dlouhých ocelových výrobků, předúpravy před galvanický povlakováním a před povlakováním roztavenými kovy, používají **kyselinu solnou.** Pro všechny teploty umožňuje **vyšší rychlosti moření** a tedy vyšší produktivitu mořicí linky, **kratší mořicí časy** a **menší hmotnostní úbytky. Povrch** po moření je prakticky **bez mořicích kalů** a může být **totálně regenerována. Nevýhodou** je **vyšší korozní napadání** zařízení, nižší koncentrace nakupované koncentrované kyseliny a **vyšší obsahy chloridů** v oplachových vodách.

3.5. Vliv teploty mořicí kyseliny a mořeného zboží na rychlost moření

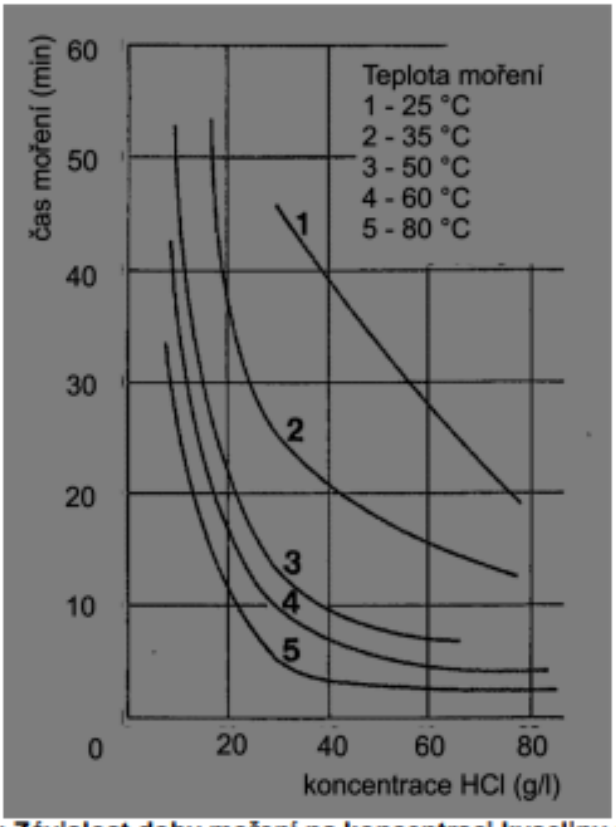
Teplota mořicí **kyseliny solné** a **mořeného zboží** ovlivňuje **rychlost moření** víc než **obsah volné kyseliny.**

Zvýšením teploty mořicího roztoku **o 10 ^{0}C** se **rychlost moření** zvyšuje **2 – 3x**. Mimo zkrácení doby moření rostou ale s teplotou **hmotnostní úbytky, exhalace** a nároky na **konstrukci** zařízení. V praxi se teplota moření volí jako kompromis mezi výhodami a nevýhodami zvýšení teploty.

Obr. 8 vystihuje závislost mezi dobou moření a koncentrací kyseliny solné při teplotě okolí a obr. 9 pro dalších pět zvolených teplot.



Obr. 8: Závislost doby moření na koncentraci kyseliny solné.

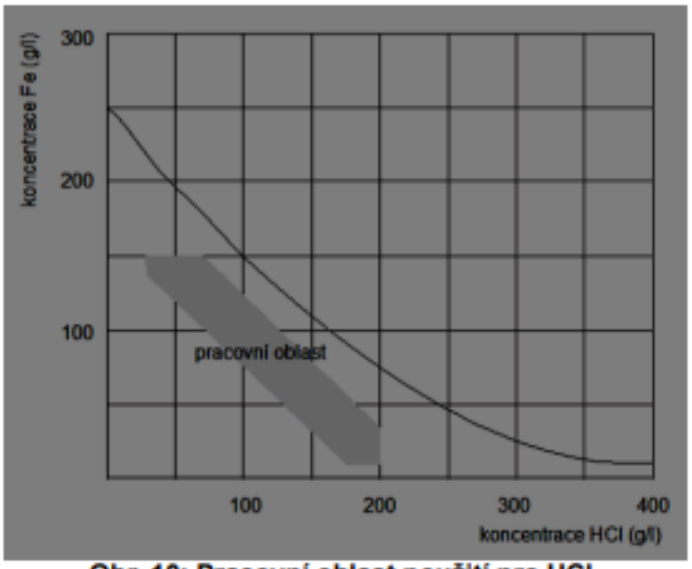


Obr. 9: Závislost doby moření na koncentraci kyseliny solné.

Hlavně při **nižších koncentracích** kyseliny a **nižších teplotách** se ukazuje potřeba takřka **dvojnásobných mořicích časů**. Rychlost moření i stupeň využití kyseliny lze **zvýšit** u lázní s nízkým obsahem chlorovodíku (pod 70 g/l) **zvýšením teploty** na cca 30 ^{0}C.

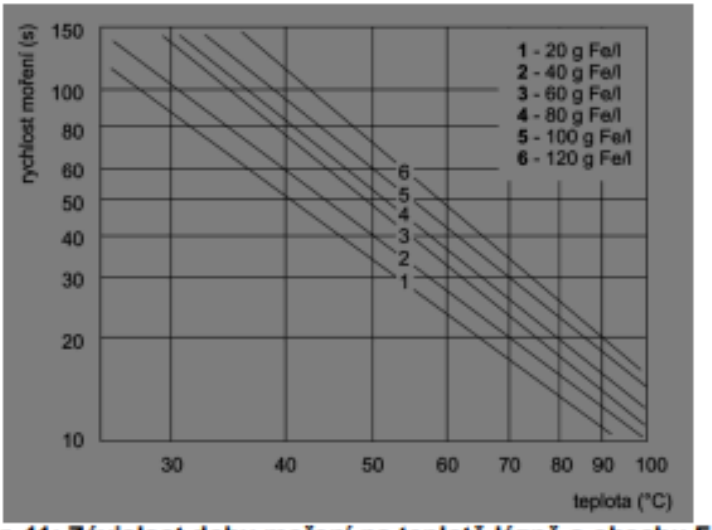
Z obr. 9 rovněž vyplývá, proč velkokapacitní mořicí linky využívají teploty mořicí kyseliny nad 50 ^{0}C. I při obsazích volné kyseliny okolo 30 g HCl/l v poslední mořicí vaně lze udržet dostatečnou mořicí rychlost u kontinuálních mořírен pásů a drátů.

Vliv rozpuštěného železa na rychlost moření uvádí obr. 11. Logicky se s **růstem obsahu železa snižuje rychlost moření**. V praxi to opět znamená, v případě potřeby, využití vyšší teploty.



Obr. 10: Pracovní oblast použití pro HCl.

Křivka ilustruje limitní rozpustnost $FeCl_2$ (přepočteno na ekvivalent Fe). Vyznačená pracovní oblast odpovídá koncentračním podmínkám používaným v mořírnách.



Obr. 11: Závislost doby moření na teplotě lázně a obsahu Fe.

3.6. Obsah kyslíku a oxidačních činidel v mořící kyselině

Rozpouštění kovů v neoxidujících kyselinách je založeno na výměně náboje doprovázené vývojem vodíku. Při moření oceli probíhají dílčí reakce

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \quad (11)$$

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2\uparrow \quad (12)$$

Anodu tvoří kov, katodu, pokud nejsou k dispozici ušlechtilejší legující prvky, oxidické vrstvy na kovovém povrchu. **Sumární rovnice** pro výše uvedené dílčí reakce:

$$\mathbf{Fe + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow} \quad (13)$$

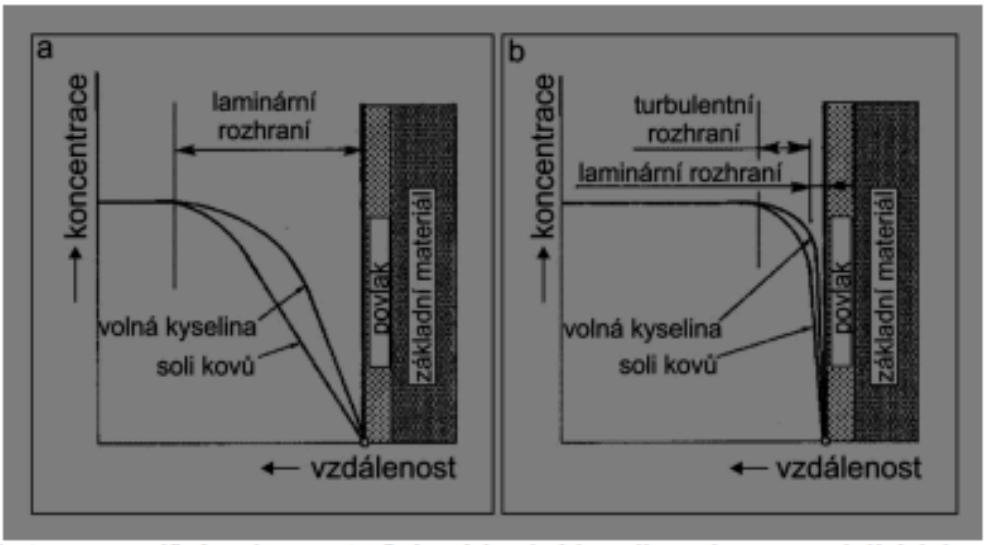
Pokud se ale vodík bezprostředně **oxiduje** vzdušným kyslíkem nebo jiným oxidačním činidlem, **posouvá se rovnováha** sumární reakce **doprava** a nastává silné **rozpouštění kovu**. Tento pochod je označován jako **depolarizace** a oxidující činidlo jako **depolarizátor.**

Testy s kyselinou solnou a sírovou ukázaly, že **přítomnost kyslíku výrazně zvyšuje rychlost** rozpouštění oceli. Kromě vzduchu nebo kyslíku působí i **jiné oxidující sloučeniny**. Oxidační činidla – chlorid železitý, chroman draselný, dusičnany, peroxid vodíku atd. byly a jsou úspěšně užívány jako urychlovače moření. Musí být ale doplňovány, protože se reakcí spotřebovávají. Vysoké koncentrace Fe^{3+} mohou v některých případech iniciovat lokální korozi.

3.7. Relativní pohyb mezi mořeným zbožím a proudící mořicí kapalinou

Při heterogenních reakcích, které probíhají při rozpouštění kovů v kyselinách, lze **zvýšit rychlosti** probíhajících reakcí **relativním pohybem** mezi mořeným zbožím a mořicí kapalinou. Tím se vytvoří rozdílné transportní a koncentrační podmínky pro mořicí kyselinu a reakční produkty v hraniční vrstvě mezi kapalnou fází a povrchem kovu. Molekulární transport látek k povrchu a po reakci je řízen skrz laminární hraniční vrstvu. Ta je u mořicího média v klidovém stavu silnější než u médií, která se pohybují. Tloušťka laminární vrstvy se snižuje s intenzitou pohybu kapaliny. Změnou koncentračního gradientu mezi volnou kyselinou a korespondující kovovou solí se dosáhne změny rychlosti moření.

Při **turbulentním proudění** v hraniční vrstvě je **kyselina** nasycená kovy na kovovém povrchu stále **nahrazována čerstvou** kyselinou, což vede k dalšímu **zvýšení rychlosti moření**. Obecně se **doba moření pohybem mořeného zboží nebo pohybem mořicího roztoku zkracuje o 40 – 80 %. Při postřiku** mořicího roztoku na mořené zboží je **mořicí rychlost ještě vyšší.** Obr. 12 znázorňuje schematicky podmínky na rozhraní kov – mořicí kyselina pro případ nepohybující se (a) a proudící mořicí kapaliny (b).



Obr. 12: Vliv typu proudění na koncentrační spád volné kyseliny a korespondujících kovových solí na povrchy mořeného zboží.

a) mořicí médium bez pohybu,

b) laminárně případně turbulentně proudící mořicí médium.

Vliv pohybu pásu (za tepla válcovaný, nízkouhlíkatá ocel) na dobu moření v kyselině solné za konstantních koncentračních podmínek mořicí lázně a různých teplotách je znázorněn na obr. 13.

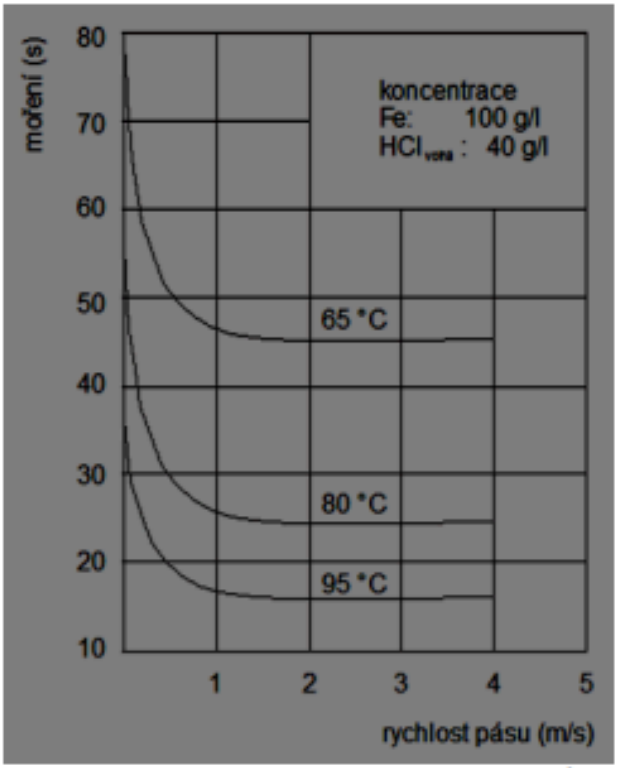
Při nízkých rychlostech pásu (0 - 1,3 m/s) dochází vlivem laminárního proudění k enormnímu snížení doby moření. Snížení doby moření je tím vyšší, čím vyšší je teplota.

Ve srovnání s klidovým stavem došlo ke snížení doby moření následovně:

1,7x při 66^0 C

2,2x při 80^0 C

2,7x při 93^0 C.



Obrázek 13: Závislost doby moření na rychlosti pásu při různých teplotách.

3.8. Inhibitory moření

Účelem moření je odstranění okujové nebo korozní vrstvy. Mořením se však rozpouští i kovová matrice, což zvyšuje spotřebu kyseliny a dodatečné náklady na zpracování odpadů a roste nebezpečí difuze vodíku do kovové matrice. Proto se do mořicích kyselin přidávají látky podporující rozpouštění oxidů, aniž by současně zvyšovaly rozpouštění kovů, tzv. mořicí inhibitory. Ty redukují působení mořicí kyseliny na mořený základní materiál, brání zabudování vodíku do kovové mřížky a vzniku vodíkové křehkosti. Ochranné působení těchto látek je velmi rozdílné a závisí na koncentraci inhibitoru, složení, koncentraci a teplotě mořicí kyseliny a složení mořeného materiálu. Vyžaduje se jeho chemická a teplotní stálost pro dané podmínky a inhibitory by neměly komplikovat regenerační postupy. Často se jedná o látky povrchově aktivní – smáčedla, emulgátory a jejich účinek je kombinovaný.

4. Zbytky po moření

Kovové povrchy nejsou po moření úplně čisté, ale pokrývají je stopová množství nečistot, označovaná jako zbytky po moření nebo mořicí kaly. Tvoří je kovové soli vzniklé reakcí oxidické vrstvy, kovu a mořicí kyseliny a dále částečně v mořicích kyselinách nerozpustné doprovodné a legující prvky základní matrice, jako uhlík, fosfor, síra, měď, křemík, nikl atd.

V tabulce 3 jsou uvedena množství nerozpuštěné okuje na vzorcích za tepla válcovaného pásu po expozici v mořicích lázních různého složení s inhibitorem a bez inhibitoru. Porovnání bylo provedeno při třech teplotách.

Tabulka 3: Porovnání doby moření (s) a množství nerozpuštěné okuje (g/m^2) pro 3 mořicí kyseliny za teplot 30, 70 a 95^0 C.

Testy byly provedeny bez inhibitoru a s inhibitorem. Podmínky měření: za tepla válcovaný pás cca 45 g okuje/m^2, koncentrace kyseliny 20 % (každá hodnota je průměrem ze 30 měření).

t (^{0}C)	Doba moření (s)			Zbytky na povrchu (g/m^2)		
	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4
s inhibitorem						
30	158	-	-	0,43	-	-
70	-	195	190	-	6,26	0,04
95	-	59	69	-	1,44	0,02
bez inhibitoru						
30	194	-	-	0,24	-	-
70	-	251	227	-	5,04	0,06
95	-	68	75	-	1,23	0,02

Z tabulky vyplývají zásadní rozdíly mezi mořením v HCl a zbylými dvěma kyselinami. HCl dokázala už za mírně zvýšené teploty odstranit takřka veškerou okuj. Kyselina sírová ani za nejvyšších teplot okuj zcela neodstranila. Množství nerozpuštěné okuje je při 95 ^{0}C ještě více než 3x větší než u kyseliny chlorovodíkové za mírně zvýšené teploty. Kyselina sírová zanechává i při nejvyšších teplotách okolo 3 % nerozpuštěné okuje. Použití inhibitorů přesně koresponduje s praktickými zkušenostmi. Bez inhibitorů jsou mořicí časy mírně delší a povrch po moření obsahuje méně zbytků. Nejsou uvedeny hmotnostní úbytky po moření a ani složení a koncentrace inhibitoru.

Tabulka 4 uvádí analýzy mořicích kalů u stejné oceli. Chemické složení je uvedeno v prvním řádku, v dalších řádcích pak obsahy prvků v kalu pro jednotlivé kyseliny.

Tabulka 4: Složení kalů po moření na povrchu oceli

složení oceli (%)	C	Mn	P	S	Cu	Ni	As	Fe
	0,04	0,32	0,03	0,01	0,18	0,08	0,04	zbytek
H_2SO_4	4,70	0,27	0,88	1,08	20,40	2,36	3,81	49,56
HCl	5,00	0,28	1,44	0,18	20,18	7,23	6,73	41,1

Literatura:

RAFAEL RITUPER: Beizen von Metallen, 1993

JOSEF ŠTURC a kol.: Moření oceli, 1985
VLADIMÍR ČÍHAL: Korozivzdorné oceli a slitiny, 1999
WERNER RAUSCH: Die Phospathierung von Metallen, 2005