Moření vysocelegovaných ocelí

Ing. Pavel Váňa, Ekomor s.r.o.

Při zpracování ocelí za **vyšších teplot** (tváření, žíhání, chlazení) dochází na povrchu ocelí k **heterogenní reakci kovových atomů s kyslíkem** (a dalšími plynnými oxidujícími složkami) a následně k tvorbě oxidických vrstev – **okují.**

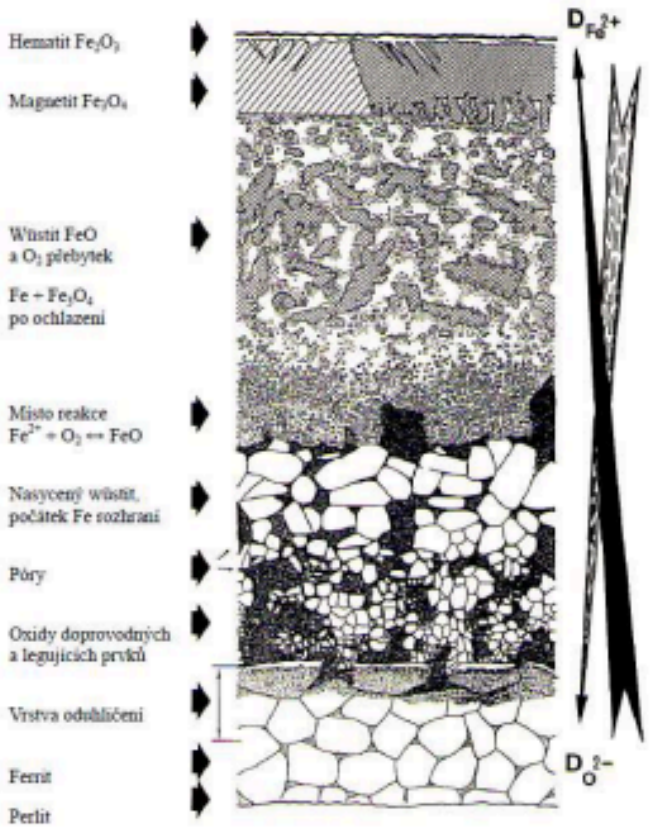
V první fázi probíhá chemisorpce atomů kyslíku. Sorbované atomy kyslíku mění povrchovou vrstvu kovu v oxid kovu. Dochází k vytváření iontů (Me^{n+}, O^{2-}) a uvolnění elektronů, které reagují buď na rozhraní kov – oxidická vrstva, vnější vrstva – vzduch nebo uvnitř oxidické vrstvy, což ovlivňuje způsob jakým oxidická vrstva roste. Rychlost tvorby oxidické vrstvy je dána aktivační energií oxidačních reakcí a reakčními podmínkami (teplota, koncentrace reakčních složek). Chemické složení okují závisí na **chemickém složení oceli, teplotě tváření, způsobu chlazení, teplotě a podmínkách tepelného zpracování.**

Okuje mají jinou teplotní roztažnost než ocel, jsou tvrdé a křehké a nemohou se plasticky deformovat. Brání navazujícím technologickým postupům a musí být před dalším mezioperačním zpracováním odstraněny. Po finálním zpracování je u vysocelegovaných ocelí odstranění okují nutné také z korozních důvodů.

Proces **odstranění okují v anorganických kyselinách** je označován jako **moření.**

Jak se liší složení okuje u ocelí nelegovaných a vysocelegovaných (antikorozních, ušlechtilých, nerezavějících)?

Okujovou vrstvu na **nelegované** oceli tvoří povlak **oxidů železa**. 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, oxid železnato-železitý je ve střední části a oxid železitý, s nejmenším množstvím kovu, je nejblíže plynné fázi (obr. 1).



Obr. 1: Složení okujové vrstvy na nelegované oceli.

Korozivzdorné oceli jsou materiály s **vyššími obsahy** legujících prvků, především **Cr** a dále např. **Ni, Mo, Mn, Si, C.** Díky svému chemickému složení i složení okujové vrstvy (vysoký obsah Cr_2O_3), dosahují vyšší chemické odolnosti, pevnosti a tepelné stálosti (kyselinovzdorné, žáruvzdorné, žárupevné).

Podle struktury mřížky můžeme rozdělit vysokolegované oceli na:

austenitické (Cr 16 – 35 %, Ni 7 – 26%, Mo < 6 %, C < 0,12 %, N_2 < 0,5%, Cu, Mn, S),

feritické (Cr 13 – 30 %, C < 0,1%, Si < 1 %, Mo < 4,5 %),

martenzitické (Cr 12 -18 %, C 0,05 – 1,2 %, Ni < 7 %, Mo do 3 %, Ti),

duplexní (Cr 19 – 28 %, Mo < 5 %, Ni < 7 %).

Je zřejmé, že se změnou chemického složení oceli se mění složení okujové vrstvy i matrice přiléhající k okujové vrstvě.

Mimo oxidy železa obsahuje okuj i oxidy legujících prvků **Cr**, **Ni**, **Mn**, V, Ti, Mo, **Al, Si** a Cu. Vedle jednoduchých oxidů obsahuje mřížka i směsné oxidy – spinely/$(Me^{II}O).(M^{III}{}_2O_3)$/ – kde Me a M jsou obecně kovy. Jednoduché oxidy jsou Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, CrO, Cr_2O_3, NiO, MoO_3, SiO_2 a směsné oxidy FeO·NiO, FeO·Fe_2CrO_3, $NiFe_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $Fe(Cr_2O_7)_3$, Fe_2SiO_4. Neexistuje žádná jednoznačná závislost mezi tloušťkou a složením okujové vrstvy na jedné straně a teplotou a dobou tepelného zpracování a složením atmosféry na straně druhé. Existují určité souvislosti mezi složením základního materiálu a složením okuje, což následně ovlivňuje mořitelnost ocelí a tím i složení mořicích lázní. Je samozřejmé, že moření korozivzdorných ocelí je obtížnější. Obecně se uvádí, že doba moření korozivzdorných ocelí je až 10x delší než u ocelí nelegovaných a používaná mořicí média musí být jiná, mnohem agresivnější.

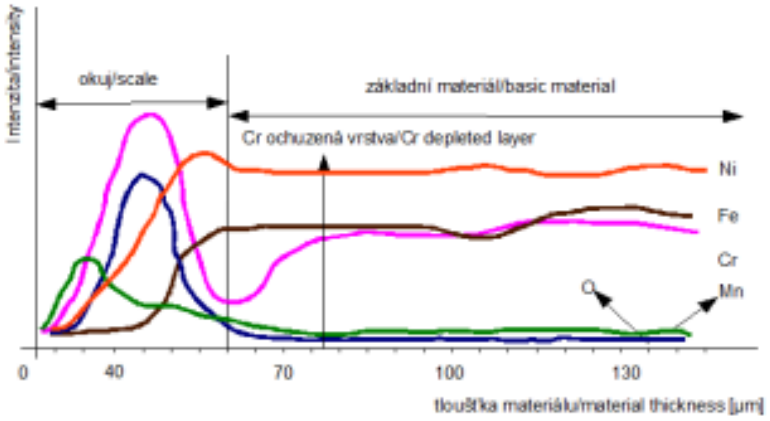
Podle složení ocelí lze navrhnout technologii moření (kyselina, směs kyselin, rozložení kyselin), případně navrhnout vhodnou předúpravu, která mořicí proces usnadní, případně urychlí (tryskání, elektrolytické moření, tavenina). Důležitou roli hraje i druh mořeného produktu – pás, drát, trubky, tyče apod., jiným hlediskem je skutečnost, zda se jedná o mezioperační či finální úpravu produktu.

<u>Vliv prvků na strukturu okuje</u>

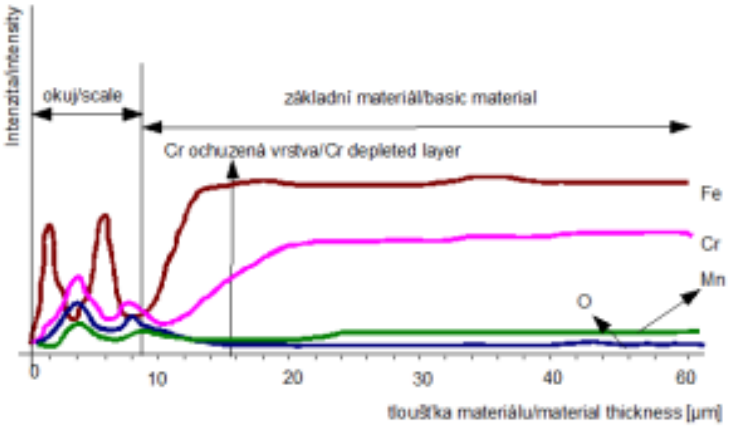
Chrom ovlivňuje nejvýznamněji **složení okuje** a **mořitelnost vysocelegovaných ocelí**. Z kovové matrice difunduje až do nejvyšších vrstev okuje, kyslík difunduje v opačném směru, a protože **afinita chromu** vůči **kyslíku** je vysoká, vytváří se na povrchu vrstva **oxidu chromitého**. Podobně jako Cr se chová Mn. Vnitřní vrstvy okuje obsahují spinely, objevují se místa obohacená Si, Al a těsně nad kovovou matricí u austenitických ocelí NiO. Pod oxidickou vrstvou je přiléhající vrstva kovové matrice **ochuzená o chrom**, která musí být s ohledem na nižší korozní odolnost rovněž odstraněna mořením.

Podmínky při tepelném zpracování, a hlavně způsob chlazení, ovlivňují tloušťku i složení okuje. U **pásu** (teplota, složení atmosféry, rychlost chlazení) **lze** při žíhání a chlazení **vytvořit podmínky** pro řízenou tvorbu takové okuje, která je následně **lépe mořitelná**. U drátů, obzvláště ve svitcích, je to složitější. **Tloušťka okuje** u drátů je **20 – 100x** větší než u pásu. **Tloušťka okuje u austenitických drátů** z oceli **AISI 304** při teplotě 1040 – 1065 C a době žíhání 30 – 60 min je mezi **13 – 23 µm** a u **AISI 430** při stejné atmosféře, době žíhání a teplotě 790 – 845 °C je **12 – 17** µm. Obecný závěr – pro tloušťku okuje u drátů není jednoznačná závislost na teplotě, době žíhání a obsahu kyslíku v atmosféře.

Metodou GDOS byly sledovány **hloubkové profily rozložení prvků v okuji a matrici** u drátů z austenitické a feritické oceli, jejichž průběh je znázorněn na obr. 2 a 3.



Obr. 2: Schematické rozložení prvků na povrchu austenitické oceli (AISI 304).



Obr 3: Schematické rozložení prvků na povrchu feritické oceli (AISI 430).

U **austenitické oceli AISI 304** je zřetelný **nárůst obsahu Cr** v okujové vrstvě (obr. 2), přičemž jeho **křivka koresponduje** přesně s obsahem **kyslíku**, což potvrzuje vysokou afinitu ke kyslíku. Zajímavé je i chování **Mn**, jeho **difuze** je **srovnatelná** s **Cr.** Povrchová vrstva okuje je tedy tvořena velmi **špatně rozpustnými** oxidy **Cr** a **Mn**. **Fe** se dostává do povrchové vrstvy minimálně a **Ni** se obohacuje pouze část okujové vrstvy přiléhající k matrici.

Zcela **odlišné rozložení** prvků v okuji pozorujeme u **feritické oceli AISI 430** (obr. 3). Překvapivě v tomto případě obsahuje horní vrstva více **Fe** a teprve fáze pod ní obsahuje směs oxidů **Cr** a **Mn**. Směrem k matrici je vytvořena **další fáze** obohacená **Fe** a těsně u matrice je opět fáze oxidů **Cr** a **Mn**. Rozložení kyslíku v okuji vyvolává dojem, že oxidy železa se vyskytuji v nižším mocenství a případně vyredukované železo je v kovové formě.

Pro představu uvádím **porovnání obsahu** (hm. %) některých prvků v okujové vrstvě a základní matrici u některých antikorozních ocelí a slitin (tabulka 1). Analýzy byly provedeny na vzorcích drátů v laboratoři VŠB-TU Ostrava.

Tabulka 1: Obsah prvků v matrici a v okujové vrstvě vybraných ocelí a slitin v hm. %

	O	Mn	Si	Cr	Fe	Ni	Ti	Al	Cu
AISI 304	-	1,5	0,6	18	70	10	-	-	-
okuj	34,0	1,5	-	14,4	49,6	0,5	-	-	-
AISI 430	-	1,1	0,8	17	80	-	-	-	-
okuj	37,0	2,7	0,4	34,0	22,6	0,9	-	-	-
Ni/Cr/Fe	-	-	-	23	14	61	-	-	-
okuj	42,7	-	-	50,2	1,1	2,9	2,2	0,9	-
Ni/Cu/Fe	-	1,0	-	-	1,5	66	-	-	31,0
okuj	27,8	0,9	-	-	1,3	46,2	-	-	23,8
Ti	-	-	-	-	-	-	99,2	-	-
okuj	48,5	-	-	-	-	-	51,5	-	-

Postupy používané k moření vysocelegovaných ocelí

Pro moření feritických a rychlořezných ocelí se využívá kyselina chlorovodíková (HCl) a kyselina sírová (H_2SO_4), pro austenitické oceli a slitiny především **směsi kyseliny dusičné (HNO_3) s kyselinou fluorovodíkovou (HF)** nebo k**yseliny sírové (H_2SO_4) s kyselinou fluorovodíkovou (HF) a peroxidem vodíku (H_2O_2).**

K urychlení moření v kyselinách nebo směsích se předřazují postupy, které moření urychlují:
mechanické odokujení (tryskání, lámání, ohýbání) – svitky drátů, pás;
$KMnO_4$ + NaOH (feritické oceli) – drát, trubky;
elektrolýza v roztocích Na_2SO_4 , NaOH, H_2SO_4 – pás;
elektrolýza v taveninách (NaOH, KOH) – drát, trubky;
oxidační tavenina (NaOH, $NaNO_3$, KNO_3);
redukční tavenina (NaOH, NaH).

Postupy způsobují fyzikální nebo chemické změny okuje a následné moření v kyselinách nebo směsích je snazší. Kratší expoziční časy v kyselinách, případně nižší koncentrace nebo teplota kyselin snižují zároveň hmotnostní úbytky při rozpouštění základního kovu.

Nejčastěji je k moření ušlechtilých ocelí používána směs **HNO_3 + HF**. Kyselina fluorovodíková je **slabá kyselina** se silným sklonem k tvorbě **komplexních fluoridů kovů** a **kyselina dusičná** je silná kyselina s **oxidačními účinky**.

V první fázi moření dochází k rozpouštění oxidů kovů a základní matrice ochuzené o chrom kyselinou dusičnou a následuje přechod rozpuštěných kovů do fluoridových komplexů reakcí s HF. S rostoucí koncentrací komplexních fluoridů se rozpustnost těchto komplexů snižuje a začnou vypadávat ve formě kalů.

Kyselina dusičná se používá u **austenitických** ocelí v koncentracích do **14 – 16 hm. %** ve směsi s **3 – 5 % HF** při teplotách až do 65 ^{0}C. Směs nejlépe rozpouští železo a chrom, což umožňuje snadný vznik fluorokomplexů železa a chromu a to je příčinou snadného přemoření feritických nebo martenzitických ocelí ve směsích těchto kyselin. Vyšší obsahy HF podporují rozpouštění základní matrice, malé obsahy udržují malou rychlost moření. Pro moření **feritických** a **martenzitických** ocelí se používají nižší koncentrace a teploty kyselin, např. **8 % HNO_3 + 1 – 3 % HF** při 40 ^{0}C nebo **10 % HNO_3 + 0,7 – 1 % HF** buď za teploty okolí, nebo dokonce ochlazovaná (exotermická reakce).

Přehled reakcí probíhajících při moření ve směsné kyselině:

1. Rozpouštění základního materiálu

$Fe + 4H^+ + NO_3^- = Fe^{3+} + NO + 2H_2O$
$Cr + 4H^+ + NO_3^- = Cr^{3+} + NO + 2H_2O$
$Fe + 6H^+ + 3NO_3^- = Fe^{3+} + 3NO + 3H_2O$
$Cr + 6H^+ + 3NO_3^- = Cr^{3+} + 3NO + 3H_2O$
$3Ni + 8H^+ + 2NO_3^- = 3Ni^{2+} + 2NO + 4H_2O$

2. Rozpouštění okujové vrstvy

$3FeO{\cdot}(Fe,Cr)_2O_3 + 28H^+ + NO_3^- = 6\,(Fe,Cr)^{3+} + 3Fe^{3+} + NO + 14H_2O$
$3FeO.NiO + 16H^+ + NO_3^- = 3\,Fe^{3+} + 3Ni^{2+} + NO + 8H_2O$
$NiO + 2HNO_3 = Ni(NO_3)_2 + H_2O$
$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$

3. Tvorba fluorokomplexů kovů

$6HF + Fe^{3+} + Cr^{3+} = FeF_3 + CrF_3 + 6H^+$
$4HF + Fe^{3+} + Cr^{3+} = FeF_2^+ + CrF_2^+ + 4H^+$
$2HF + Fe^{3+} + Cr^{3+} = FeF^{2+} + CrF^{2+} + 2H^+$
$HF + Ni^{2+} = NiF^+ + H^+$

4. Teplotní intervaly stability komplexů

20 – 45°C	FeF_3, FeF_2^+, CrF_3, CrF_2^+
46 – 65°C	CrF_2^+, FeF_2^+, CrF^{2+}, FeF^{2+}
65 – 75°C	CrF^{2+}, FeF^{2+}, (Cr^{3+}, Fe^{3+})

Moření austenitických, feritických a martenzitických ocelí probíhá rovněž ve směsích **H_2SO_4 + HF**. Směs má schopnost rozpouštět kovy a rozpouštění je v průběhu moření podporováno přídavkem oxidační složky (peroxid vodíku, provzdušnění) podle měřeného redox-potenciálu. Tyto směsi jsou **ekologicky výhodnější** (nejsou exhalace NO_x, nepřítomnost rozpustných dusičnanů), mají však **výrazně vyšší hmotnostní úbytky**. Pro moření vysocelegovaných ocelí nejsou tyto směsi tak univerzální jako směsi HNO_3 + HF.

Pasivace korozivzdorných ocelí.

Korozní odolnost austenitických, chromniklových ocelí vedla k označení těchto ocelí jako ušlechtilých, čímž byla naznačena určitá podobnost chování ve srovnání s ušlechtilými kovy. Zatímco u ušlechtilých kovů (Au, Pt) vyplývá jejich ušlechtilost z elektronové konfigurace $6s^1\ 5d^9$ resp. $6s^1\ 5d^{10}$ valenčního orbitu, pasivní chování austenitických ocelí je dáno zcela jiným mechanismem.

Ukázalo se, že postupným **legováním Cr** do oceli dochází k pozoruhodnému jevu. Zatímco v množstvích Cr do 12 % nedochází k výrazným změnám při rozpouštění oceli v koncentrované kyselině dusičné, při **13 % Cr** dochází ke skokové změně a materiál se dále nerozpouští. Materiál se pokryl **vrstvou Cr_2O_3** , která jej zároveň chrání.

Jev lze vysvětlit následovně. Legování 13 % Cr statisticky znamená, že každý 7 atom na povrchu je Cr. Termodynamicky má Cr ve srovnání s Fe (Ni, Mo) největší afinitu ke kyslíku. **Austenitické** oceli mají tu vlastnost, že po odstranění cizorodých látek z kovové matrice, nejčastěji mořením nebo elektrochemickým leštěním, se vytvoří na povrchu **korozně resistentní ochranná vrstva.**

Analýzou těchto vrstev, vykazujících dobrou pasivační schopnost, se stanovilo složení cca 65 % Cr + oxidů Cr a cca 35 % Fe a oxidů Fe.

Optimální tloušťka pasivační vrstvy za normálních podmínek činí asi **1,5 – 2,5 nm** a vykazuje spojitý přechod k základní kovové matrici. Přednostní tvorba Cr_2O_3 případně $Cr(OH)_3$ potvrzuje silnou afinitu chromu ke kyslíku.

Možná oxidační činidla vyžadují **rozdílné doby oxidace** – např.:

vzduch	48 – 96 hod
voda	6 – 15 hod
HNO_3 (různé konc.)	30 – 120 min

Prakticky je k vytvoření pasivační vrstvy využívána **především HNO_3**. V rozsahu 2 - 30 %, rozmezí teplot 20 – 35 ^{0}C a expozici 10 – 120 min není žádný rozdíl v kvalitě vytvořené vrstvy.

Tam kde jsou ve filmu defekty – okuje, vměstky, intermetalické sloučeniny, karbidy chrómu nebo mechanické defekty – je stabilita filmu snížena. Další ovlivnění stability mohou způsobovat vnější vlivy – např.

chloridy v elektrolytech.

Pro pasivaci povrchu je předpokladem vytvoření **čistého, kovového povrchu.** To předpokládá chemickou úpravu – odmašťování, moření, případně elektrochemické leštění. Po moření musí být zbytky mořicích kyselin a solí dokonale opláchnuty. Doporučuje se pH oplachových vod min. 8 (např. roztoky sody). Nejčastěji jsou pro pasivaci používány roztoky **20 - 25**%-ní kyseliny dusičné. Po pasivaci se používá vícestupňový oplach, pokud jsou vysoké požadavky na čistotu povrchu oceli v dalším použití (např. jaderná energetika), doporučuje se závěrečný oplach ve změkčené nebo demineralizované, horké vodě.

Literatura:

RAFAEL RITUPER: Beizen von Metallen, 1993
JOSEF ŠTURC a kol.: Moření oceli, 1985
VLADIMÍR ČÍHAL: Korozivzdorné oceli a slitiny, 1999
GEORG HENKEL, BENEDIKT HENKEL: Hinweise zum Passivschichtphänomen bei austenitischen Edelstahllegierungen, 20