

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B0715A270013 – Strojní inženýrství
Studijní specializace: Strojírenské materiály a technologie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vliv mořící lázně na vrubovou houževnatost oceli

Autor: Šimon ŠNÁBL
Vedoucí práce: Doc. Ing. Petr BENEŠ, Ph.D.

Akademický rok 2023/2024

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Šimon ŠNÁBL
Osobní číslo: S21B0232P
Studijní program: B0715A270013 Strojní inženýrství
Specializace: Strojírenské materiály a technologie
Téma práce: Vliv mořící lázně na vrubovou houževnatost oceli
Zadávací katedra: Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Zásady pro vypracování

1. Teorie moření
2. Vliv moření na korozi a na povrchové aspekty oceli
3. Difúze
4. Mechanické zkoušení houževnatosti materiálů
5. Tepelné zpracování oceli
6. Rekrystalizace
7. Návrh experimentálního programu
8. Diskuze výsledků
9. Závěr

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

G. E. Totten, Steel Heat Treatment Handbook. Portland, 2006. ISBN 0-8493-8455-9.

ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering, ASM International, ISBN: 0-87170-377-7.

Kraus, V., Technologie tepelného zpracování, Plzeň, ZČU, 1992, ISBN: 80-7082-071-3.

Vedoucí bakalářské práce: **Doc. Ing. Petr Beneš, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce: **Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce: **16. října 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **24. května 2024**

L.S.

Doc. Ing. Vladimír Duchek, Ph.D.
děkan

Prof. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.
vedoucí katedry

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne:

.....

podpis autora

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat panu Doc. Ing. Petru Benešovi, Ph.D. za laskavost a ochotu při řešení bakalářské práce. Zároveň bych chtěl poděkovat mamce a tátovi za podporu.

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Šnábl	Jméno Šimon	
STUDIJNÍ PROGRAM	B0715A270013 Strojní inženýrství		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Beneš Ph.D.	Jméno Petr	
PRACOVÍŠTĚ	ZČU – FST – KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Vliv mořící lázně na vrubovou houževnatost oceli		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KKM	ROK ODEVZD.	2024
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	68	TEXTOVÁ ČÁST	68	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Bakalářská práce obsahuje výsledky vlivu mořící lázně na vrubovou houževnatost oceli. Součástí bakalářské práce je teoretická část, ve které je provedena rešerše o daném tématu, praktická část, kde je proveden experiment působení zředěné HCl a H ₂ SO ₄ o koncentraci 16 % při teplotách 20 °C a 60 °C na ocelový pružinový drát jakosti ČSN 14 260 po dobu působení 1 hodiny, 4 hodin, 8 hodin, 24 hodin a 48 hodin. V závěru je zhodnocen vliv teploty a působení mořících lázní na relativní snížení vrubové houževnatosti daných ocelových drátů.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	vrubová houževnatost oceli, mořící lázeň, HCl, H ₂ SO ₄ , pružinový drát

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Šnábl	Name Šimon	
STUDY PROGRAMME	B0715A270013 Mechanical Engineering		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Beneš Ph.D..	Name Petr	
INSTITUTION	ZČU – FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	The influence of the pickling bath on the notch toughness of steel		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2024
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	68	TEXT PART	68	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The bachelor thesis contains the results of the influence of the pickling bath on the notch toughness of steel. Part of the bachelor thesis is a theoretical part in which a search on the topic is carried out, a practical part where an experiment is performed on the effect of diluted HCl and H ₂ SO ₄ with a concentration of 16% at temperatures of 20 °C and 60 °C on steel quality ... and recrystallized annealed wire for the period of action 1 hour, 4 hours, 8 hours, 24 hours, and 48 hours the conclusion, where the influence of temperature and the effect of pickling baths on the relative reduction of notch toughness of the steel wires is evaluated.
KEY WORDS	notch toughness of steel, pickling bath, HCl, H ₂ SO ₄ , spring wire

Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů.....	3
Seznam obrázků	4
Seznam tabulek	7
1 Uvedení do problematiky	8
2 Teoretická část.....	9
2.1 Teorie moření-.....	9
2.1.1 Důvody moření.....	9
2.1.2 Chemická podstata moření	9
2.1.3 Používané chemikálie při moření	11
2.1.4 Negativní vlastnosti mořícího procesu	14
2.1.5 Ekonomické a ekologické aspekty moření.....	14
2.1.6 Možnosti náhrady moření jinými technologiemi	16
2.2 Vlivy moření na korozi a na povrchové vlastnosti oceli	18
2.3 Difúze při moření	19
2.4 Mechanické zkoušky pro určení houževnatosti materiálu	21
2.4.1 Definice houževnatosti materiálu.....	21
2.4.2 Druhy zkoušení houževnatosti materiálu	21
2.5 Tepelné zpracování ocelí.....	24
2.5.1 Žihání	24
Žihací procesy a jejich souvislosti s mořením	30
2.6 Rekrystalizace	30
2.6.1 Popis rekrystalizace.....	30
2.6.2 Vliv rekrystalizace na vlastnosti ocelí“	31
3 Návrh experimentálního programu	33
3.1 Materiál drátů	33
3.2 Použité mořící prostředí	33
3.2.1 Kyselina chlorovodíková.....	33
3.2.2 Kyselina sírová.....	34
4 Experimentální část.....	35
4.1 Dráty bez moření.....	35
4.2 Moření drátů v roztoku HCl	37
4.2.1 Expozice v roztoku HCl při teplotě 20 °C.....	37
4.2.2 Expozice v roztoku HCl při teplotě 60 °C.....	46

4.3	Moření drátů v roztoku H ₂ SO ₄	50
4.3.1	Moření drátů v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 20 °C	50
4.3.2	Moření drátů v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 60 °C	57
5	Diskuze.....	62
5.1	Dráty bez moření.....	62
5.2	Diskuze výsledků	62
6	Závěr.....	66
	Citovaná literatura	68

Přehled použitých zkratk a symbolů

Zkratka/symbol	Název
DWT	Drop weight test- zkouška padajícím závažím
HV	Vickers hardness- Vickersova tvrdost
NDT	Nil ductility temperature- nulová tažná zkouška
NPK	Nejvyšší přístupná koncentrace
DT	Dynamic tear- dynamická trhlina
SCC	Stress corrosion cracking- Korozní praskání pod napětím

Seznam obrázků

Obr. 1- Trubky z nerezové oceli před mořením [3]	Obr. 2-Trubky z nerezové oceli po moření [3]	9
Obr. 3- Schématické znázornění rozpouštění a odlupování okují [2]		11
Obr. 4-Diagram rozpustnosti FeSO_4 v H_2SO_4 při různých teplotách [2]		13
Obr. 5-Rovnovážný trojúhelníkový diagram soustavy $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{FeSO}_4$ [2]		13
Obr. 6- Schématické zobrazení způsobů omílání [10]		17
Obr. 7-Schéma pracoviště pneumatického otryskávání (a) a mobilní otryskávací jednotky (b) [10]		17
Obr. 8- Různé druhy koroze [12]		18
Obr. 9- Schéma elektrochemické koroze ve vodní kapce, které je charakterizované průtokem elektrického proudu na vzdálenost větší, než je vzdálenost meziatomová [13]		19
Obr. 10-Princip měření nárazové práce na kyvadlovém kladivu [16]		21
Obr. 11- Zkouška rázem v ohybu – uspořádání zkoušky [16]		22
Obr. 12- Zkouška rázem v ohybu – rozměry tělesa a tvary vrubu [16]		22
Obr. 13-Tvar zkušební tělesa pro určení teploty t_{NDT} [16]	Obr. 14- Zkouška padajícím závažím [16]	23
Obr. 15- Zkušební těleso pro zkoušku rázem v ohybu velkých těles [16]		23
Obr. 16-Zkouška rázem ohybu velkých těles původní tloušťky-		24
Obr. 17-Rovnovážný metastabilní diagram $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ [18]		25
Obr. 18- Základní žíhání [19]		25
Obr. 19- Normalizační žíhání [20]		26
Obr. 20- Žíhání pro zhrubnutí zrna [21]		27
Obr. 21- Žíhání naměkko [22]		27
Obr. 22-Izotermické žíhání použité pro současné výzkumy. [23]		28
Obr. 23- Vliv stabilizačního žíhání na citlivost SCC-žíhané slitiny $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ v 0,6 M roztoku NaCl [24]		29
Obr. 24-Přírůstek rekrytalizovaného podílu v závislosti na čase [25]		31
Obr. 25- Vliv velikosti zrna na začátek tahového diagramu slitiny CuSn_8 [25]		32
Obr. 26-Chemické složení oceli ČSN 14 260 [28]		33
Obr. 27- HCl o koncentraci 16 % se vzorky drátů		34
Obr. 28- H_2SO_4 o koncentraci 16 % se vzorky drátů		34
Obr. 29 Schéma zkoušených drátů		35
Obr. 30-Způsob měření povrchové tvrdosti		36
Obr. 31-Struktura pružinových drátů		37

Obr. 32- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku HCl při teplotě moření 20 °C.....	39
Obr. 33- Graf vlivu doby expozice na vnitřní tvrdost v roztoku HCl při teplotě moření 20 °C	40
Obr. 34- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl v 1. hodině expozice	41
Obr. 35- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl ve 4. hodině expozice ...	41
Obr. 36- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl v 8. hodině expozice	41
Obr. 37- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl ve 24. hodině expozice .	41
Obr. 38- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl ve 48. hodině expozice .	41
Obr. 39- Schéma vzorku drátu s vrubem.....	42
Obr. 40- Schéma speciální rázové zkoušky drátů [29].....	42
Obr. 41- Vzorky po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C a) po 1. hod. expozice b) po 4. hod. expozice c) po 8. hod. expozice d) po 24. hod. expozice e) po 48. hod. expozice	43
Obr. 42- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření při teplotě 20 °C	44
Obr. 43- Schéma Izodova kladiva [30]	44
Obr. 44- Měření úhel ohybu drátů.....	45
Obr. 45- Vzorek po zkoušce rázové houževnatosti Izodovým kladivem.....	45
Obr. 46- Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v roztoku HCl při teplotě mořící lázně 20 °C.....	46
Obr. 47- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku HCl při teplotě moření 60 °C.....	48
Obr. 48- Vzorky po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C a) po 1. hod. expozice b) po 4. hod. expozice c) po 8. hod. expozice d) po 24. hod. expozice e) po 48. hod. expozice	49
Obr. 49- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C.....	49
Obr. 50- Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v roztoku HCl při teplotě mořící lázně 60 °C.....	50
Obr. 51- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě moření 20 °C.....	52
Obr. 52- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě moření 20 °C.....	53
Obr. 53- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H ₂ SO ₄ v 1. hodině expozice .	54
Obr. 54- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H ₂ SO ₄ ve 4. hodině expozice	54
Obr. 55- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H ₂ SO ₄ v 8. hodině expozice .	54
Obr. 56- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H ₂ SO ₄ ve 24. hodině expozice	54
Obr. 57- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H ₂ SO ₄ ve 48. hodině expozice	54

Obr. 58- Vzorky po moření v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 20 °C a) po 1. hod. expozice b) po 4. hod. expozice c) po 8. hod. expozice d) po 24. hod. expozice e) po 48. hod. expozice	55
Obr. 59- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 20 °C.....	56
Obr. 60-Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v mořících lázní při teplotě mořící lázně 20 °C.....	57
Obr. 61- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě moření 60 °C.....	59
Obr. 62- Vzorky po moření v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 60 °C a) po 1. hod. expozice b) po 4. hod. expozice c) po 8. hod. expozice d) po 24. hod. expozice e) po 48. hod. expozice	60
Obr. 63- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 60 °C.....	60
Obr. 64- Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v mořících lázní při teplotě mořící lázně 60 °C.....	61
Obr. 65- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření při teplotě 20 °C	62
Obr. 66- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření při teplotě 60 °C	63
Obr. 67-Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v mořících lázní při teplotě mořící lázně 20 °C.....	63
Obr. 68- Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v mořících lázní při teplotě mořící lázně 60 °C.....	64
Obr. 69- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost při teplotě moření 20 °C.....	64
Obr. 70- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost při teplotě moření 60 °C.....	65
Obr. 71- Graf vnitřní tvrdosti po moření.....	65

Seznam tabulek

Tab. 1- Předpokládány chemismus rozpouštění okujové vrstvy v anorganických kyselinách, kde r- reakční rychlost, k- koeficient koncentrace vodíkových iontů [2]	10
Tab. 2- Hodnoty NPK nejzávadnějších škodlivin v ovzduší [2] (Směrnice č. 34. Hygienické předpisy sv. 30/67)	15
Tab. 3- Hodnoty maximálních emisní škodlivin [2]	16
Tab. 4- Vstupní rozměry pružinových drátů	35
Tab. 5- Povrchová tvrdost drátů před mořením	36
Tab. 6- Vnitřní tvrdost drátů před mořením	36
Tab. 7- Povrchová tvrdost vzorků po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C	38
Tab. 8-Vnitřní tvrdost vzorků po moření v roztoku HCl teplotě 20 °C	39
Tab. 9-Energie potřebná k přerušení vzorků v roztoku HCl při teplotě 20 °C	43
Tab. 10-Míra rázové houževnatosti po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C	45
Tab. 11- Povrchová tvrdost vzorku po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C	47
Tab. 12-Energie potřebná k přerušení vzorků v roztoku HCl při teplotě 60 °C	48
Tab. 13-Míra rázové houževnatosti po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C	50
Tab. 14 Povrchová tvrdost vzorků po moření v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 20 °C	51
Tab. 15-Vnitřní tvrdost vzorků po moření v roztoku H ₂ SO ₄ teplotě 20 °C	52
Tab. 16- Energie potřebná k přerušení vzorků v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 20 °C	55
Tab. 17- Míra rázové houževnatosti po moření v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 20 °C	56
Tab. 18 Povrchová tvrdost vzorků po moření v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 60 °C	58
Tab. 19-Energie potřebná k přerušení vzorků v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 60 °C	59
Tab. 20-Míra rázové houževnatosti po moření v roztoku H ₂ SO ₄ při teplotě 60 °C	60

1 Uvedení do problematiky

Tato bakalářská práce je věnována moření a jeho vlivu na vrubovou houževnatost oceli. Korozní produkty jsou významnými faktory, které negativně ovlivňují vlastnosti železných a drahých kovů. Z důvodu předcházení negativních účinků jsou materiály vkládány do mořících lázní, které ovšem mají negativní účinek na materiál v podobě snižování vrubové houževnatosti materiálů. V dnešním světě je odhadováno, že přibližně 70 % veškeré produkce oceli je v průběhu své výroby alespoň jedenkrát mořeno, a proto je důležité této předúpravě kovů dobře porozumět. Zároveň je moření používáno při kalibraci drátů, kdy je potřeba odstranit korozní produkty, které vznikly předchozí operací, aby nebyly poškozeny kalibry a drát mohl mít požadovaný rozměr. [1]

Cílem bakalářské práce je prozkoumání a porovnání vlivu zředěné HCl a H₂SO₄ o koncentraci 16 % na relativní snížení vrubové houževnatosti ocelového pružinového drátu oproti drátu vyžíhanému rekrystalizačně. Moření drátů probíhá při teplotě 20 °C a 60 °C po různou dobu působení. V bakalářské práci je kladen důraz na zjišťování tvrdostí drátů, ať už vnitřní tvrdosti, která by neměla být změněna nebo povrchová tvrdost, která by naopak měla být měněna. Také byl zjišťován úbytek materiálu na průřezu drátů, protože drát je při moření zbavován rzi, což by mělo vést dle předpokladů ke zmenšování jeho průřezu. Je také očekáváno, že dráty mořené v různých mořících lázních by nemuseli na první pohled vypadat stejně. Dle obecného předpokladu je zde očekáváno, že by zde mohl být na první pohled alespoň nepatrný rozdíl ve zbarvení drátů. Moření je velice pomalý proces, který v praxi trvá v řádu hodin. V této bakalářské práci byly dráty mořeny po delší časové intervaly, aby byly průkazné účinky mořící lázně na drát. Mělo by být mořeno tak, aby po co nejkratší doby byly odstraněny okuje, protože je očekáváno, že čím déle působí mořící lázeň na drát, tím více je snižována vrubová houževnatost. V závěru jsou uvedeny výsledné hodnoty, které byly naměřeny pomocí speciální rázové zkoušky drátů a pomocí Izodova kladiva.

2 Teoretická část

2.1 Teorie moření-

Moření patří mezi povrchové chemické předúpravy povrchu ocelí, které jsou využívány pro vytvoření potřebných vlastností povrchu kovu. Mezi chemické předúpravy jsou zařazovány především metody odmašťování, odrezování, moření a elektrolytické leštění. Tyto metody jsou založeny na vzájemné reakci kovového povrchu a reakčního činidla. [2]

2.1.1 Důvody moření

Moření slouží především k odstraňování okují z povrchu kovů, zároveň také slouží k odstraňování rzi a nečistot organického i anorganického původu. Při moření dochází k rozpouštění okují, a zároveň dochází k odstranění nežádoucích oxidů, popřípadě hydroxidů z povrchu kovových výrobků nebo polotovarů. Při mechanickém zpracování výkovků a polotovarů dochází ke snížení odolnost nerezových ocelí vlivem působení organických a anorganických příměsí. Na následujících dvou fotografiích lze vidět dvě nerezové rozměrově stejné ocelové trubky. Trubky byly při jejich výrobě silně mechanicky namáhány a z tohoto důvodu musí být mořeny, jinak by došlo k jejich zkorodování. Na obr.1 je vidět ocelová trubka z nerezové oceli před moření, a na obr.2 je vidět ocelová trubka z nerezové oceli po moření. [2]

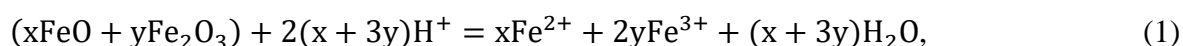


Obr. 1- Trubky z nerezové oceli před mořením [3]

Obr. 2-Trubky z nerezové oceli po moření [3]

2.1.2 Chemická podstata moření

Lze předpokládat, že minimálně 90 % mořených materiálů je mořeno v anorganických kyselinách, pod které spadá kyselina sírová (H_2SO_4) a kyselina chlorovodíková (HCl). Pro rozpouštění okují v kyselých lázních je rozhodující aktivita vodíkových iontů. Rozpouštění okují je vyjádřeno rovnicí (1) pro libovolnou kyselinu a směs okují



kde x a y nabývají libovolných kladných hodnot včetně nuly.

V rovnici je vrstva okují tvořena odlišnými nehomogenními vrstvami různých oxidů bez ostrého rozhraní. Vrstva obsahuje nepravidelnosti v krystalografické mřížce, póry, bubliny, praskliny atd. V závislosti na vzniku okují je rozdílné nejenom chemické složení, ale i tloušťka, pórovitost a soudržnost materiálu. Z tohoto důvodu je také rozdílná i doba moření. Rozpouštění okujových vrstev probíhá podle řady chemických rovnic, které jsou

zobrazeny v tabulce, viz tab.1. Zmíněné reakce mají rozdílné rychlosti a probíhají v rozdílných místech okujové vrstvy, podle výskytu a přístupnosti jednotlivých oxidů. [4, 5]

Tab. 1- Předpokládány chemismus rozpouštění okujové vrstvy v anorganických kyselinách, kde r- rychlostní reakční rychlost, k- koeficient koncentrace vodíkových iontů [2]

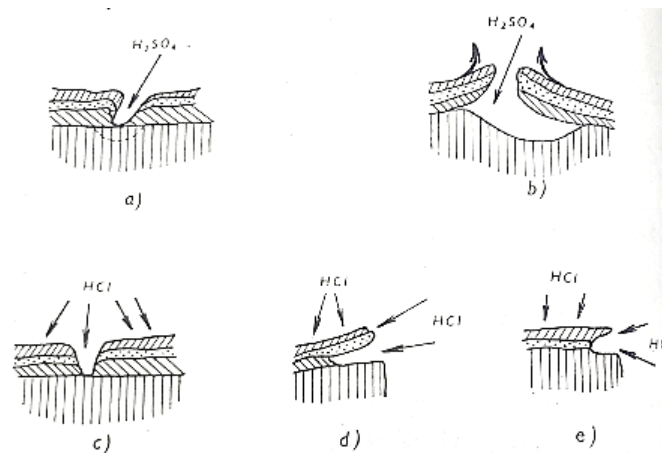
Číslo reakce	Chemická reakce	Rovnice reakční rychlosti
1	$\text{FeO} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$r_1 = k_1(\text{H}^+)^2$
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$r_2 = k_2(\text{H}^+)^8$
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$r_3 = k_3(\text{H}^+)^6$
4	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$r_4 = k_4(\text{H}^+)^3$
5	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$r_5 = k_5(\text{H}^+)^2$
6	$\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	$r_6 = k_6(\text{H}^+)^2$
7	$\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}$	$r_7 = k_7(\text{H}^+)^2 - k_8(\text{H})^2$
8	$\text{Fe}^{3+} + \text{H} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$	$r_8 = k_8(\text{H})$
9	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$	$r_9 = k_9(\text{Fe}^{3+})^2$

Mechanismy moření

Molekuly kyseliny obsažené v mořící lázni, disociují na kationty H^+ a základní anionty (Cl^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} apod). H^+ ionty jsou ve styku s okujovou vrstvou a rozpouštějí ji. Vlastnosti oxidů v okujové vrstvě jsou značně odlišné. Se stoupajícím obsahem kyslíku je rychlost rozpouštění menší. Rozpouštění okujové vrstvy probíhá podle dvou hlavních mechanismů:

- Mořících lázeň s H^+ ionty rozpouští okuje po celé ploše a postupuje frontálně rozpouštěním celých vrstev k povrchu kovu
- Mořící lázeň s H^+ ionty proniká do pórů a štěrbin a vytváří elektrochemické mikro-články mezi atomy Fe, vzniklými rozpadem wüstitu a oxidy Fe_2O_3 , Fe_3O_4 a dále vytváří mikro- články mezi Fe z kovového podkladu a oxidy z okujové vrstvy.

Mimo uvedené mechanismy rozpouštění dochází k mechanickému rozrušování okují tlakem vodíku, který se uvolní při styku H^+ iontů s kovem. Mechanismy rozpouštění okují v H_2SO_4 a HCl jsou znázorněny na obr.3. U H_2SO_4 je rozhodující rozpouštění wüstitu a kovu, zatímco u HCl je uplatňován mechanismus frontálního rozpouštění okují buď na povrchu nebo v pórech, než podleptávání.



Obr. 3- Schématické znázornění rozpouštění a odlupování okují [2]
kyselinou sírovou a) a b) a kyselinou chlorovodíkovou c) d) a e)

- Postup odleptávání- kyselina rozpouští částečně okuje, ale i kov
- Odlupování- tlak vodíku, vznikajícího při rozpouštění kovu, odtrhává okuj
- Postup odleptávání
- Rozpouštění okují vzniklých při vysokých teplotách
- Rozpouštění vzniklých okují při nízkých teplotách

Okujová vrstva je tvořena vrstvami Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO a Fe . Z těchto vrstev je Fe_2O_3 nejhůře rozpustitelná a brání rozpouštění méně odolných složek okují. Iony H^+ pronikají do oblastí FeO a k povrchu kovu a vytváří lokální články, nebo pokud vrstva Fe_2O_3 odstraněna, je rozbíhán pochod moření rychleji. První období moření je nazýváno inkubační, indukční nebo iniciační perioda. Současně s vytvořením článku, především makro článků kov-okuje, probíhá měřitelnou rychlostí rozpouštění kovu doprovázené vývojem vodíku v atomárním i molekulárním stavu. Molekulární vodík je uplatňován jako destruktor okujové vrstvy, díky jeho vysokému rozkladnému tlaku odtrhává částičky okují od kovového povrchu. Atomární vodík je uplatňován dvěma způsoby. [2]

- Redukuje Fe^{3+} na Fe^{2+}
- Způsobuje vodíkové křehnutí

2.1.3 Používané chemikálie při moření

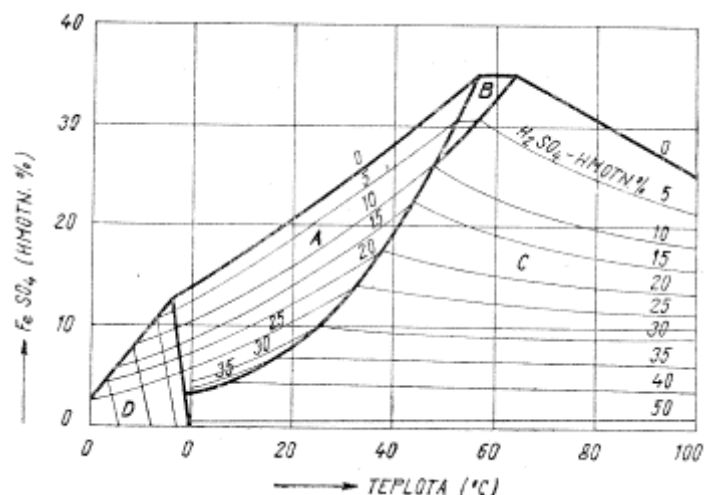
Téměř 98 % hmotnosti povrchově upravovaných ocelí jsou mořeny v roztocích kyseliny sírové a kyseliny chlorovodíkové. Obě anorganické kyseliny mají svoje podmínky pužití, které je nutno brát v potaz. Kyselina chlorovodíková je nejčastěji používána ve velkosériové výrobě, zato kyselina sírová je častěji používána v malosériové výrobě. Pro specifické potřeby je používáno moření ve směsích anorganických kyselin a solí, kde je využívána celá řada kyselin a solí. [2]

Moření v kyselině chlorovodíkové

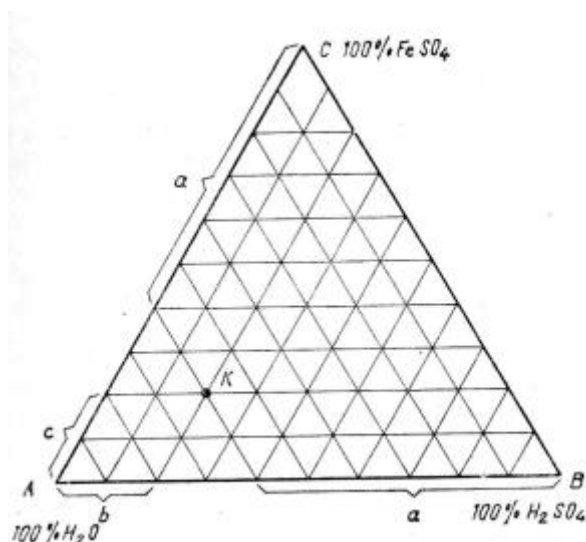
HCl působí při moření na okuje i na kovový základ. V chlorovodíkových mořících lázních je rozpustnost železa řízena jinými podmínkami v závislosti na koncentraci a teplotě lázně než při moření v H_2SO_4 . Moření v HCl je používáno především kvůli vyšší rychlosti moření, při teplotě podstatně nižší, než je u H_2SO_4 . Dále je používána, kvůli velmi dobré schopnosti rozpouštění okují bez vytváření okujového kalu. Mezi přednosti moření v HCl lze řadit dobrou oplachovatelnost mořícího roztoku s přítomností roztoku $FeCl_2$ z povrchu oceli a v poslední řadě dokonalejší vzhled povrchu mořené oceli. Moření v HCl naopak přináší nepříjemnosti v podobě vysoké tenze HCl, silných korozních účinků par HCl, vyšších nákladů za nakupovanou kyselinu, a především bezpodmínečnou regeneraci HCl jako likvidační způsob opotřebovaných mořících lázní s obsahem chloridů.

Moření v kyselině sírové

K moření oceli je používáno přibližně okolo 20 hmotnostních % H_2SO_4 , která by měla ideálně obsahovat koncentraci 94 až 96 hmotnostních % s maximálním obsahem 0,001 hmotnostních % arsenu. H_2SO_4 nemá obsahovat jiné rozpuštěné látky jako jsou například: nitrosní plyny, kyselinu nitrosylsírovou apod. K moření je používáno rozpětí koncentrace 15 až 25 hmotnostních % H_2SO_4 podle druhu mořené oceli i podle technologie moření. Mezi technologie moření jsou řazeny stacionární mořírny a kontinuální mořící linky. Během moření jsou v roztoku kyseliny sírové rozpouštěny oxidy železa, okuje, ale také železo z povrchu oceli, za vzniku síranu železnatého. Třífázová soustava H_2SO_4 - H_2O - $FeSO_4$, viz obr.4, tvoří oblasti specifické pro vznik krystalohydrátů síranu železnatého podle stupně nasycení a teploty roztoku, jak znázorňuje diagram rozpustnosti $FeSO_4$ v kyselině sírové při různých teplotách, viz obr.5. Při dobré manipulaci s rovnováhou tříslučkové soustavy H_2SO_4 - H_2O - $FeSO_4$ lze docílit, aby během koncentračních změn nekrystalizoval mnohohydrát síranu železnatého $FeSO_4$. Nežádoucí krystalizace mnohohydrátů je důvod technologických potíží s H_2SO_4 - H_2O - $FeSO_4$. Moření v H_2SO_4 je využíváno kvůli přednostem kyseliny proti jiným minerálním kyselinám převážně z důvodu relativně nižší ceny proti jiným anorganickým kyselinám a minimu vody při koncentraci H_2SO_4 s obsahem 94 až 96 hmotnostních %. Mezi další důvody upřednostňování H_2SO_4 před minerálními kyselinami je částečná pasivace železa na povrchu oceli. H_2SO_4 je upřednostňována z důvodu zvyšování rychlosti moření vyšší teplotou lázně, kde je moření výrazně snazší, protože H_2SO_4 v použitelném teplotním rozmezí nevytváří korodující páry.



Obr. 4-Diagram rozpustnosti FeSO₄ v H₂SO₄ při různých teplotách [2]



Obr. 5-Rovnovážný trojúhelníkový diagram soustavy H₂O – H₂SO₄- FeSO₄ [2]

Moření ve směsích anorganických kyselin a solí

Kromě H₂SO₄ a HCl jsou používány i jiné anorganické kyseliny. Mezi tyto kyseliny je řazena: kyselina fosforečná, kyselina dusičná, kyselina fluorovodíková apod. Kyseliny jsou používány buďto samotné, nebo ve směsích a s přísadami anorganických solí. Kyselina fosforečná chemickým názvoslovím H₃PO₄ je dobře využitelná při moření oceli, jestliže je zajištěno ionexové zachycení železa z volné, nevyužité kyseliny. H₃PO₄ je využívána především kvůli schopnosti napadat základní ocelový povrch méně než H₂SO₄ a HCl.

Základní poznatky o zmíněných kyselinách

Každá kyselina působí na oceli jinak, a proto by měly být známy některé základy, na které se při jejich volbě musí myslet. Tyto poznatky jsou:

- HCl má při stejné koncentraci rychlejší mořící účinek než H₃PO₄ a H₂SO₄.
- Při použití H₂SO₄ téměř nedochází k rozpouštění vyšších oxidů, a z tohoto důvodu vznikají okujové kaly.

- Při moření v H_2SO_4 dochází k rozpouštění železa v poměru k oxidům 1: 4.
- Všechny zmíněné anorganické kyseliny nejrychleji rozpouštějí wüstit (FeO) a nejpomaleji hematit (Fe_2O_3)
- S největší pravděpodobností rozpouštění okují i kovu způsobují pouze H^+ ionty.
- Přítomnost Fe^{2+} iontů ovlivňuje rychlost a dobu moření

Rychlost moření je zvyšována a doba moření je zkracována, když je moření teplota moření zvyšována, se zvýšením koncentrace kyseliny a se zvýšením rychlosti relativního pohybu iontů.

2.1.4 Negativní vlastnosti mořícího procesu

Při moření dochází ke vzniku vodíkové křehkosti, hlavně při moření H_2SO_4 . Je to proces, při kterém vodík difunduje do kovu a zhoršuje jeho mechanické vlastnosti. Vodíkové křehnutí narůstá s dobou a koncentrací použité kyseliny. Další negativní aspekt moření je jeho ekologičnost vůči životnímu prostředí. Moření je zdrojem plyných škodlivin ve formě aerosolů z funkčních lázní, kapalných škodlivin ve formě odpadních a polotekutých nebo tuhých odpadů. Kapalně škodliviny jsou vylučovány ve formě odpadních vod z opotřebených funkčních lázní a z oplachování materiálu během technologického pochodu. Polotekuté odpady tvoří jednak nerozpouštěné okuje a zbytky nečistot z povrchu mořené oceli, jednak kaly vznikající při zneškodňování odpadních vod. [2, 6]

2.1.5 Ekonomické a ekologické aspekty moření

Tak jako u každé předupravovací operace je nutno hledět na ekonomické a ekologické aspekty moření hlavně v dnešní době, kdy chce každý výrobce mít co nejefektivnější a nejvíce ziskovou firmu na trhu. Ekologické aspekty jsou v dnešní době už kvůli globálnímu oteplování nebo kvůli mezinárodním normám brány vážněji, než bylo v minulém století. Postupně zvyšující nároky na ekologii komplikují výrobu a mění zaběhlé postupy. [2, 7]

Ekonomické aspekty

V současné době již nestačí při řízení technologie moření a likvidace mořících odpadů pracovat způsoby, které neodpovídají úrovni světové techniky. Při provádění rekonstrukcí a modernizací racionalizačního charakteru nebo při výstavě nových mořících oceli, regenerací neutralizací odpadních mořících lázní je nutno plně respektovat dosaženou úroveň mořírny. Existují tři druhy výrobních celků neboli mořírny: mořírna s neutralizací, částečnou nebo úplnou regenerací mořící kyseliny má být ideálně provozem s optimálními ekologickými podmínkami. K dosažení těchto podmínek je nutno respektovat: lokální podmínky realizace, jako je umístění areálu závodu, možnost skladování odpadů atd. minimální investiční a provozní náklady a jim odpovídající stupeň mechanizace a automatizace a vyhovující způsob řízení organizace práce v souladu s použitím progresivní technologie. Najít vzájemně vyrovnané vztahy mezi uvedenými relacemi je značně obtížné, což je následně dokázáno na příkladech. Při neutralizační likvidaci odpadů mořících odpadů je žádoucí produkovat co nejmenší množství vápenato-železitých kalů, z důvodu jejich obtížného skladování. Je tedy nutno produkovat minimálně nutná množství opotřebených mořících lázní i oplachovacích vod. Oplachovací vody lze používat k přípravě mořících, a tak je vyloučit z neutralizačního pochodu. Neutralizační stanice likviduje pak jen potřebné lázně vyhraněnou technologií a je investičně jednodušší. Jiný příklad je řešením mořící technologie. Objem opotřebených mořících lázní závisí na zokujení moření oceli, na koncentračním spádu mořící kyseliny

rozpuštěného železa, na kinetice moření v souvislosti s teplotou mořicí lázně a rychlosti výměny iontů v povrchové vrstvě mořicí lázně na oceli. Podle zvoleného objemu mořicí lázně v časové jednotce pak určíme nutné velikosti zásobníků, mořících van, potrubí čerpadel, což má jiný přímý vliv na nároky na investice. Odpar vody z hladiny mořících roztoků s obsahem H_2SO_4 vyžaduje, v závislosti na teplotě mořících lázní, nákladné odsávací zařízení, a tím vyšší investiční náklady. Naproti tomu lze snadno používat k doplňování ztráty mořících roztoků odparem, pro udržení optimální koncentrace složek mořících lázně, zředěné oplachovací vody a zjednodušit, popřípadě zrušit jejich neutralizační likvidaci, což znamená úsporu investic.

Ekologické aspekty

Škodlivé látky unikající z prostoru moření a povrchových úprav kovů znečišťují ovzduší, což ohrožuje zdraví obyvatel, žijících nebo zdržujících se v okolí objektu. Vedlejší účinky exhalací plynů jsou i negativní vliv na přírodu, korozivní ohrožení materiálů staveb a budov, zhoršení kvality dešťových vod apod. Míru exhalací vypuštěných do ovzduší je třeba snížit na přijatelnou mez, určenou hodnotami NPK (nejvyšší přístupná koncentrace) škodlivin. Jejich koncentrační vyjádření je obdobné jako u NPK škodlivin v ovzduší pracovního prostředí. V tabulce je uveden přehled platných hodnot, viz tab.2.

Tab. 2- Hodnoty NPK nejzávadnějších škodlivin v ovzduší [2]
(Směrnice č. 34. Hygienické předpisy sv. 30/67)

Škodlivina	NPK max. [$mg \cdot m^{-3}$]	NPK prům [$mg \cdot m^{-3}$]
oxidy dusíku	0,3	0,1
chlor	0,1	0,03
kyselina sírová	0,0,1	
kyselina dusičná	0,01	
kyselina chlorovodíková	0,01	

Opatření proti znečištění ovzduší je stanovena podrobně zákonem č. 35/67 Sb., který určuje též poplatky za vypouštění emisí SO_2 a dalších škodlivin. Zákon stanoví hranice, míry exhalací, jejichž překročení je spojeno s uvedenou povinností placení poplatků. Hodnoty pro škodliviny jsou uvedeny v tab.3.

Tab. 3- Hodnoty maximálních emisí škodlivin [2]

Škodlivina	Maximální emise [kg·h ⁻¹]
prach (max. 20 % Si)	5,0
oxid uhelnatý	60,0
oxid dusíku	3,0
chlor	1,0
sirovodík	0,08
fluor	0,3
saze	1,5
kyselina sírová	0,1
kyselina dusičná	0,1
kyselina chlorovodíková (vyjádřeno v H iontech)	0,1

Zároveň je kladen důraz na odpadní látky, které za žádnou cenu nesmí být vypuštěny nebo skladovány bez konečné úpravy. Při ekologické likvidaci odpadů je potřeba brát v potaz tři hlavní zásady:

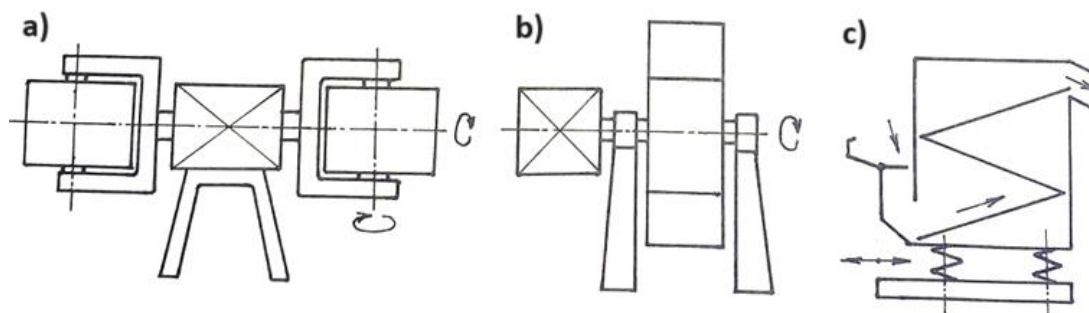
- Předcházení vzniku odpadů a snižovat jejich množství
- Maximální využití cenné složky nezbytně vzniklých odpadů jako zdroje druhotných surovin
- Likvidace nevyužitelných odpadů

2.1.6 Možnosti náhrady moření jinými technologiemi

Odstraňování rzi a okují není nutno dělat pouze mořením, ale existují i jiné způsoby, jak odstranit nežádoucí povrchové vady. Mezi způsoby odstranění korozních produktů patří proces omílání, otryskání a oklepávání. Těmito procesy je prakticky dosahováno stejných výsledků jako u moření, akorát fungují na jiných principech. [8, 9, 10, 11]

Omílání

Je to mechanický působ úpravy povrchu spočívající v úběru materiálu a jeho vyhlazování účinkem vzájemného působení omílaných výrobků a omílacích prostředků. Tato technologie je využívána pro úpravu menších dílců o velkých sériích. Omílání je používáno pro vyhlazování povrchu jako brusná a leštící operace. K odstraňování ostřin nebo okují, zároveň dochází k povrchovému zpevnění. Podle druhu omílací operace jsou voleny omílací a chemické prostředky. Pro hrubování jsou obecně používány omílací prostředky s vyšší tvrdostí a hrubší zrnitostí. Existují dva druhy omílacích prostředků, a to jsou přírodní a umělé. Tyto prostředky se liší výrazně v životnosti, kdy životnost přírodních omílacích prostředků je nižší. Při volbě umělých omílacích prostředků je naopak výhodou, že velikosti tělísek jsou normalizované, a tudíž je možno je volit podle charakteru výrobku. Omílání je rozdělováno podle stroje na rotační, vibrační a odstředivé, viz obr.6.

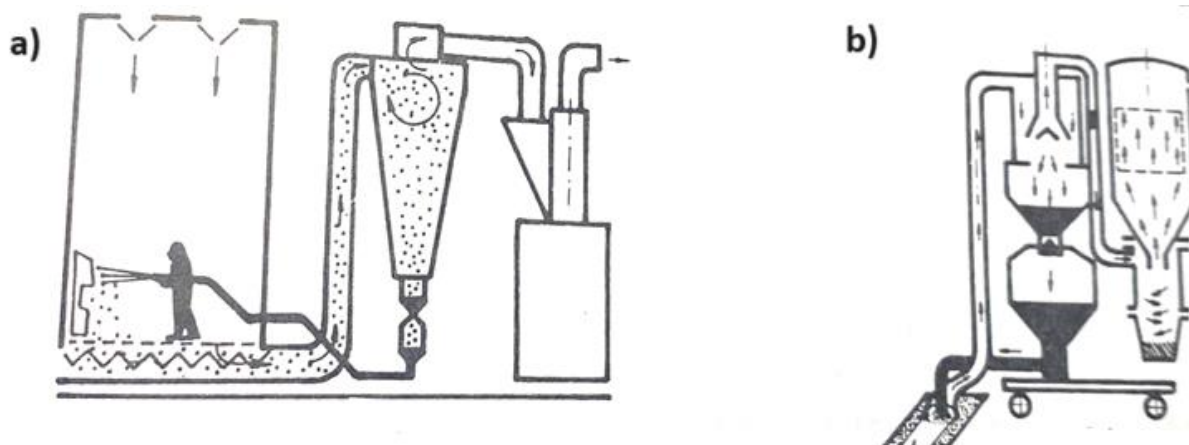


Obr. 6- Schématické zobrazení způsobů omílání [10]

a) odstředivé, b) rotační, c) vibrační

Otryskávání

Účelem je čištění od korozních produktů, písku, grafitu apod. Při otryskávání jsou na předmět vrhány volná zrna různých materiálů, kterým je dodávána kinetická energie stlačeným vzduchem, tlakovou vodou, metacím kolem nebo kombinací tlaku, vzduch a vody. Ostrá tvrdá zrna působí podle úhlu dopadu a vysekávají z povrchu částice kovu, přičemž zbaví předmět nečistot, rzi, okují. Výsledný povrch disponuje podle velikosti a druhu otryskávaného materiálu drsnost. Při dopadu tupých a tuhých zrn nedochází k úběru materiálu, ale povrch se otupováním očistí a zpevní. Nevýhodou metody otryskávání je, že na povrchu vznikají malé důlky. Nejpoužívanějšími materiály pro otryskávání jsou mletý korund, ocelová drť nebo kuličky a sekaný drát. Je to neúčinnější mechanický způsob odstranění rzi a okují z povrchu hutních výrobků ale i rozměrných velkoplošných konstrukcí. Na obr.7 je schématicky zobrazeno stabilní pracoviště a mobilní jednotka pro pneumatické otryskávání.



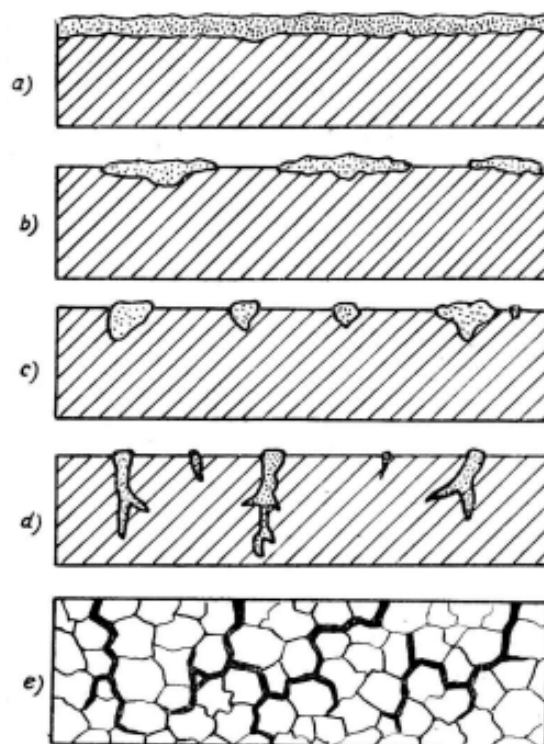
Obr. 7-Schéma pracoviště pneumatického otryskávání (a) a mobilní otryskávací jednotky (b) [10]

Oklepávání

Je používáno k odstraňování pevně lpících okují a silných vrstev korozních produktů na rozměrných předmětech. K tomuto účelu jsou používány většinou pneumaticky poháněná zařízení, která pohybují ocelovými dráty, kladívky a trny. Oklepáváním lze čistit pouze masivní předměty, u kterých nemůže nastat deformace.

2.2 Vlivy moření na korozi a na povrchové vlastnosti oceli

Mořením je třeba odstranit z povrchu hutního výrobku nejen oxidické vrstvy, ale i rez, která vznikla následkem nevhodného, popřípadě dlouhodobého skladování, kdy povrch nebyl chráněn prostředky dočasné nebo trvalé protikorozi ochrany. Korozní produkty neboli rez a okuje, jsou vytvářeny na ocelovém povrchu druhotně po moření, a to vlivem buď nedostatečné neutralizace a oplachování ocelového povrchu, nebo nedostatečnou protikorozi ochranou kovově čistého mořeného povrchu ocelového výrobku před dalším zpracováním ve strojírenském závodě. V obou případech, zejména je-li korozní napadení silné, dochází k degradaci povrchu, které může mít i trvalé následky jako jsou různě velké prohlubně, které zůstávají na povrchu kovu. Nejčastější vnější tvary korozního napadení jsou zobrazeny na obr.8. Na obr.8 jsou zobrazeny různé druhy koroze. [12]

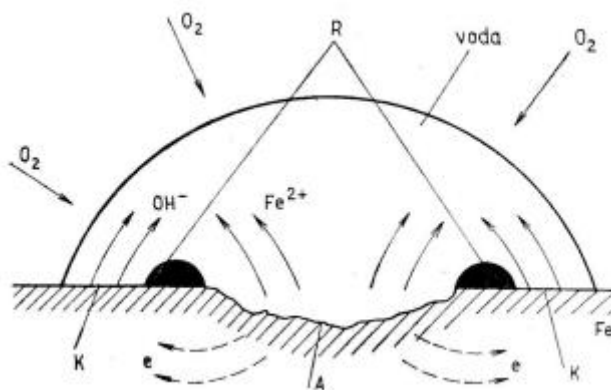


Obr. 8- Různé druhy koroze [12]

a) koroze celková, b) koroze skvrnitá, c) koroze důlková, d) bodová e) koroze mezikrystalová

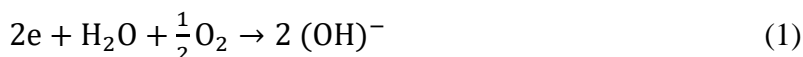
V případě a) je nutno povrch znovu mořit nebo aplikovat některý z procesů odrezování, aby bylo možno hutní obrobek dále zpracovat. Pochod vzniku koroze lze zařadit vzhledem k mechanismu a kinetice korozního děje především do skupiny atmosférické koroze. Tento druh je jeden z nejrozšířenějších druhů koroze vůbec. Je odhadováno, že v současné době je více než 60 % veškerých ztrát kovu lze přičíst na úkor působení atmosférické koroze. V klasifikaci je atmosférická koroze zařazena mezi elektrochemické děje. Od ostatních případů koroze je specifická tím, že probíhá v tenké vrstvě. Tento zásadní rozdíl je projevován nejen v kinetice dějů, ale též v jejich rozdílném mechanismu. Sama atmosférická koroze je velmi složitý děj, jehož průběh závisí na řadě faktorů. Její podmínkou je vznik tenké vrstvičky nebo kapiček kondenzátu elektrolytu na povrchu kovu. Toho lze dosáhnout, je-li relativní vlhkost nad kritickou hodnotou. Velikost této hodnoty je snižována znečištěním par vody jednak plynnými nebo tuhými látkami (CO_2 , SO_2 , oxidy dusíku, prach, soli atd.), a dále vlastností

korodujícího povrchu (zvětšení nerovností, počtu mikropórů). S uvedenými podmínkami roste i agresivita vrstvy elektrolytu. Základním pochodem vedoucím ke korozi kovu je dílčí anodická reakce. U železa probíhá vznik koroze podle principu, který je uveden na obr.9. [13]



Obr. 9- Schéma elektrochemické koroze ve vodní kapce, které je charakterizované průtokem elektrického proudu na vzdálenost větší, než je vzdálenost meziatomová [13]

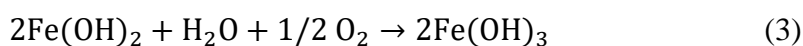
Vzdušný kyslík protíná tenkou vrstvičkou elektrolytu ke kovu. Tím je zajištěna velmi intenzivní depolarizace katodových míst (je dána možnost vzniku FeO a Fe₂O₃, aniž dochází k pasivaci). Na anodě (na schématu je uprostřed kapky) dochází k uvolňování iontů Fe²⁺, tedy ke koroznímu ději. Uvolněné elektrony putují ke katodickým místům, kde probíhá katodový děj:



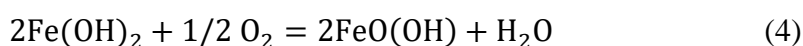
Sama rez, tvořící prstence kolem anodických míst, vzniká reakcí:



a dále oxidací:



Nebo:



S menší tloušťkou vrstvy elektrolytu (tzn. při přihlížení k reálným podmínkám atmosférické koroze) značně vzrůstá vliv anodické reakce, jež nastává kineticky řízeným dějem. Je dokázáno, že čistě elektrochemický mechanismus v problematice atmosférické koroze umožňuje řešit pouze otázku jejího okamžitého mechanismu, ale nikoli kinetiky z dlouhodobého hlediska. Je proto třeba věnovat velkou pozornost vlivu chemických a fyzikálních činitelů, jež vesměs souvisí s vlastnostmi vznikajících tuhých korozních zplodin. Kinetiku atmosférické koroze vysvětluje řada autorů na základě sledování elektrochemických dějů, probíhajících pod tenkými vrstvami elektrolytů. Kineticky řídicím dějem je postup kyslíku těmito vrstvami. [2]

2.3 Difúze při moření

Difúze je proces, který je řazen mezi přenosové jevy, při nichž jsou částice hmoty nebo vakance pohybovány vzhledem k sousedním částicím. Je řazena mezi jediný mechanismus přenosu atomů v tuhých kovech a slitinách. Difúze atomů v tuhém stavu probíhá pouze za zvýšené teploty, tedy je-li dostatečně velká amplituda tepelných kmitů atomů. Při difúzi dochází

k velkému počtu přenosových jevů. Mezi tyto jevy jsou řazeny přenosy nejen různých částic, ale i defektů v důsledku různých hybných sil, kterými jsou gradienty vhodně volených potenciálů. Přenos atomů z čistých kovů je označován jako samo difúze a lze jej definovat pouze pomocí radioaktivních izotopů. Význam difúze v praxi spočívá v tom, že difúze je řídicím dějem při všech fázových přeměnách s tepelně aktivovaným růstem, a při vzniku difúzních povrchových vrstev při chemicko-tepleném zpracování a povrchových úpravách. V poslední řadě je významná při vytváření kovových spojení svařováním, pájením a plátováním, a také vzhledem k dlouhodobé strukturní stabilitě za zvýšených teplot, především při slinování kovových prášků a pro časově závislou deformaci (tečení materiálu). Přenos částic určitého druhu i je dán rychlostí \vec{v}_i , viz (5), dále lze vypočítat difúzní tok přenášených částic, viz rovnice (6) [14, 15]

$$\vec{v}_i = B_i \cdot \vec{F} = -B_i \cdot \vec{\nabla}v, \quad (5)$$

kde B_i je mobilita, \vec{F} je hybná síla a $\vec{\nabla}v$ je gradient potenciálu.

$$\vec{J}_i = c_i \cdot \vec{v}_i = -B_i \cdot c_i \cdot \vec{\nabla}v, \quad (6)$$

kde B_i je mobilita, \vec{F} je hybná síla, $\vec{\nabla}v$ je gradient potenciálu, \vec{J}_i je difúzní tok přenášených částic a c_i je objemová koncentrace.

Vztahy (5) a (6) popisují i složitější přenosové jevy. Díky nim je možno vysvětlit jako obrácenou difúzi, jejímž důsledkem je zvětšení koncentračních rozdílů. Na rozdíl od Fickových zákonů, které jsou platné jenom ve zvláštních případech difúze.

I. Fickův zákon

I. Fickův zákon platí pro stacionární difúzi, při koncentraci difundujícího prvku i v daném místě nezávisí na čase, je popsán vtahem (7)

$$J_i = -D \cdot \nabla c_i, \quad (7)$$

kde ∇c_i je gradient objemové koncentrace, J_i je difúzní tok přenášených částic a D je difúzní součinitel.

II. Fickův zákon

II. Fickův zákon platí pro nestacionární difúze, při níž je koncentrace daného prvku funkcí polohy i a času t . Vztah pro II. Fickův zákon se liší podle toho, zda je difúzní prostředí izotropní nebo anizotropní, viz vztahy (8) a (9), kde vztah (8) platí pro izotropní prostředí a pro vztah (9) Vztah (9) platí pro anizotropní prostředí.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 \quad (8)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D \cdot \nabla c) \quad (9)$$

Pro obvyklé používání je sledování omezeno do jednorozměrného difúzního toku a je předpokládáno izotropní prostředí a nezávislost D na koncentraci, viz vztah (10).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10)$$

2.4 Mechanické zkoušky pro určení houževnatosti materiálu

Mechanické zkoušky materiálů jsou důležitou součástí procesu výroby. Bez nich by totiž nebylo možno určit mechanické vlastnosti materiálu jako je: mez pevnosti, mez kluzu, tvrdost materiálu houževnatost apod., a tím pádem i jejich vhodnou aplikaci do průmyslového provozu.

2.4.1 Definice houževnatosti materiálu

Houževnatost je vlastnost materiálu, která vyjadřuje odpor materiálu vůči vzniku a následnému rozšíření trhliny. Ovšem z praktického hlediska lze houževnatost definovat jako schopnost materiálu absorbovat energii před jeho porušením neboli dosažení mezního stavu. Mezní stavy materiálu jsou rozděleny na křehký a houževnatý lom. Z těchto dvou lomů je vždy snaha neupřednostňovat materiál, jehož lom je křehký, protože je v praxi velmi nebezpečný vůči jeho rychlému šíření materiálem. Houževnatý lom je lom, ve kterém jsou trhliny šířeny pomalu a tím pádem je označován za lom bezpečný. Rychlé šíření lomu je zapříčiněno nepohyblivostí dislokací v materiálu, naopak u houževnatého materiálu mají dislokace možnost pohybu, a proto nedochází k okamžitému znehodnocení materiálu.

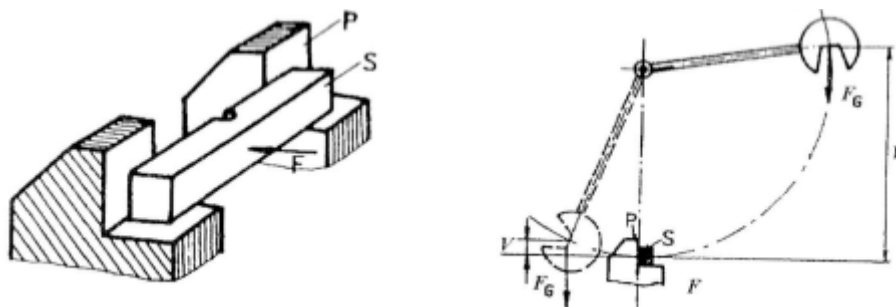
2.4.2 Druhy zkoušení houževnatosti materiálu

Houževnatost je zkoušena u materiálu z důvodu, aby bylo určeno, pro jakou aplikaci je materiál vhodný. Jak už bylo zmíněno, tak je snaha obejít aplikaci křehkých materiálů u součástí, které jsou dynamicky zatěžovány. K zjištění vlastností materiálů slouží: zkouška vrubové houževnatosti, zkouška rázem v ohybu, zkouška padajícím závažím, zkouška rázem v ohybu velkých těles a zkouška rázem v ohybu velkých těles původní tloušťky. Zkouška náchylnosti materiálů vůči křehkému porušení je prováděna na zkušebních tělesech s defektem, a to při dynamickém zatěžování. Těleso je nejprve ohřáto na zvolenou teplotu a potom je provedena zkouška. Při zkoušce je zjišťována velikost nárazové práce nutné k porušení zkušební tělesa, případně je hodnocen charakter lomu. Je-li měření provedeno v dostatečně širokém intervalu teplot, pak na základě teplotní závislosti nárazové práce je zjištěn přechod od jednoho mechanismu porušení ke druhému. Tento jev je nazýván přechodové nebo také transitní lomové chování. [16]

Zkouška rázem v ohybu

V praxi nejrozšířenější zkouškou hodnocení odolnosti materiálu proti křehkému lomu je zkouška rázem v ohybu, viz obr.10. Při zkoušce je jednostranně vrubovaná tyč ležící na oporách přeražena nárazem kyvadlového kladiva. Práce spotřebovaná na přeražení zkušební tyče je dána rozdílem potenciálních energií, viz (11)

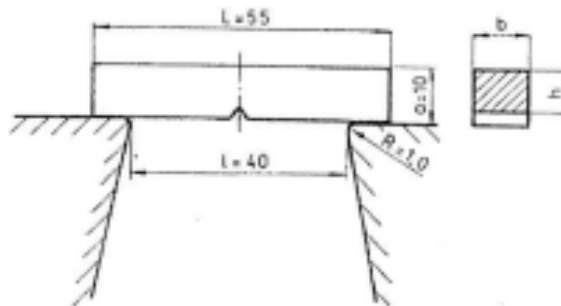
$$W_p = F_G \cdot V \text{ a } W_K = F_G \cdot v, \quad (11)$$



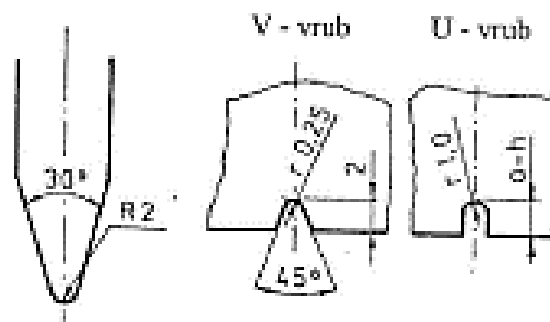
Obr. 10-Princip měření nárazové práce na kyvadlovém kladivu [16]

kde F_G je tíha závaží beranu, V je počáteční výška kladiva a v je koncová výška kladiva.

Uspořádání zkoušky, tvar vrubů a rozměry zkušební tyče jsou normalizovány, viz obr.11. Základní údaje, geometrie zatěžování a rozměry zkušebních těles, pro zkoušky kovových materiálů jsou uvedeny na obr.12. Podle normy ČSN EN ISO 148-1 je výška zkušebního tělesa $b=10$ mm, pouze u těles s V-vrubem jsou přípustné menší hodnoty tloušťek 5 a 7 mm; hloubka U-vrubu je $(a-h)=5$ mm. Pro hodnocení oceli podle normy doporučuje používat tělesa $10 \times 10 \times 55$ mm s V-vrubem. Zkušební zařízení a zkoušky jsou označovány jako Charpyho kladivo a Charpyho zkušební tělesa. Při zkoušce je zjišťovaná nárazová práce K [J] přepočítávána na vrubovou houževnatost KC .



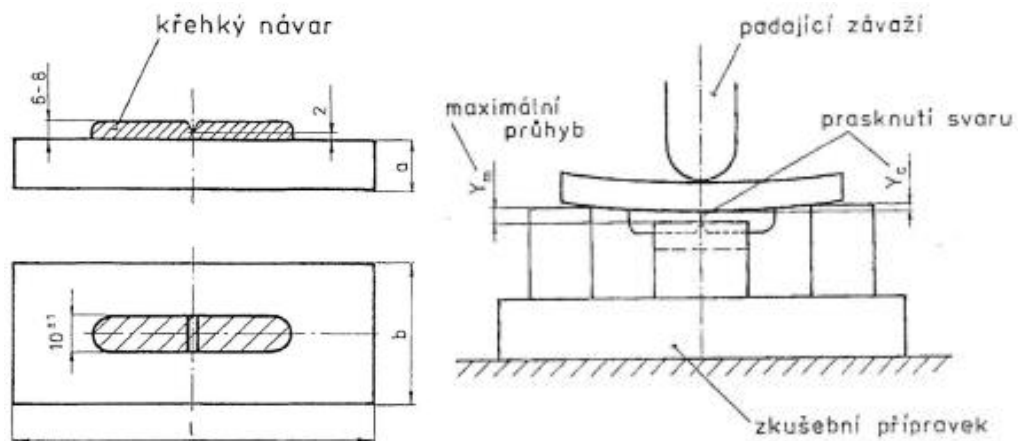
Obr. 11- Zkouška rázem v ohybu – uspořádání zkoušky [16]



Obr. 12- Zkouška rázem v ohybu – rozměry tělesa a tvary vrubu [16]

Zkouška padajícím závažím

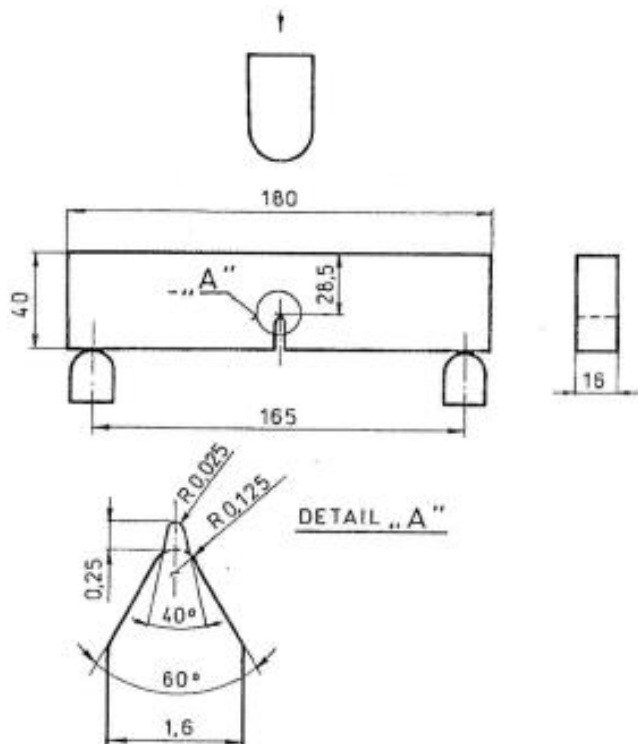
Cílem zkoušky vyvinuté Pellinim a Puzakem je stanovení limitní teploty, při níž nedojde k šíření lomu do základního materiálu z malého uměle vyvolaného defektu, a to za podmínek dynamického namáhání napětím blízkým hodnotě meze kluzu. Zkouška je označována zkratkou DWT (drop weight test) a zkratka NDT v indexu teploty znamená (nil ductility temperature). Zkouška je určena pro polotovary a výrobky z konstrukčních ocelí, pokud mají tloušťku 16 mm a větší a mez kluzu menší než 1000 MPa. Ke zkoušce je používáno zkušební těleso s návarem. V návareu je vybroušený ostrý vrub, který slouží jako iniciátor trhliny, viz obr.13. Takto připravená tělesa jsou umístěna na přípravek, umožňující omezený průhyb tělesa a jsou namáhána na padostroji tříbodovým ohybem, viz obr.14. Ohyb je vyvolán nárazem padajícího závaží padostroje. Při určování t_{NDT} je na padostroji přerážena série zkušebních těles za různých teplot a je hodnocena, zda křehká trhlina vzniklá ve vrubu návareu pronikla do základního materiálu.



Obr. 13-Tvar zkušebního tělesa pro určení teploty t_{NDT} [16] Obr. 14- Zkouška padajícím závažím [16]

Zkouška rázem ohybu velkých těles

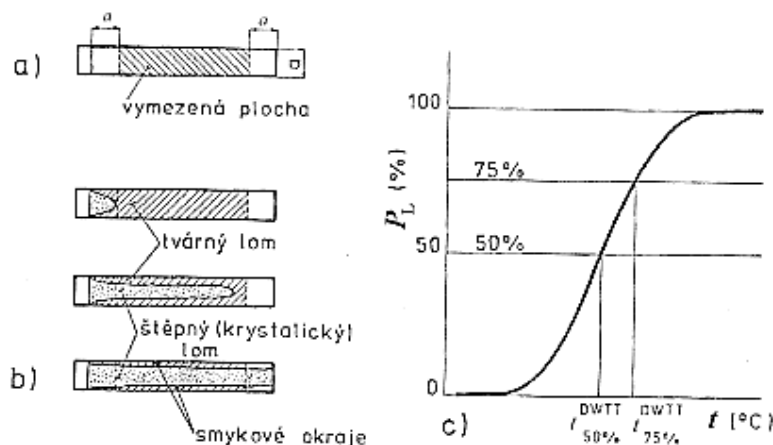
Cílem zkoušky je určit velikost energie spojená s lomovým procesem za mezních podmínek namáhání. Ke zkoušce jsou používána zkušební tělesa upravená tak, aby iniciace trhliny nastala v počáteční fázi zatěžování a aby energie potřebná k iniciaci lomu byla zanedbatelná. Zajištěná nárazová práce představuje energii potřebnou pro šíření trhliny. Zkouška je někdy označována DT-zkouška (dynamic tear). Podle normy jsou ke zkouškám používány dva typy zkušebních těles o tloušťce 16 a 25 mm. Rozměry zkušebního tělesa o tloušťce 16 mm jsou na obr.15.



Obr. 15- Zkušební těleso pro zkoušku rázem v ohybu velkých těles [16]

Zkouška rázem v ohybu velkých těles

Cílem zkoušky je hodnocení odolnosti proti šíření lomu za podmínek rázového namáhání. Při hodnocení je charakterizován vzhled lomové plochy. Zkouška je určena pro hodnocení ocelových plechů na výrobu tlakových potrubí. Pro označení zkoušky v literatuře je používána zkratka DWTT (drop weight tear test). Zkoušky jsou prováděny na padostrojích příp. kyvadlových kladivech, při nárazové rychlosti nejméně $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a energii závaží příp. kyvadla dostatečnou k úplnému zlomení tělesa. Při zkoušce je vyhodnocován pouze vzhled lomové plochy, viz obr.16, a podíl tvárného lomu na lomové ploše P_L . Vynesím podílu tvárného lomu P_L v závislosti na teplotě zkoušky je získána opět tranzitní křivka, z ní jsou určeny tranzitní teploty odpovídající určitému podílu P_L .



Obr. 16-Zkouška rázem ohybu velkých těles původní tloušťky-

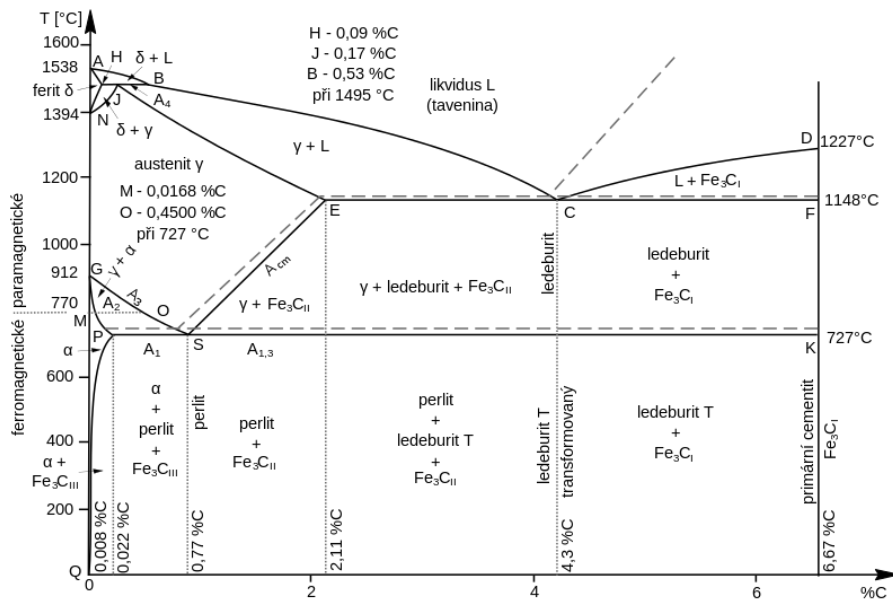
a) vymezení lomové plochy, b) změna vzhledu lomu s teplotou, c) určení tranzitní teploty [16]

2.5 Tepelné zpracování ocelí

Tepelné zpracování ocelí je významnou součástí výroby ocelových polotovarů a výrobků. Pokud není použito tepelné zpracování, tak materiál nedosáhne svého plného potenciálu v podobě zvýšení mechanických vlastností, což v krajních případech může vyústit v újmu na lidském životě. [17]

2.5.1 Žihání

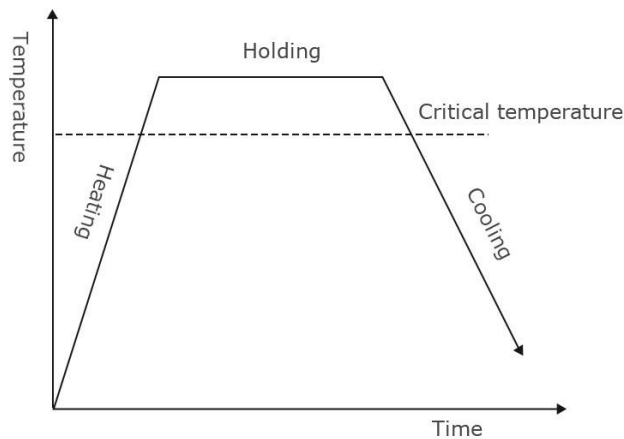
Žiháním je nazýván postup tepelného zpracování, při kterém je materiál ohříván na určitou teplotu a po výdrži na teplotě je následováno pomalým ochlazováním. Cílem žihání je dosažení stabilní struktury. Žihání je prováděno z důvodu: odstranění nerovnoměrné struktury a její zjemnění, vyrovnaní rozdílů v chemickém složení, dosažení nízké tvrdosti, snížení vnitřního napětí a zotavení deformovaných zrn. Základním diagramem pro stanovení teploty ohřevu oceli je rovnovážný diagram Fe-Fe₃C. Tento diagram platí pro uhlíkové oceli, u legovaných ocelí je posunuta teplota A_{c1} , A_{c3} , A_{cm} a poloha eutektoidního bodu S. Rovnovážný diagram Fe-C platí pro velmi pomalý ohřev a ochlazování. Pro každou operaci žihání je používáno jiné ochlazování, aby bylo docíleno požadovaných vlastností, viz obr.17. [17]



Obr. 17-Rovnovážný metastabilní diagram Fe-Fe₃C [18]

Základní žihání

Základní žihání je operace, při kterém jde především o zlepšení obrobiteľnosti a tváriteľnosti dané oceli, snížit tvrdost a vnitřní pnutí. Při základním žihání je materiál ohříván 30 až 50 °C nad Ac₃, resp. Ac_m, následuje výdrž na této teplotě a pomalé ochlazování v peci, viz obr.18. Pro základní žihání je nejčastěji používány vozové eventuelně pokloповé pece.



Obr. 18- Základní žihání [19]

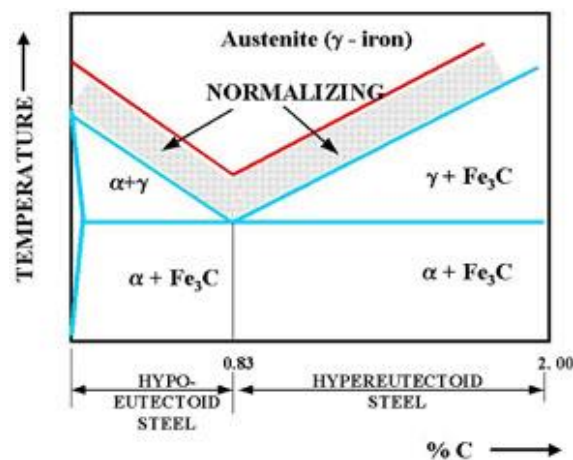
Homogenizační žihání

Homogenizační neboli difuzní žihání je operace, při které je materiál ohříván na teplotu značně vyšší, než je poloha bodů Ac₃, resp. Ac_m, tedy mezi teplotami 1000 až 1200 °C, dostatečně dlouhá výdrž na této teplotě a pomalé ochlazování z této teploty dle tvaru odlitků. Účelem homogenizačního žihání je vyrovnat se co nejvíce nestejnóměrnosti chemického složení ocelí

difúzí. Nestejnorodost chemického složení vzniká již při chladnutí odlité oceli mezi likvidem a solidem. Velmi výhodné je spojení homogenizačního žíhání s ohřevem ke tváření, kdy je prodloužena prodleva válcovací nebo kovací teplotě. Homogenizační žíhání je nejvíce používáno u velkých odlitků nebo výkovků z legovaných ocelí.

Normalizační žíhání

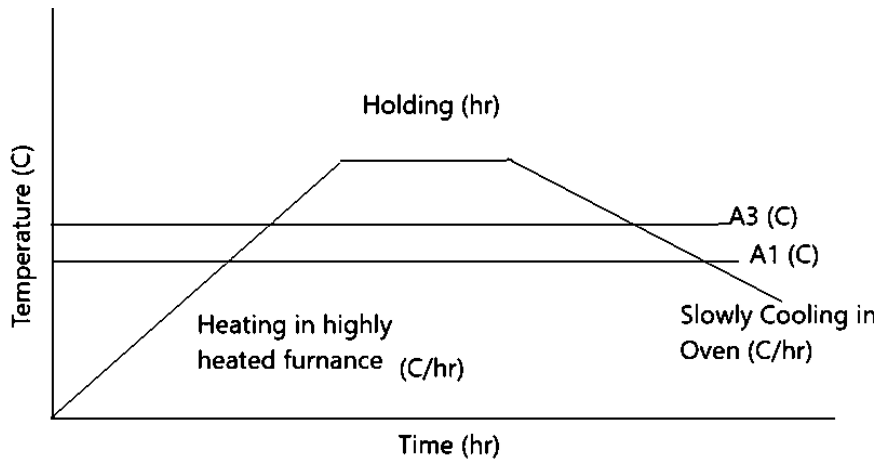
Normalizační žíhání je operace, při které jde především o odstranění jemnozrnné struktury tvořené směsí feritu a perlitu. Při normalizačním žíhání je materiál co nejrychleji ohříván na teplotu 30 až 50 °C nad A_{c3} , resp. A_{cm} , viz obr.19, následuje krátké vyrovnaní v celém průřezu materiálu a následuje další ochlazování obvykle na klidném vzduchu. Nejčastější použití normalizačního žíhání je u odlitků a výkovků, menších svařenců a u výlisků za studena.



Obr. 19- Normalizační žíhání [20]

Žíhání pro zhrubnutí zrna

Žíhání pro zhrubnutí zrna je proces, při kterém dochází ke zvětšení austenitického zrna. Při žíhání pro zhrubnutí zrna dochází k autenzikaci na teplotách výrazně vyšších než A_{c3} a dochází k dalšímu ochlazování obvykle v peci, viz obr.20. Nejčastější použití žíhání pro zhrubnutí zrna je ve zvláštních případech, jako u ocelových plechů pro elektrotechniku, u oceli k cementování a podobně. U transformátorových nebo dynamových plechů je používáno ke zvětšení zrna, což má příznivé účinky na ztráty magnetickou hysterií.



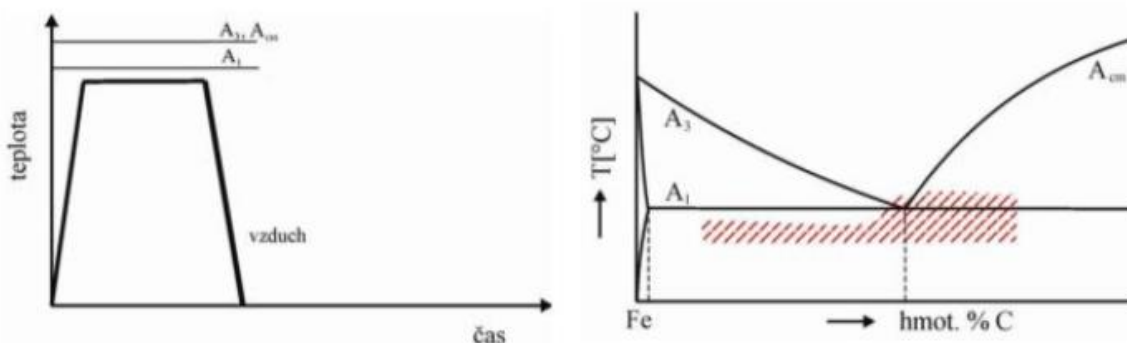
Obr. 20- Žihání pro zhrubnutí zrna [21]

Rozpouštěcí žihání

Rozpouštěcí neboli autentizační žihání je proces, při kterém je dosaženo homogenizace ocelí a odstraňování vlivů předchozího zpracování. Při rozpouštěcím žihání dochází k ohřevu na dostatečnou teplotu, následně je součástí udržování při této teplotě dostatečně dlouho, aby došlo k rozpouštění fází uložených v základní hmotě, a následně dalším ochlazování vhodnou rychlostí, aby bylo zabráněno jejich vyloučení. Nejčastější použití rozpouštěcího žihání je prováděno u austenitických ocelí s vysokým obsahem manganu, niklu a chromu.

Žihání naměkko

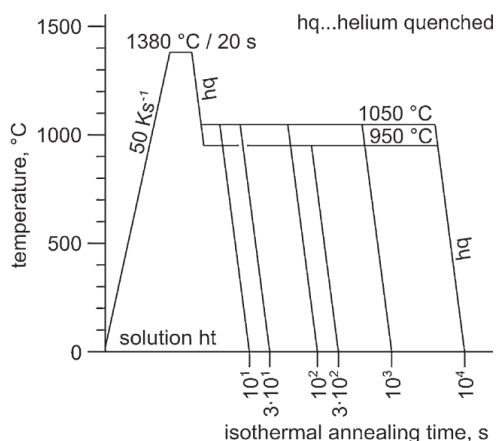
Žihání naměkko je proces, při kterém dochází k převedení laminárního perlitu na globulární. Při tomto procesu dochází u ocelí s obsahem nad 0,4 %, u eutektoidních a nadeutektoidních ocelí ke snížení tvrdosti a z toho vyplývá, že dochází ke zlepšení obrobitelnosti za studena. Při tomto procesu je také snahou dosáhnout větší homogenizace struktury pro vhodné následující kalení. Při žihání naměkko dochází k ohřevu na teplotu těsně pod dolní mez rozhraní přeměny, nebo na teplotu uvnitř rozmezí, následně je součástí udržována při této teplotě, popřípadě kolísá kolem jmenovité teploty, a následně je součástí ochlazována v peci nebo ochranném obalu. Nejjednodušší žihání naměkko je prováděno u ocelí s obsahem uhlíku do 0,8 % a ocelí níže legovaných, a to ohřevem těsně pod A_{c1} s několikahodinovou výdrží na této teplotě, viz obr.21.



Obr. 21- Žihání naměkko [22]

Izotermické žíhání

Izotermické žíhání je proces, při kterém je dosahováno zlepšení obrobitelnosti součástí. Zároveň je používáno u některých ocelí jako náhrada jiných druhů žíhání jako jsou např. základní žíhání a žíhání naměkko. Izotermické žíhání je složeno z autenizace a zrychleného ochlazování pod teplotu perlitické přeměny. Následně je součást udržována při této teplotě po dobu potřebnou k izotermické přeměně austenitu a popř. ke sferoidizaci vzniklého perlitického cementitu a dalšího libovolného ochlazování. Probíhání procesu žíhání je zobrazeno na obrázku, viz obr.22.



Obr. 22-Izotermické žíhání použité pro současné výzkumy. [23]

Žíhání ke snížení vnitřního pnutí

Žíhání ke snížení vnitřního pnutí je proces, při kterém je dosahováno snížení vnitřního pnutí vzniklých při předchozích operacích jako je: tuhnutí materiálu, tepelné zpracování, mechanické opracování nebo svařování, bez záměrné změny struktury a bez podstatných změn původních vlastností oceli. Při žíhání k odstranění vnitřního pnutí dochází k ohřevu na dostatečnou teplotu na teplotu pod A_{c1} , a následné výdrži na této teplotě. Po výdrži následuje ochlazování do teploty 200 až 250 °C. Při žíhání ke snížení vnitřního pnutí u zušlechťených výrobků musí být žíhací teplota nižší než teplota předchozího popouštění, v tomto případě je žíhací teplota volena vyšší těsně pod A_{c1} .

Žíhání rekrytalizační

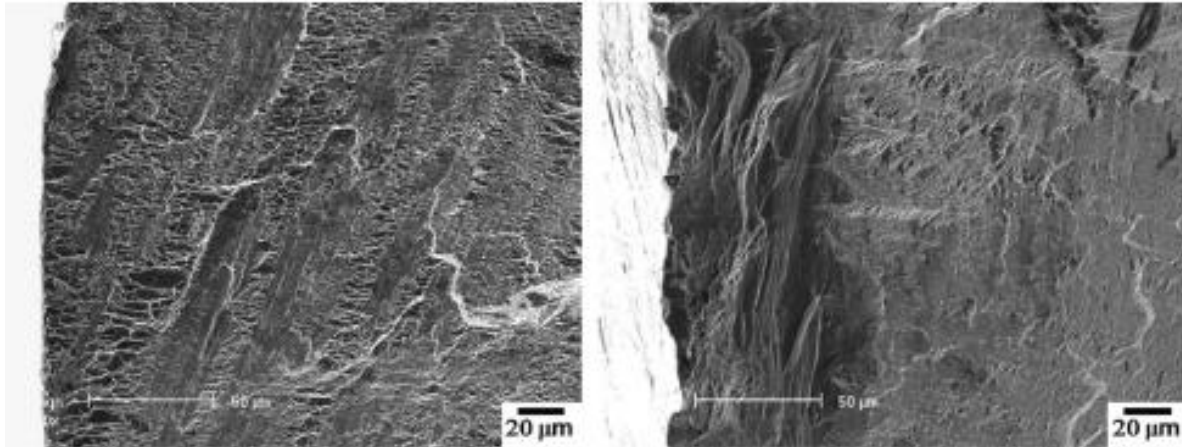
Žíhání rekrytalizační je proces, který slouží k obnově tvárných vlastností oceli po tváření za studena. Při tomto procesu dochází k odstranění protažených zrn a ke zpevnění způsobené tvářením za studena za současného vzniku nových feritických zrn, bez znaků deformace a obnovy schopnosti plastické deformace oceli. Při žíhání s rekrytalizací dochází k ohřevu na teplotu nejméně rekrytalizační, a následně krátké výdrži na této teplotě. Po výdrži následuje rychlé ochlazení. Velikost teploty je závislá na stupni tváření, nesmí však překročit teplotu A_{c1} , protože by nastala překrytalizace. Pokud je potřeba zjemnit strukturu po nižším stupni protváření je nutno použít nižší žíhací teploty. Pokud je ovšem součást nerovnoměrně deformována, vzniká nebezpečí místního zhrubnutí zrna, pak je vhodnější použít normalizační žíhání.

Protivločkové žíhání

Protivločkové žíhání je proces, při kterém dochází ke snížení vodíku v oceli v celém objemu a tím je zabráněno vzniku trhlin, které jsou nazývány vločkami. Při protivločkovém žíhání dochází ke dlouhodobé výdrži na teplotě těsně pod A_{c1} , při níž je difúze vodíku dostatečně vysoká, s dalším řízeným ochlazováním. Je prováděno bezprostředně po tváření za tepla nebo odlévání po zchladnutí předmětu na teplotu mezi M_s a A_1 . Vločky nejsou způsobeny pouze tlakem vodíku, jehož rozpustnost je s klesající teplotou snižována. Za vznik vloček mohou také pnutí vzniklá při tváření, ochlazování a fázové přeměně. Kromě toho je během ochlazování měněna také koncentrace a rozložení vodíku v oceli. Výrazné poklesy rozpustnosti vodíku jsou při tuhnutí taveniny a při přeměně fáze γ ve fázi α . Největší nebezpečí vzniku vloček je až při martenzitické přeměně, tj. při teplotách pod M_s . Toto je způsobeno tím, že ve zbylém austenitu je zvyšován obsah vodíku vůči perlitické či bainitické přeměně, jehož rozpustnost je při nižších teplotách velmi malá a k těmto pnutím jsou ještě přidávány fázová pnutí vznikající při martenzitické přeměně.

Stabilizační žíhání

Stabilizační žíhání je proces, který slouží k docílení zlepšení odolnosti proti mezikrystalické korozi. Při stabilizačním žíhání dochází k ohřevu a výdrži na teplotě oblasti maximálního vylučování stabilních karbidů Ti, Nb apod., následně dochází k ochlazení na vzduchu. Úmyslnému vyloučení karbidů v některých austenitických ocelích při vyšších teplotách je zabraňováno jejich vylučování na hranicích zrn během dlouhodobého setrvání na pracovní teplotě. Efekt stabilizačního žíhání na mikrostrukturu je zobrazen na obrázku, viz obr.23.



Obr. 23- Vliv stabilizačního žíhání na citlivost SCC-žíhané slitiny Ti-6Al-4V v 0,6 M roztoku NaCl [24]

Žíhání ke stabilizaci rozměrů

Žíhání ke stabilizaci rozměrů je proces, při kterém dochází k dosažení co největší stability rozměrů, zejména kalibrů a měřidel. Při žíhání ke stabilizaci rozměrů dochází k ohřevu a následné výdrži na teplotě obvykle 120 °C po dobu cca 200 hodin, následuje ochlazení. U ocelí s vyšším obsahem legujících prvků je používána teplota až 160 °C a do doby výdrže 500 hodin. Změnám rozměrů přesných měřidel a změnám magnetických vlastností permanentních magnetů je zabraňováno úmyslným popouštěním martenzitu a snahou o rozpad zbytkového martenzitu. Pro tento způsob zpracování je nejvíce využívána sušící komora s nuceným oběhem olejových lázní.

Žihání k odstranění křehkosti po moření

Žihání k odstranění křehkosti po moření je proces, při kterém dochází k odstranění vodíku, který při moření pronikl do povrchových vrstev oceli a tím i odstranění vodíkové křehkosti po moření. Při žihání k odstranění křehkosti po moření dochází k výdrži na teplotě 200 až 450 °C po dobu 4 až 10 hodin, při níž je zrychlována difúze atomárního vodíku z oceli, následně dochází k ochlazování na vzduchu nebo v peci. Vodík ve stavu zrodu difunduje do výrobku nejen při klasickém moření v kyselinách, ale i při galvanických povrchových úpravách, např. zinkování, chromování atp. Křehkost se nejvíce projevuje u drobných částí jako jsou výrobky nebo polotovary určené k tažení nebo lisování za studena a u součástí zušlechťovaných na vyšší jako jsou naprosto pružiny atp.

Žihací procesy a jejich souvislosti s mořením

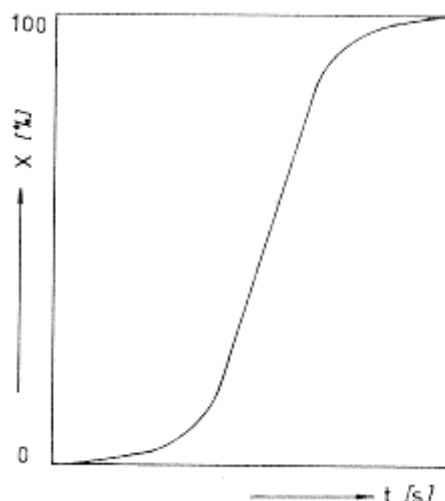
Pozvolný ohřev oceli při žihání a pomalé ochlazování ze žihací teploty podporují vznik a existenci kompaktní, málo pórovité vrstvy okují. Podíl jednotlivých oxidů v této vrstvě závisí především na teplotě žihání. Při žihání naměkko, obvykle při teplotě 650 až 750 °C vzniká dvojnásobná vrstva okují tvořená wüstitem (FeO) a magnetitem (Fe₃O₄). Při normalizačním žihání za teplot 750 až 950 °C bývá struktura rovněž dvojvrstvá, ale s výraznějším podílem wüstitu. Struktura okujové vrstvy po ochlazení oceli na okolní teplotu závisí i v tomto případě na rychlosti ochlazování v rozmezí teplot 700 až 300 °C vzhledem k uvedenému rozpadu wüstitu a vlivu uhlíku na tuto transformaci. Pokud je rychlost ochlazování oceli z teploty 700 °C prokazatelně wüstitovou vrstvou dostatečně vysoká, tak i po ochlazení ve vrstvě wüstitu je pouze Fe_xO. V závislosti na podmínkách ochlazování v povrchových vrstvách okují je možný i výskyt hematitu. [2]

2.6 Rekrystalizace

Rekrystalizace je technickou a technologickou závažnou součástí dějů, které probíhají v kovových materiálech při ohřevu a tváření. Poznání podstaty tohoto jevu je základním předpokladem, pro jeho ovládnutí, aby bylo možno vysvětlit nebo získat stav se žádoucí strukturou i vlastnostmi. [25, 26]

2.6.1 Popis rekrystalizace

Rekrystalizace bývá nejčastěji definována jako nahrazení deformovaných zrn souborem nových zrn bez deformace, oddělených novými hranicemi s velkým úhlem. Průběh rekrystalizace bývá srovnáván s průběhem. Rekrystalizaci zpravidla rozdělujeme na dvě části, nukleaci a růst zrn. S fázovou transformací je podobný i tvar křivky rekrystalizovaného podílu v závislosti na čase, viz obr.24. Tyto křivky zahrnují určitou nukleační dobu následovanou postupně zrychleným růstem transformovaného podílu a jsou zakončeny opět sníženou rychlostí děje ve fázi styku sousedních zrn. Bylo navrženo několik teorií pro vysvětlení těchto křivek na základě nukleace a růstu nových zrn, vesměs vedoucích k rovnici typu, viz (7) [27]



Obr. 24-Přírůstek rekrystalizovaného podílu v závislosti na čase [25]

$$\ln \frac{1}{1-X} = \eta \int_0^t v_x v_y v_z (t - t_a)^3 \dot{N} dt, \quad (7)$$

kde X je rekrystalizovaný podíl za teplotu t, η vyjadřuje vliv tvaru $v_x v_y v_z$ jsou rychlosti ve směru x, y, z; t_n je doba nukleace a \dot{N} je rychlost nukleace. Pro izotropní a konstantní rychlosti růstu nukleace vede integrace rovnice (8) ke známému vztahu podle Avramiho

$$X = 1 - \exp(-Bt^m), \quad (8)$$

kde B je teplotně závislý parametr zahrnující rychlosti růstu a nukleace a m je veličina závislá na dimenzionalitě růstu. Pro trojrozměrný růst má hodnotu 4, pro dvourozměrný např. plech má hodnotu 3 a pro jednosměrný například drát má hodnotu 2.

Růst zrna

Růst zrna je proces, který není nutnou součástí každého opevňovacího procesu. Probíhá přednostně tam, kde struktura po rekrystalizaci byla jemnozrnná a nehomogenní. Růst zrna je možný jen v oblasti teplot rekrystalizace, popřípadě při dlouhodobé časové expozici a hnací silou děje je snižování hranic zrn: proti hnací síle rekrystalizace je tato energie o dva řády menší.

2.6.2 Vliv rekrystalizace na vlastnosti oceli

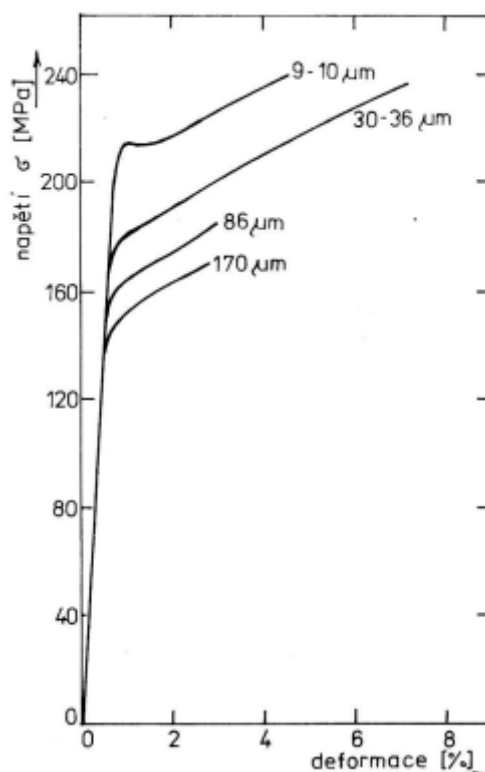
Při rekrystalizaci dochází k nahrazení deformovaných zrn novými zrny, která rostou, dokud stará zrna nejsou rozpuštěna. Nová zrna výrazně zlepšují vlastnosti oceli v oblasti pevnosti, tvrdosti, ale i v oblasti pružnosti. [25]

Vliv velikosti zrna

Jak je známo, tak velikost zrna má vliv na některé fyzikální i mechanické vlastnosti oceli, významně může ovlivňovat i podmínky dalšího zpracování. Z tohoto důvodu je nutné posuzovat výsledek rekrystalizace popsat jen strukturou nebo některými základními vlastnostmi, ale je nutné posuzovat vliv velikosti zrna s širší souvislostí s dalším zpracováváním i vlastnostmi. Jedině tak lze stanovit podmínky konečného žíhání nebo kontrolu konečných vlastností. Závislost meze kluzu polykrystalických materiálů na velikosti zrna lze vyjádřit známým Hall-Petchova vztahem, viz (9)

$$R_{p0,2} = R_{p0} + kd^{-1/2}, \quad (9)$$

kde R_{p0} a k jsou konstanty Halla-Petschova vztahu nezávislé na velikosti zrna. Hodnotu R_{p0} je možno určit z kritického smykového napětí monokrystalů a je přirozeně závislá na teplotě. Velikost k je závislá na typu materiálu a jeho struktuře, je určován experimentálně. Různá velikost zrna u rekrystalizované oceli má vliv nejen na pevnost a mez 0,2, ale i na další meze s malou trvalou deformací. Vliv velikosti zrna je patrný z obr.25, kde je zobrazen vliv velikosti zrn na začátek tahového diagramu slitiny CuSn8. Obdobné chování je popisováno i u ocelí. Z obrázku je jasně patrné, že s přibývajícím velikostí zrna vzrůstají všechny mechanické vlastnosti.



Obr. 25- Vliv velikosti zrna na začátek tahového diagramu slitiny CuSn8 [25]

Vliv podmínek tváření za tepla

Válčováním je možno ovlivnit v širokém rozsahu strukturu i vlastnosti válcovaného materiálu. Při vyšší teplotě válcování vznikají pravidelná, téměř rovnoosá zrna s nízkou hustotou dislokací. Část z nich blízko povrchu vzorků může být i rekrystalizovaná. V ojedinělých zrnech jsou buňky s jasnými, ale silně členitými hranicemi. Při klesající teplotě válcování jsou zrna zmenšována, část je prodlužována a usměrňována. Charakter takové struktury převládá u vzorků doválcovaných za nižších teplot. V deformovaných zrnech jsou zřetelné buňky, které mají různý charakter i hustotu dislokací, některé buňky jsou i netypického charakteru. Rozdílné typy struktury a substruktury po válcování za tepla potvrzují vliv odpeňovacích pochodů dynamických i metadynamických. Při nižší teplotě probíhá jen zotavení, ale při určité teplotě je sníženo náhlé deformační zpevnění následkem probíhající dynamické nebo metadynamické rekrystalizace. Z tohoto poznatku vyplývá, že hranice začátku rekrystalizačního odpevnění závisí na velikosti úběru a rychlosti deformace.

3 Návrh experimentálního programu

Experiment byl prováděn na pružinových drátech dvou různých průměrů. Tento experiment byl prováděn při dvou různých teplotách, ve dvou rozdílných kyselinách, aby byl vidět rozdíl ve vrubové houževnatosti a v mechanických vlastnostech vzorků drátu. Nejprve bylo mořeno při pokojové teplotě, tj. při teplotě 20 °C. Při této teplotě nebylo použito žádné zahřívací zařízení. Poté bylo mořeno při teplotě 60 °C. Při této teplotě byla kyselina zahřívána pomocí ohřáté vody tak, aby dosahovala vyšší teploty než teploty okolí. Rozdílné průměry zde byly z důvodu jasné průkaznosti experimentu, protože dvě rozdílná kyvadlová kladiva by měla vyvodit přibližně totožné výsledky. Dráty byly vkládány do mořících lázní po dobu 1 hodiny, 4 hodin, 8 hodin, 24 hodin a 48 hodin. Následně byly do drátů s menším průměrem, pomocí stopkové frézy, vytvořeny vruby, aby byl do materiálu zanesen koncentrátor napětí, které poté vede k přeražení vzorku. Do drátů o průměru D nebyly udělány vruby a byl měřen pouze jejich úhel ohybu. Dále byly zjišťovány mechanické vlastnosti drátů. V poslední řadě byly vytvořeny metalografické výbrusy. Poté bylo vše v diskuzi probráno a v závěru bylo vše vyhodnoceno.

3.1 Materiál drátů

Materiál drátu byl volen tak, aby jeho využití odpovídalo praxi. Tudiž byla zvolena ocel ČSN 14 260 neboli 54 SiCr 6. Jedná se o dráty, které byly taženy za studena, tudíž je předpokládáno, že mají vyšší mez kluzu. Z tohoto důvodu je tato ocel využívána pro více namáhané pružiny, jako jsou pružiny aut či vlaků. Chemické složení oceli je zobrazen na obrázku, viz obr.26. [28]

Tabulka v [%]

C	Mn	Si	Cr ¹⁾	Ni	Cu	P	S
0,50 až 0,60	0,50 až 0,80	1,30 až 1,60	0,50 až 0,70	max. 0,50	max. 0,30	max. 0,035	max. 0,035
-0,01 +0,03	-0,05 +0,10	-0,05 +0,10	-0,00 +0,10	-	-	-	-

Obr. 26-Chemické složení oceli ČSN 14 260 [28]

3.2 Použité mořící prostředí

Pro moření byly zvoleny dvě naředěné kyseliny tak, aby byl prokázán účinek moření na vrubovou houževnatost oceli ve více chemických prostředích. Zároveň bylo očekáváno, že obě kyseliny budou působit jinak na daný materiál. Kyseliny jsou velice žíravé, a proto manipulace probíhala se zvýšenou bezpečností. Při vyndávání vzorků z kyseliny, byly dráty vyndávány, pomocí ocelových kleští. Po dokončení experimentu byly kyseliny nality do speciálních nádob, určené pro chemický odpad.

3.2.1 Kyselina chlorovodíková

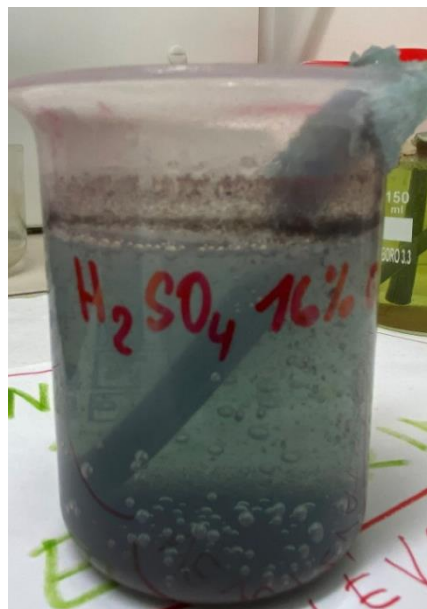
Pro moření byla zvolena kyselina o koncentraci 16 %. Roztok HCl byl poté nalit do 100 ml kádinky. Kádinka byla vložena do digestoře. Následně byly do kádinky vkládány vzorky drátů, a po uplynutí doby moření, byly opatrně vyndány, viz obr.27.



Obr. 27- HCl o koncentraci 16 % se vzorky drátů

3.2.2 Kyselina sírová

Jako druhé mořící prostředí byla zvolena kyselina o koncentraci 16 %. Roztok H_2SO_4 byl následně nalit do 100 ml kádinky. Poté byla kádinka vložena do digestoře. Následně byly do kádinky vkládány vzorky drátů, a po uplynutí doby expozice moření byly opatrně vyndány, viz obr.28.



Obr. 28- H_2SO_4 o koncentraci 16 % se vzorky drátů

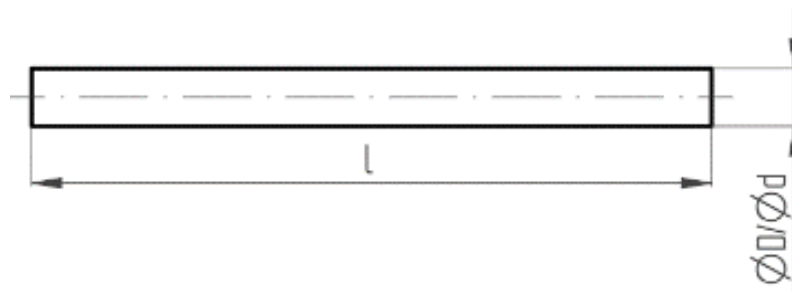
4 Experimentální část

4.1 Dráty bez moření

Před vypracováním praktické části byly nejprve naměřeny vstupní rozměry dvou drátů ze stejné pružinové oceli, o stejné délce, ale o rozdílných průměrech. Byly použity dva typy zkušebních vzorků ve formě drátů o dvou rozdílných průměrech. Vzorky série č.1 o průměru 5,25 mm a vzorky série č.2 o průměru 6,8 mm o délce 80 mm, viz tab.4. Schéma drátu je zobrazen na obrázku, viz obr.29.

Tab. 4- Vstupní rozměry pružinových drátů

d [mm]	D [mm]	l [mm]
5,25	6,8	80



Obr. 29 Schéma zkoušených drátů

Následně byly změřeny jejich vybrané mechanické vlastnosti. V případě tohoto experimentu byla měřena povrchová a podpovrchová (z příčného řezu) tvrdost. Povrchová tvrdost byla měřena pomocí tvrdoměru, kdy byl pružinový drát umístěn vždy rovnoběžně s osou tvrdoměru, tak, aby bylo docíleno kvalitního vtisku bez poškození hrotu tvrdoměru, viz obr.30. Povrchová tvrdost byla měřena podle Vickerse HV₃₀.



Obr. 30-Způsob měření povrchové tvrdosti

Pro změření vnitřní tvrdosti vzorku drátu bylo nutné připravit příčný řez. Poté byl vytvořen metalografický výbrus, na kterém byla měřena vnitřní tvrdost. Vnitřní tvrdost byla měřena podle Vickerse HV₃₀. Hodnoty tvrdostí vzorků byly vypočteny dle vztahu (12). Po použití vztahu (12) byly získány hodnoty, ze kterých byl stanoven aritmetický průměr tvrdosti a směrodatná odchylka tvrdosti. Zjištěné a vypočítané hodnoty tvrdosti byly uvedeny v tabulkách, viz tab.5 a 6.

$$HV = 0,198 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (12)$$

kde d je aritmetický průměr t úhlopříček vtisku, F je síla vtisku a HV je tvrdost podle Vickerse.

Tab. 5- Povrchová tvrdost drátů před mořením

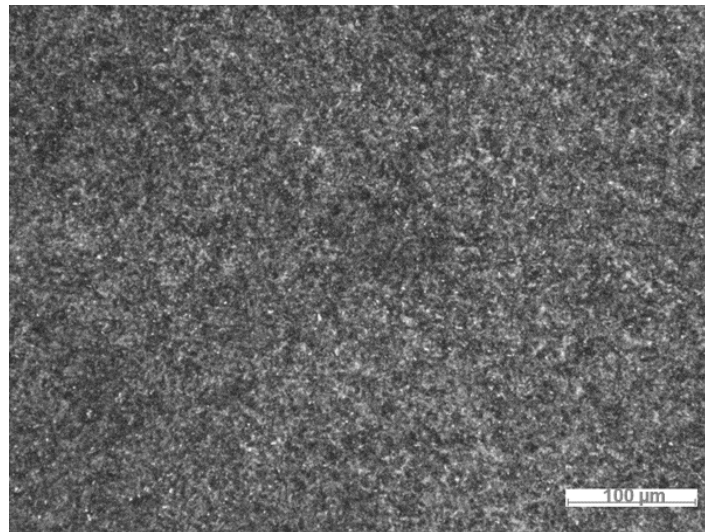
Číslo vtisku	HV ₃₀	$\overline{HV_{30}}$	σ
1	491	508	23
2	529		
3	490		
4	544		
5	488		

Tab. 6- Vnitřní tvrdost drátů před mořením

Číslo vtisku	HV ₃₀	$\overline{HV_{30}}$	σ
1	618	610	6
2	606		
3	608		

kde d_1 je první úhlopříčka, d_2 je druhá úhlopříčka, \overline{HV}_{30} je aritmetický průměr tvrdosti a σ je směrodatná odchylka. Naměřená povrchová tvrdost drátu před mořením je rovna $HV_{30} = 508 \pm 231$. Naměřená vnitřní tvrdost drátů před mořením je rovna $HV_{30} = 610 \pm 6$.

Byl proveden příčný řez vzorkem, na kterém byla hodnocena mikrostruktura. Použitá fixační hmota byla MultiFast. Hlavní důvod metalografického výbrusu byl, aby bylo možno nahlédnout na metalografickou strukturu materiálu. V tomto případě byla zkoumána struktura pružinových drátů. Metalografický výbrus byl vytvořen pouze u jedné série vzorků, konkrétně u vzorků série č.2, protože obě série vzorků jsou ze stejného materiálu. Metalografický výbrus vzorků před mořením byl nafocen při zvětšení 100 x a je zobrazen na obrázku, viz obr.31. Podle obrázku lze vidět, že se jednalo o jemnou zákalnou strukturu.



Obr. 31-Struktura pružinových drátů

4.2 Moření drátů v roztoku HCl

Po změření vstupních hodnot byl zahájen experiment. Před experimentem byla vždy potřeba, namíchat mořící lázeň z roztoku HCl s 16 % koncentrací. Tento roztok kyseliny byl vždy namíchán za použití ochranného pracovního vybavení a byl uložen vždy do digestoře, aby výpary z roztoku kyseliny neunikaly do okolí laboratoře. Následně byly vzorky nenamořených drátů vloženy do roztoku HCl.

4.2.1 Expozice v roztoku HCl při teplotě 20 °C

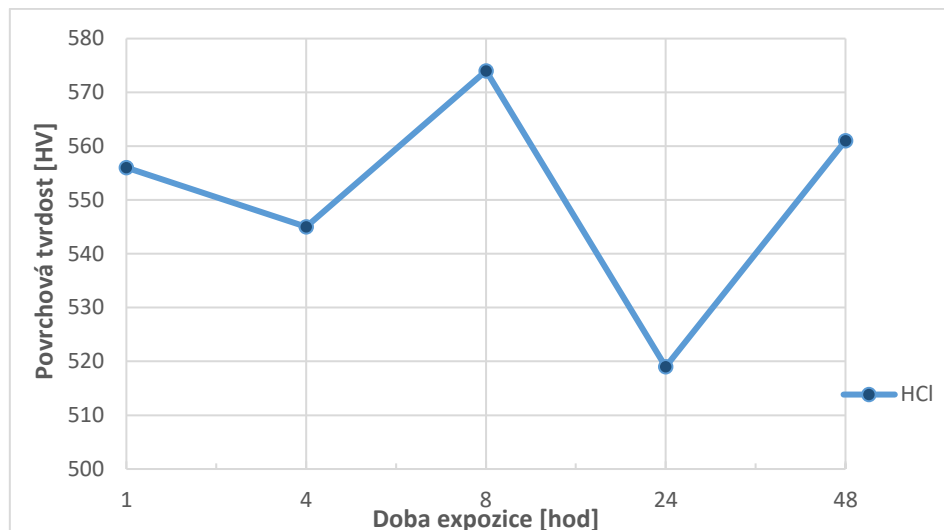
Vzorky byly mořeny při teplotě 20 °C, tj. pokojová teplota. Z tohoto důvodu nebyl roztok kyselin nijak zahříván. Nejprve byly vzorky přítomny v roztoku kyseliny po dobu expozice 1 hodiny, poté 4 hodin, 8 hodin, 24 hodin a 48 hodin. Po uplynutí doby expozice byly vzorky vyndány z mořící lázně. Následně byly změřeny jejich povrchové tvrdosti podle Vickerse HV_{30} a vnitřní tvrdosti podle Vickerse HV_{30} . Hodnoty povrchové a vnitřní tvrdosti byly vyhodnoceny podle normy ČSN EN ISO 6507-1, vypočítány podle vztahu (12) a zapsány do tabulek, viz tab.7 a 8.

Tab. 7- Povrchová tvrdost vzorků po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C

Doba expozice [hod]	Číslo vtisku	\overline{HV}_{30}	σ
1	1	556	38
	2		
	3		
	4		
	5		
4	1	545	33
	2		
	3		
	4		
	5		
8	1	574	17
	2		
	3		
	4		
	5		
24	1	517	45
	2		
	3		
	4		
	5		
48	1	560	17
	2		
	3		
	4		
	5		

Největší hodnota povrchové tvrdosti vzorků po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C byla naměřena v 8. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 574 \pm 17$. Nejmenší hodnota povrchové tvrdosti vzorků po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C byla naměřena ve 24. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 517 \pm 45$.

Změny hodnot povrchové tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.32.



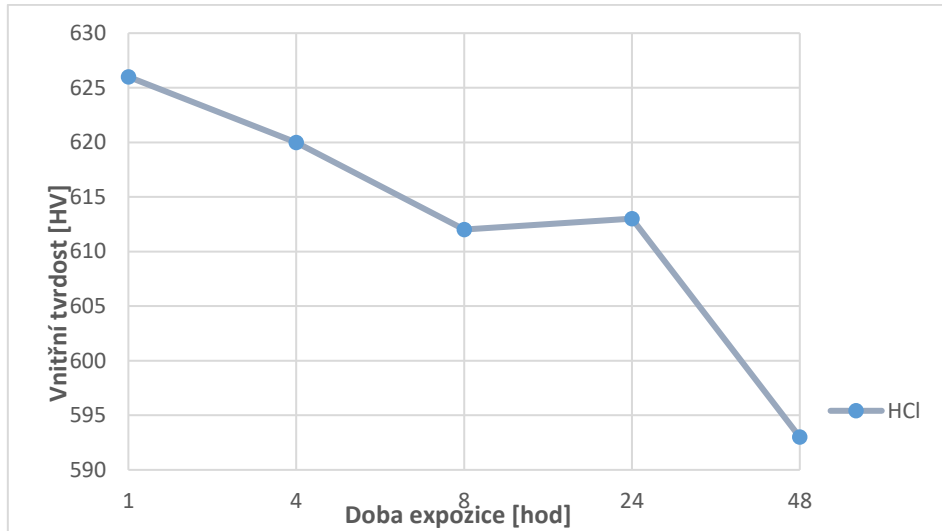
Obr. 32-Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku HCl při teplotě moření 20 °C

Tab. 8-Vnitřní tvrdost vzorků po moření v roztoku HCl teplotě 20 °C

Doba expozice [hod]	Číslo vtisku	\overline{HV}_{30}	σ
1	1	626	5
	2		
	3		
4	1	620	22
	2		
	3		
8	1	612	16
	2		
	3		
24	1	613	14
	2		
	3		
48	1	593	15
	2		
	3		

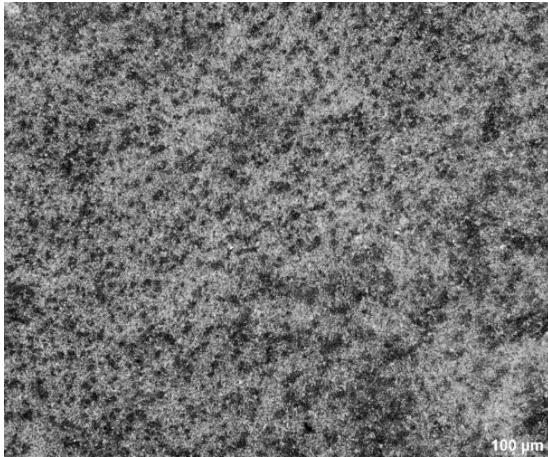
Největší hodnota vnitřní tvrdosti vzorků po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C byla naměřena v 1. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 626 \pm 5$. Nejmenší hodnota vnitřní tvrdosti vzorků po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 593 \pm 15$.

Změny hodnot vnitřní tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.33.

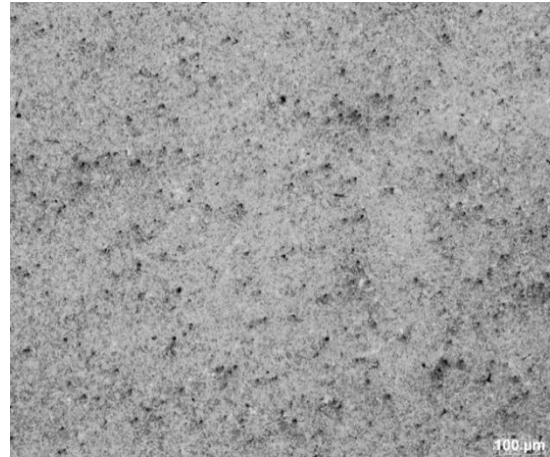


Obr. 33- Graf vlivu doby expozice na vnitřní tvrdost v roztoku HCl při teplotě moření 20 °C

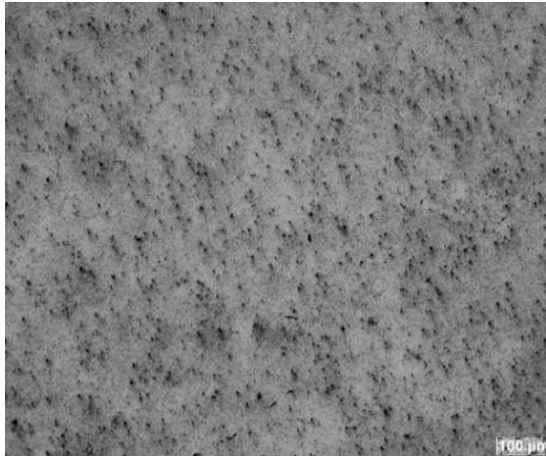
Provedené příčné řezy vzorky po moření v roztoku HCl byly zobrazeny na obrázcích, viz obr.34, 35 ,36 ,37 a 38.



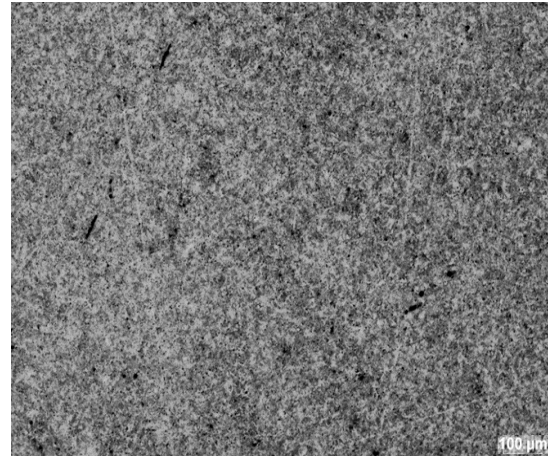
Obr. 34- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl v 1. hodině expozice



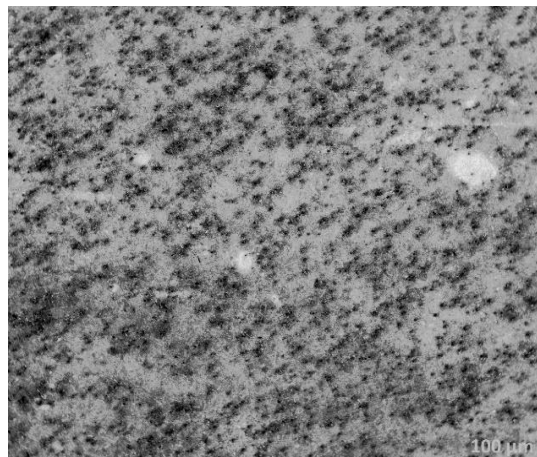
Obr. 35- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl ve 4. hodině expozice



Obr. 36- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl v 8. hodině expozice



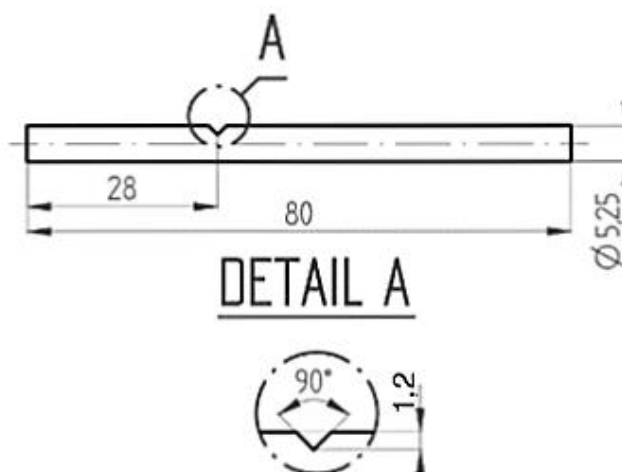
Obr. 37- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl ve 24. hodině expozice



Obr. 38- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku HCl ve 48. hodině expozice

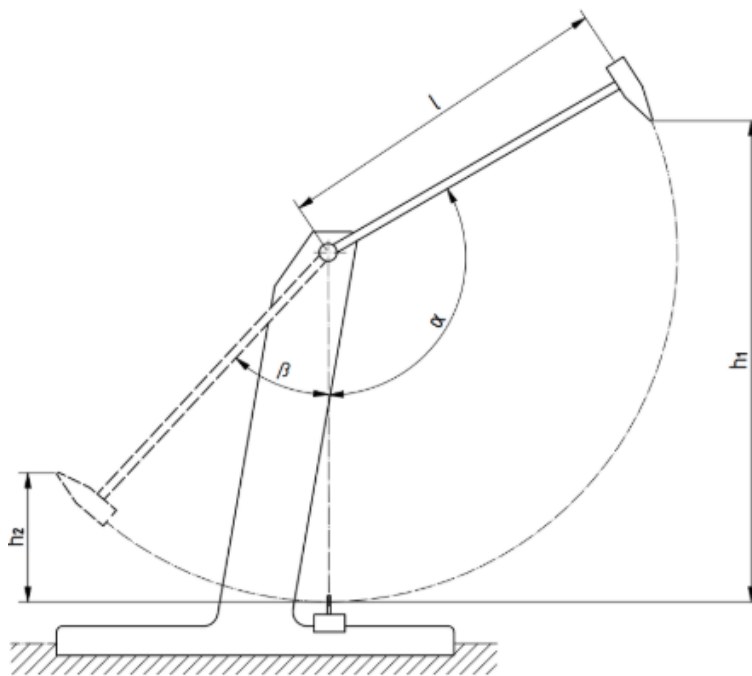
Na obr.34, 35 ,36 ,37 a 38 lze vidět, že struktura vzorků po dobu expozic nebyla změněna.

V dalším kroku byly do vzorků série č. 1 vyfrézovány vruby pomocí stopkové frézy podle normy tak, aby bylo možno provést zkoušku speciální rázové zkoušky drátů. Vrub byl vytvořen vždy pod úhlem 90° ve vzdálenosti 1,2 mm od povrchu a ve vzdálenosti 28 mm od kraje drátu. Schéma vzorku drátu s vrubem je zobrazeno na obr.39.



Obr. 39-Schéma vzorku drátu s vrubem

Princip speciální rázové zkoušky drátů je založen na zjištění energie potřebné k přeražení drátu. Energie je zjištěna pomocí odečtení úhlu, ve kterém je kladivo zastaveno po přeražení vzorku. Podrobnější popis speciální rázové zkoušky ohybu drátů byl zpracován v bakalářské práci Bc. Andrije Krasije. Schéma speciální rázové zkoušky je zobrazeno na obrázku, viz obr.40.[29]



Obr. 40- Schéma speciální rázové zkoušky drátů [29]

Po odečtení úhlu ze stupnice lze dopočítat absorbovanou energii, potřebnou k přerušení vzorku drátu podle vztahu (13).

$$K = m \cdot g \cdot l \cdot (\cos \beta - \cos \alpha) \quad (13)$$

kde m je hmotnost kladiva, K je absorbovaná energie, g je gravitační zrychlení, l je délka ramena kladiva, β je úhel zdvihu a α je úhel pádu. V případě experimentu byla váha kladiva zvolena $m=0,5$ kg, gravitační zrychlení je $9,80665$ m · s⁻², délka ramena kladiva je $m=0,775$ m a úhel zdvihu je $\beta =160$ °.

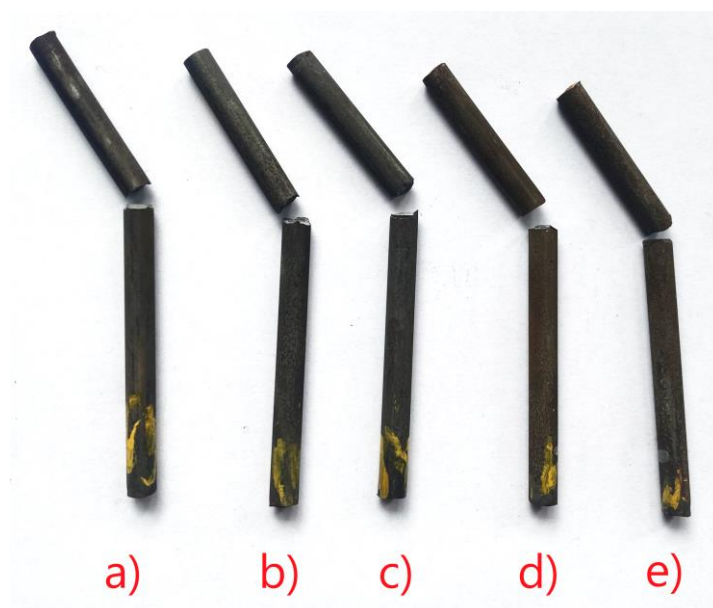
Hodnoty energie potřebné k přeražení vzorku drátu pro roztok HCl jsou zobrazeny v tab.9.

Tab. 9-Energie potřebná k přerušení vzorků v roztoku HCl při teplotě 20 °C

Doba expozice [hod]	Úhel výkmitu kladiva [°]				K [J]				\bar{K} [J]	σ [J]
1	102	103			2,79	2,72			2,76	0,04
4	104	103			2,79	2,72			2,69	0,03
8	104	104			2,66	2,66			2,66	0
24	105	105			2,59	2,59			2,59	0
48	106	109	106		2,53	2,34	2,53		2,47	0,09

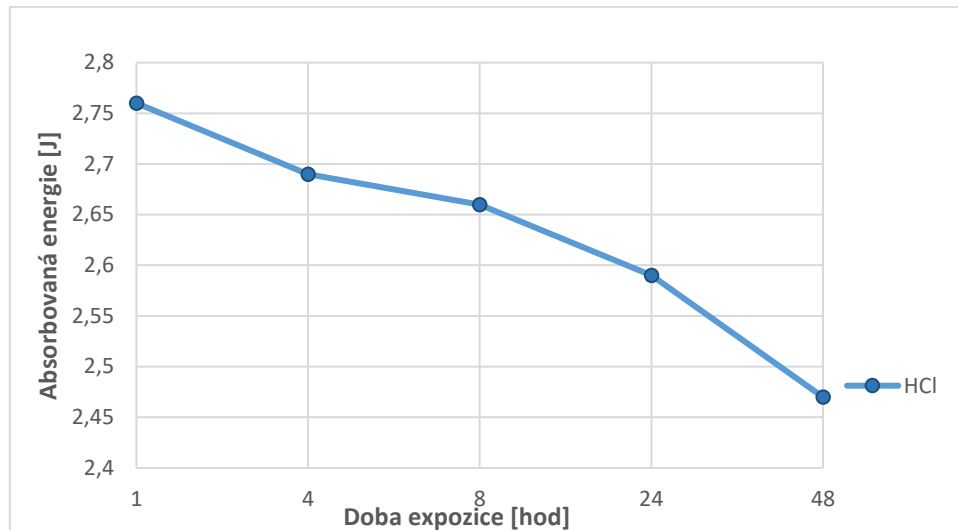
Největší vypočítaná hodnota absorbované energie potřebné pro přerušení vzorku po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C byla naměřena v 1. hodině expozice a je rovna $K = 2,76$ J ± 0,04 J. Nejmenší vypočítaná hodnota absorbované energie potřebné pro přerušení vzorku po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $K = 2,47$ J ± 0,09 J.

Vzorky byly seřazeny podle doby expozice a jsou zobrazeny na obr.41.



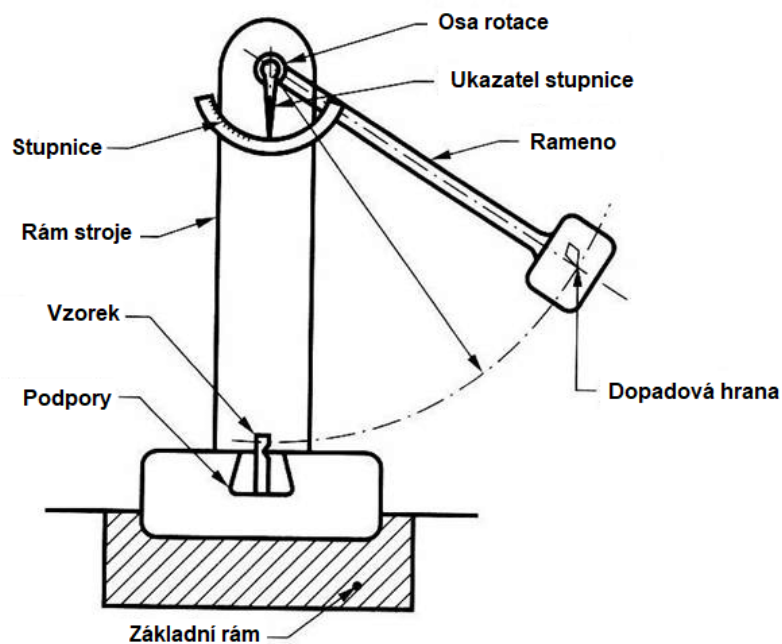
Obr. 41- Vzorky po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C a) po 1. hod. expozice b) po 4. hod. expozice c) po 8. hod. expozice d) po 24. hod. expozice e) po 48. hod. expozice

Změny hodnot energie potřebné k přerušení vzorků v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.42.



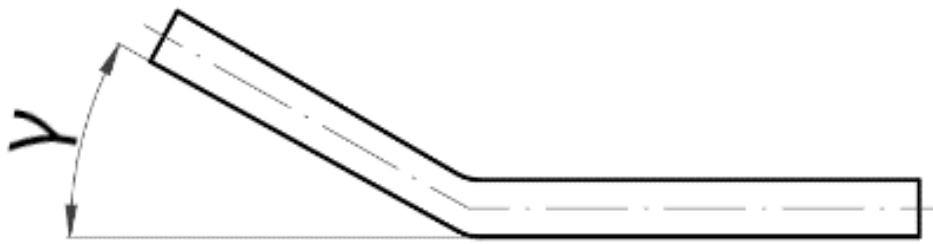
Obr. 42- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření při teplotě 20 °C

Izodovo kladivo je používáno pro zjištění vrubové houževnatosti. Při zkoušce vrubové houževnatosti Izodovým kladivem je vzorek uložen vertikálně. Vzorek je zajištěn pouze z jednoho konce. Schéma Izodova kladiva je zobrazeno na obrázku, viz obr.43.



Obr. 43- Schéma Izodova kladiva [30]

Kladivo je následně odjištěno a spouštěno z nejvyšší polohy. Pokud je ve vzorku vrub, tj. koncentrátor napětí, tak by n došlo k přeražení vzorků. V experimentu byly vzorky připraveny bez vrubů, aby byla zjišťována jejich rázová houževnatost. U vzorků série č. 2 byl měřen jejich úhel ohybu γ , který vyjadřuje míru rázové houževnatosti. viz obr.44.



Obr. 44-Měřený úhel ohybu drátů

Změny hodnot míry rázové houževnatosti v průběhu expozičních byly zapsány do tab.10

Ohyb vzorku po zkoušce rázové houževnatosti Izodovým kladivem je zobrazen na obr.45.



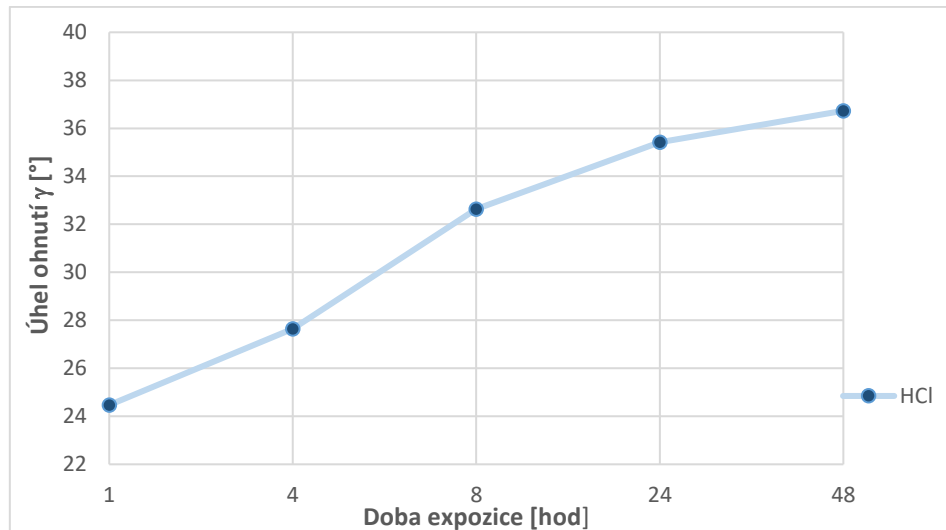
Obr. 45-Vzorek po zkoušce rázové houževnatosti Izodovým kladivem

Tab. 10-Míra rázové houževnatosti po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C

Doba expozice [hod]	Úhel ohybu γ [°]
1	24,47
4	27,65
8	32,63
24	35,42
48	36,73

Největší hodnota míry rázové energie po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $\gamma = 36,73^\circ$. Nejmenší hodnota míry rázové energie po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C byla naměřena v 1. hodině expozice a je rovna $\gamma = 24,47^\circ$.

Změny hodnot míry rázové houževnatosti vzorků tvrdosti v průběhu expozičních byly zobrazeny do grafu, viz obr.46.



Obr. 46- Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v roztoku HCl při teplotě mořící lázně 20 °C

4.2.2 Expozice v roztoku HCl při teplotě 60 °C

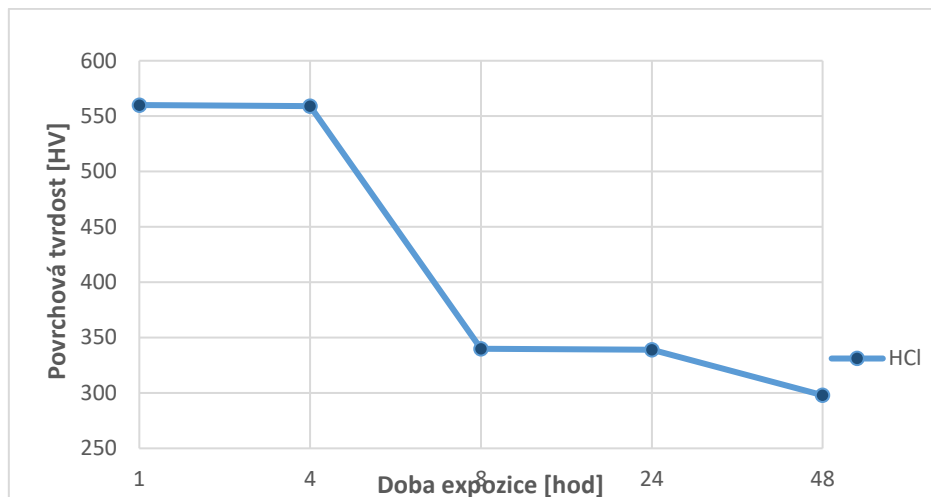
Z důvodu vyšší teploty byl roztok kyseliny zahříván pomocí vody. Nejprve byly vzorky přítomny v roztoku kyseliny po dobu expozice 1 hodiny, poté 4 hodin, 8 hodin, 24 hodin a 48 hodin. Po uplynutí doby expozice byly vzorky vyndány z mořící lázně. Následně byly změřeny jejich povrchové tvrdosti podle Vickerse HV₃₀. Hodnoty povrchové tvrdosti byly vyhodnoceny podle normy ČSN EN ISO 6507-1, vypočítány podle vztahu (12), a zapsány do tabulky, viz tab.11.

Tab. 11- Povrchová tvrdost vzorku po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C

Doba expozice [hod]	Číslo vtisku	HV ₃₀	\overline{HV}_{30}	σ
1	1	567	559	27
	2	571		
	3	561		
	4	509		
	5	587		
4	1	675	559	71
	2	562		
	3	593		
	4	442		
	5	521		
8	1	380	339	23
	2	317		
	3	321		
	4	336		
	5	342		
24	1	321	339	22
	2	331		
	3	377		
	4	317		
	5	347		
48	1	318	297	11
	2	292		
	3	286		
	4	300		
	5	290		

Největší hodnota povrchové tvrdosti vzorků po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C byla naměřena ve 4. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 559 \pm 71$. Nejmenší hodnota povrchové tvrdosti vzorků po moření v roztoku HCl při teplotě 20 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 297 \pm 11$.

Změny hodnot povrchové tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.47.



Obr. 47- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku HCl při teplotě moření 60 °C

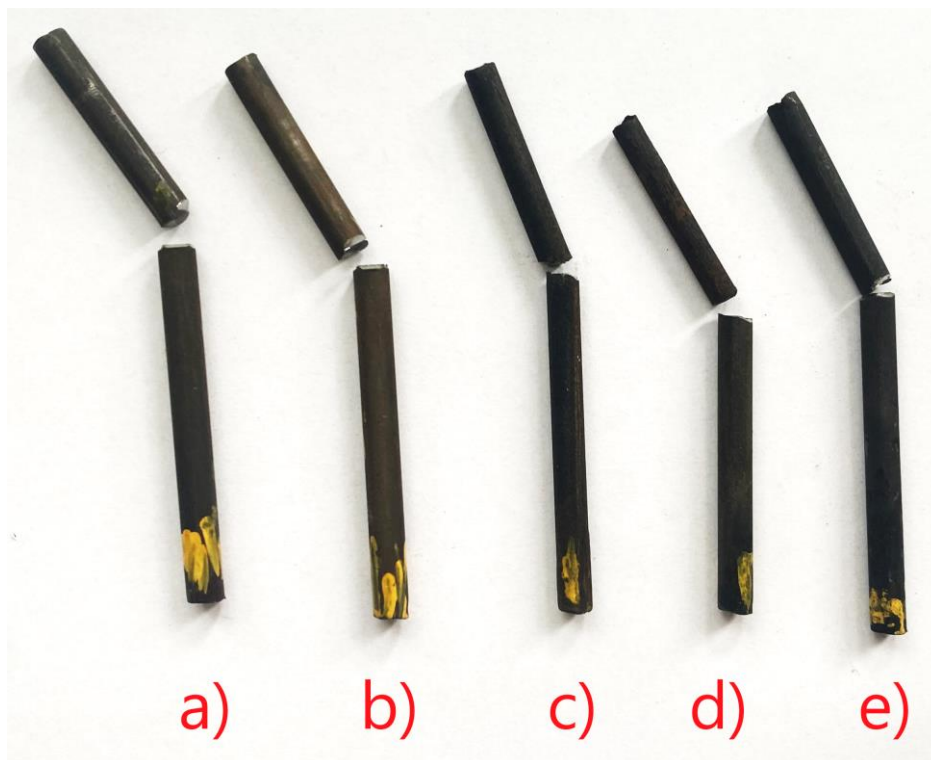
Následně byla naměřena a dopočítána energie potřebná k přerušení vzorků při teplotě moření 60 °C. Hodnoty byly zapsány do tabulky, viz tab.12.

Tab. 12-Energie potřebná k přerušení vzorků v roztoku HCl při teplotě 60 °C

Doba expozice [hod]	Úhel výkmitu kladiva [°]				K [J]				\bar{K} [J]	σ [J]
	105	104	102		2,59	2,65	2,78			
1	105	104	102		2,59	2,65	2,78		2,67	0,08
4	98	106	105		3,04	2,52	2,59		2,72	0,23
8	108	109	110		2,33	2,27	2,33		2,33	0,05
24	109	110			2,33	2,27			2,3	0,03
48	113	111			2,08	2,2			2,15	0,06

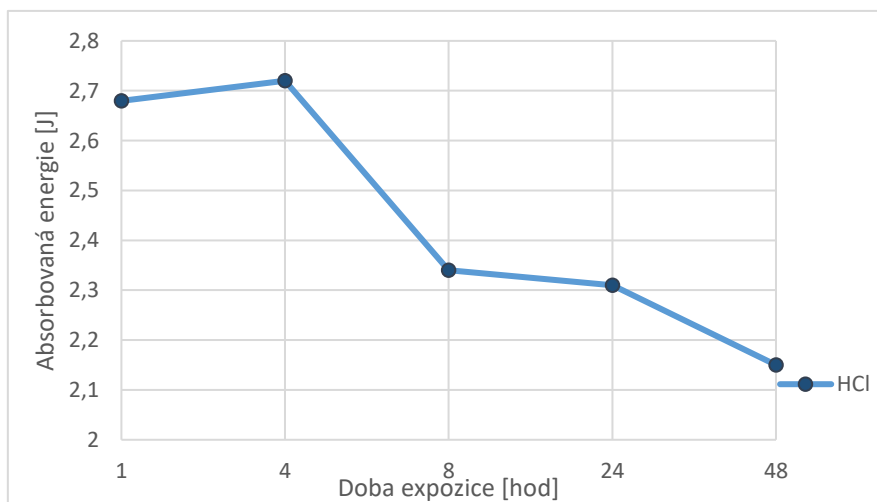
Největší vypočítaná hodnota absorbované energie potřebné pro přerušení vzorku po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C byla naměřena ve 4. hodině expozice a je rovna $K = 2,72 \text{ J} \pm 0,23 \text{ J}$. Nejmenší vypočítaná hodnota absorbované energie potřebné pro přerušení vzorku po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $K = 2,15 \text{ J} \pm 0,06 \text{ J}$.

Vzorky byly seřazeny podle doby expozice a jsou zobrazeny na obr.48



Obr. 48- Vzorčky po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C a) po 1. hod. expozice b) po 4. hod. expozice c) po 8. hod. expozice d) po 24. hod. expozice e) po 48. hod. expozice

Změny hodnot energie potřebné k přerušení vzorků tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.49.



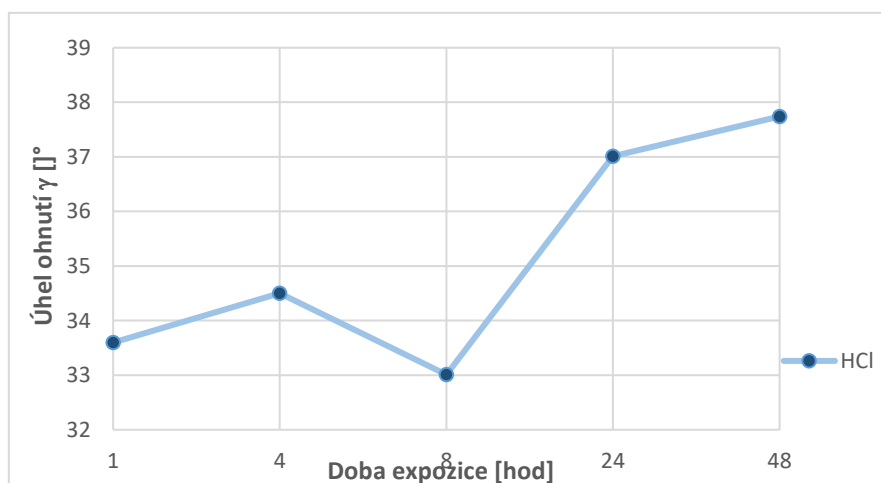
Obr. 49- Graf vrubové houževnatosti v závislosti na době expozice moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C
V poslední řadě byla naměřena míra rázové houževnatosti. Změny hodnot míry rázové houževnatosti v průběhu expozic byly uvedeny do tab.13.

Tab. 13-Míra rázové houževnatosti po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C

Doba expozice [hod]	Úhel ohybu γ [°]
1	33,6
4	34,5
8	33,01
24	37,01
48	37,74

Největší hodnota míry rázové energie po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $\gamma = 37,74^\circ$. Nejmenší hodnota míry rázové energie po moření v roztoku HCl při teplotě 60 °C byla naměřena v 8. hodině expozice a je rovna $\gamma = 33,01^\circ$.

Změny hodnot míry rázové houževnatosti vzorků tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.50.



Obr. 50- Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v roztoku HCl při teplotě mořící lázně 60 °C

4.3 Moření drátů v roztoku H₂SO₄

4.3.1 Moření drátů v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C

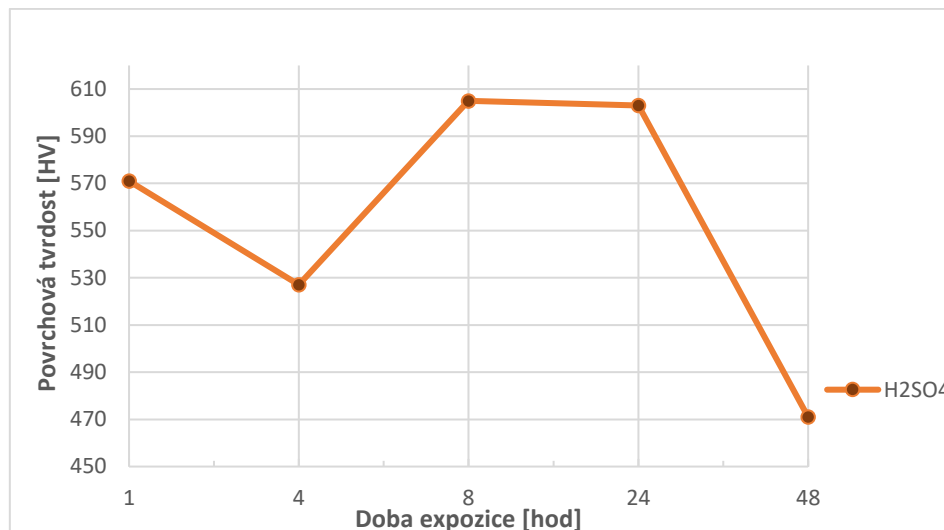
Postupy byly vždy stejné jako při moření v roztoku HCl. Nejprve byly změřeny povrchové tvrdosti podle Vickerse HV₃₀ a vnitřní tvrdosti podle Vickerse HV₃₀. Hodnoty povrchové a vnitřní tvrdosti byly vyhodnoceny podle normy ČSN EN ISO 6507-1, vypočítány podle vztahu (12), a zapsány do tabulek, viz tab. 14 a 15.

Tab. 14 Povrchová tvrdost vzorků po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C

Doba expozice [hod]	Číslo vtisku	HV ₃₀	\overline{HV}_{30}	σ
1	1	560	571	30
	2	562		
	3	554		
	4	629		
	5	549		
4	1	543	527	12
	2	530		
	3	522		
	4	532		
	5	507		
8	1	531	605	41
	2	597		
	3	652		
	4	622		
	5	622		
24	1	568	603	38
	2	636		
	3	659		
	4	573		
	5	577		
48	1	491	470	32
	2	498		
	3	472		
	4	409		
	5	482		

Největší hodnota povrchové tvrdosti vzorků po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C byla naměřena v 8. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 605 \pm 41$. Nejmenší hodnota povrchové tvrdosti vzorků po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 470 \pm 32$.

Změny hodnot povrchové tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.51.



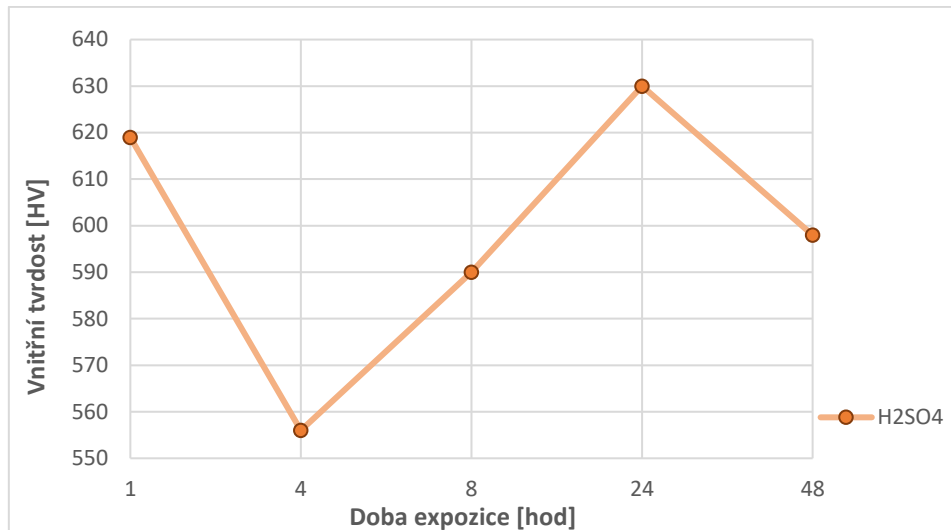
Obr. 51- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku H₂SO₄ při teplotě moření 20 °C

Tab. 15-Vnitřní tvrdost vzorků po moření v roztoku H₂SO₄ teplotě 20 °C

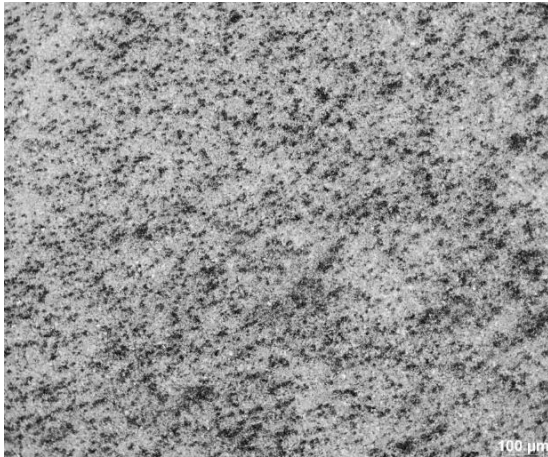
Doba expozice [hod]	Číslo vtisku	HV ₃₀	\overline{HV}_{30}	σ
1	1	600	619	15
	2	620		
	3	636		
4	1	547	556	23
	2	533		
	3	587		
8	1	587	590	6
	2	585		
	3	598		
24	1	622	630	10
	2	624		
	3	644		
48	1	604	597	6
	2	590		
	3	598		

Největší hodnota vnitřní tvrdosti vzorků po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C byla naměřena ve 24. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 630 \pm 10$. Nejmenší hodnota vnitřní tvrdosti vzorků po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C byla naměřena ve 4. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 556 \pm 23$.

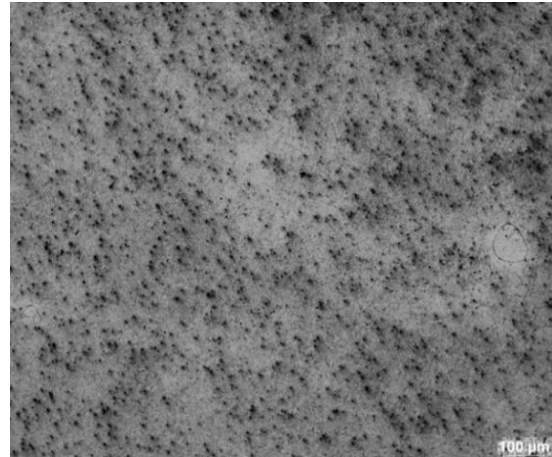
Změny hodnot vnitřní tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.52.



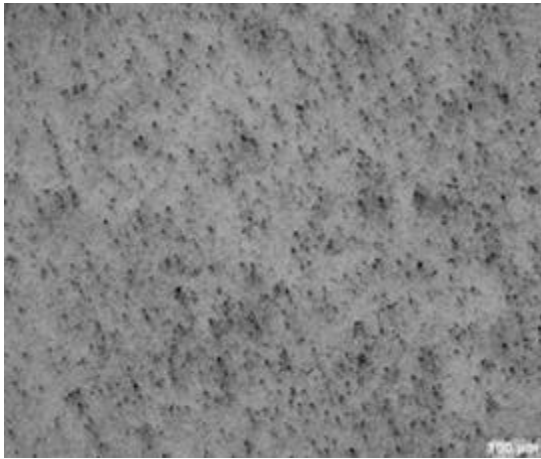
Obr. 52- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku H_2SO_4 při teplotě moření $20\text{ }^\circ\text{C}$
Provedené příčné řezy vzorky po moření v roztoku H_2SO_4 byly zobrazeny na obrázcích, viz obr.53, 54, 55, 56 a 57.



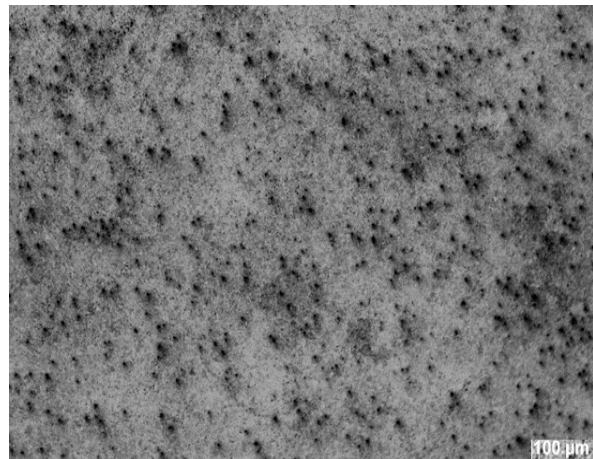
Obr. 53- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H_2SO_4 v 1. hodině expozice



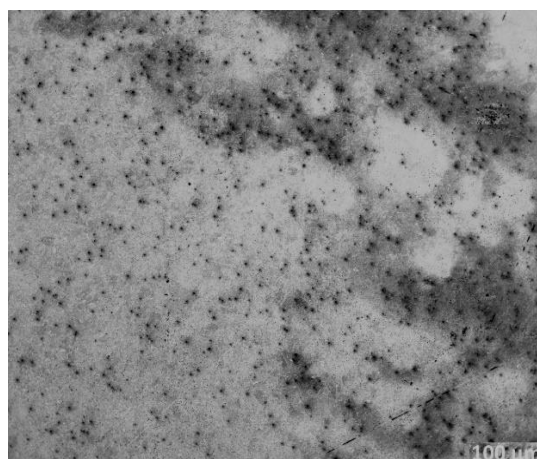
Obr. 54- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H_2SO_4 ve 4. hodině expozice



Obr. 55- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H_2SO_4 v 8. hodině expozice



Obr. 56- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H_2SO_4 ve 24. hodině expozice



Obr. 57- Struktura nenaleptaného mořeného vzorku v roztoku H_2SO_4 ve 48. hodině expozice

Na obr.53, 54, 55, 56 a 57 lze vidět, že v průběhu expozic nedošlo k žádným strukturálním změnám vzorků.

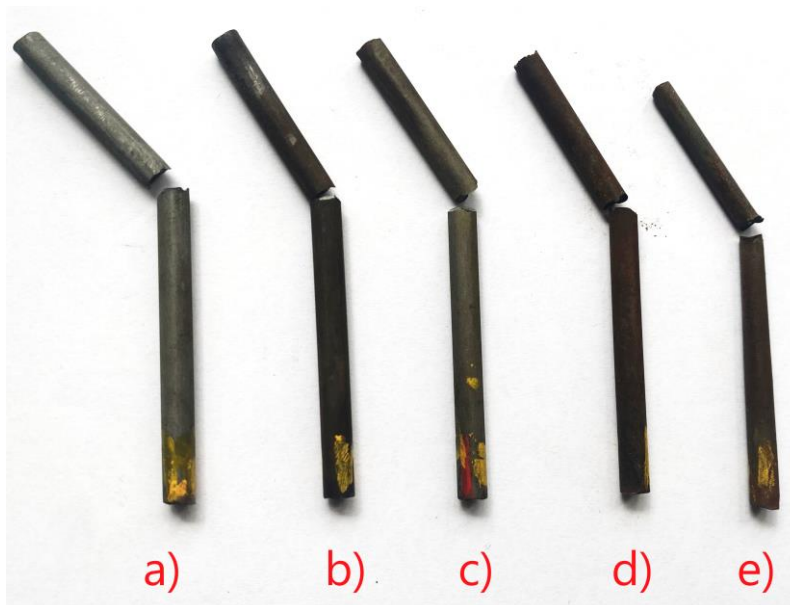
V dalším kroku byly zjišťovány energie potřebné k přeražení vzorků. Hodnoty energie potřebné k přeražení vzorků pro roztok H_2SO_4 jsou zobrazeny v tab.16.

Tab. 16- Energie potřebná k přerušení vzorků v roztoku H_2SO_4 při teplotě 20 °C

Doba expozice [hod]	Úhel výkmitu kladiva [°]				K [J]				\bar{K} [J]	σ [J]
1	104	104			2,66	2,66			2,66	0
4	106	106			2,53	2,53			2,53	0
8	106	107			2,53	2,46			2,5	0,04
24	124	107	109	118	1,45	2,34	2,46	1,79	2,01	0,41
48	109	108	111		2,34	2,4	2,21		2,32	0,08

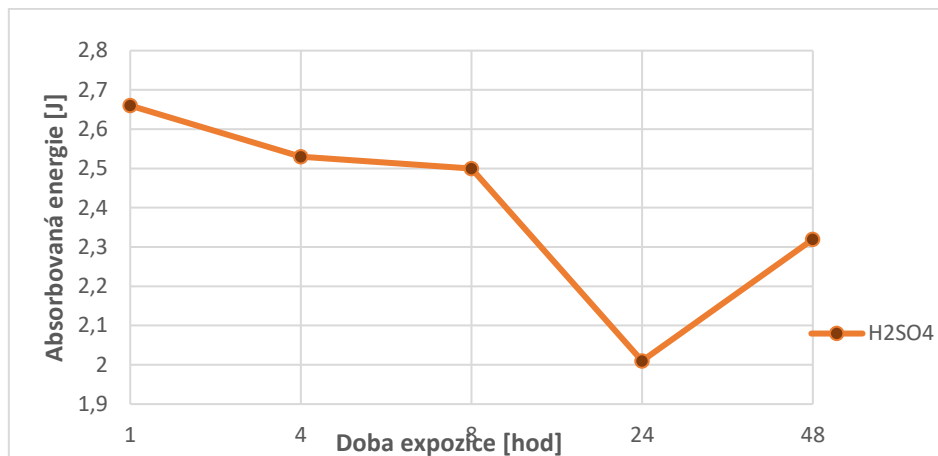
Největší vypočítaná hodnota absorbované energie potřebné pro přerušení vzorku po moření v roztoku H_2SO_4 při teplotě 20 °C byla naměřena v 1. hodině expozice a je rovna $K = 2,66$ J. Nejmenší vypočítaná hodnota absorbované energie potřebné pro přerušení vzorku po moření v roztoku H_2SO_4 při teplotě 20 °C byla naměřena ve 24. hodině expozice a je rovna $K = 2,01$ J \pm 0,41 J.

Vzorky byly seřazeny podle doby expozice a jsou zobrazeny na obr.58.



Obr. 58- Vzorky po moření v roztoku H_2SO_4 při teplotě 20 °C a) po 1. hod. expozice b) po 4. hod. expozice c) po 8. hod. expozice d) po 24. hod. expozice e) po 48. hod. expozice

Změny hodnot energie potřebné k přerušení vzorků tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.59.



Obr. 59- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C

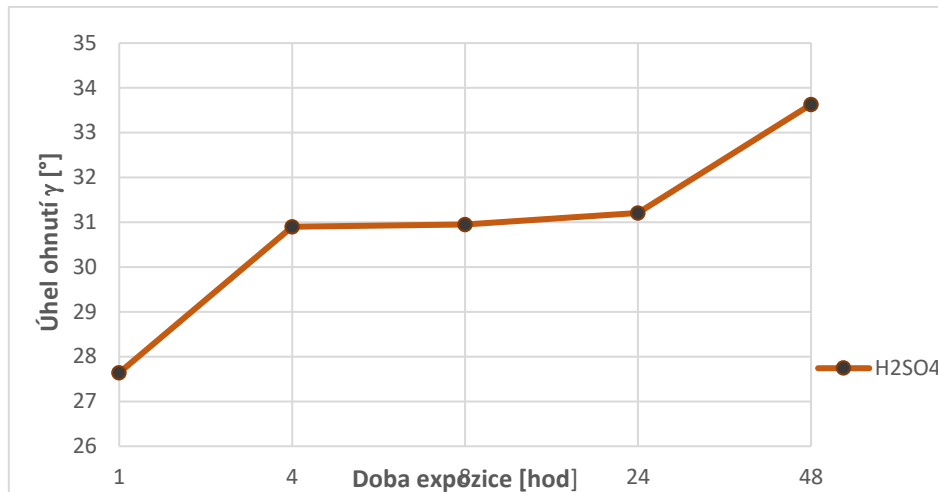
V následně byla naměřena míra rázové houževnatosti. Hodnoty míry rázové houževnatosti byly zobrazeny do tabulky, viz tab.17.

Tab. 17- Míra rázové houževnatosti po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C

Doba expozice [hod]	Úhel ohybu γ [°]
1	27,64
4	30,9
8	30,95
24	31,21
48	33,63

Největší hodnota míry rázové energie po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $\gamma = 33,63^\circ$. Nejmenší hodnota míry rázové energie po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 20 °C byla naměřena v 1. hodině expozice a je rovna $\gamma = 27,64^\circ$.

Změny hodnot míry rázové houževnatosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.60.



Obr. 60-Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v mořících lázní při teplotě mořící lázně 20 °C

4.3.2 Moření drátů v roztoku H_2SO_4 při teplotě 60 °C

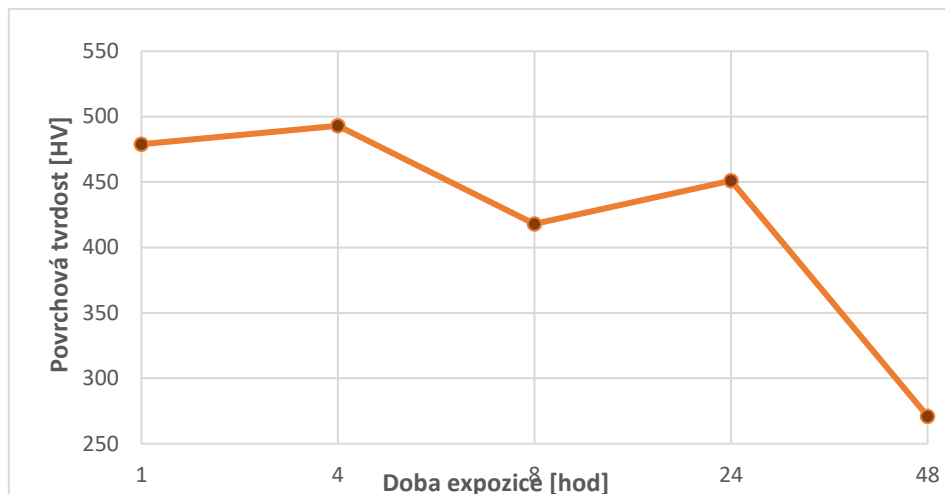
Hodnoty povrchové tvrdosti byly vyhodnoceny podle normy ČSN EN ISO 6507-1, vypočítány podle vztahu (12), a zapsány do tabulky, viz tab.18.

Tab. 18 Povrchová tvrdost vzorků po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 60 °C

Doba expozice [hod]	Číslo vtisku	HV ₃₀	\overline{HV}_{30}	σ
1	1	567	479	11
	2	571		
	3	561		
	4	509		
	5	587		
4	1	475	492	27
	2	474		
	3	464		
	4	522		
	5	527		
8	1	460	417	26
	2	378		
	3	420		
	4	417		
	5	412		
24	1	442	451	8
	2	456		
	3	446		
	4	447		
	5	464		
48	1	269	270	14
	2	296		
	3	266		
	4	255		
	5	266		

Největší hodnota povrchové tvrdosti vzorků po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 60 °C byla naměřena ve 4. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 492 \pm 27$. Nejmenší hodnota povrchové tvrdosti vzorků po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 60 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $HV_{30} = 270 \pm 14$.

Změny hodnot povrchové tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.61.



Obr. 61- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost v roztoku H₂SO₄ při teplotě moření 60 °C

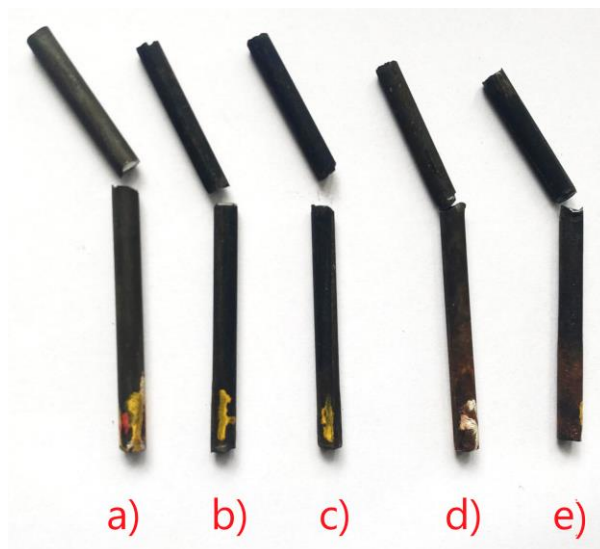
Následně byla naměřena a dopočítána energie potřebná k přerušení vzorků při teplotě moření 60 °C. Hodnoty byly zapsány do tabulky, viz tab.19.

Tab. 19-Energie potřebná k přerušení vzorků v roztoku H₂SO₄ při teplotě 60 °C

Doba expozice [hod]	Úhel výkmitu kladiva [°]				K [J]				\bar{K} [J]	σ [J]
1	103	108			2,72	2,4			2,56	0,16
4	109	109	109		2,33	2,33	2,33		2,33	0
8	111	110	113		2,2	2,27	2,09		2,19	0,08
24	114	114			2,02	2,02			2,02	0
48	115	115			1,96	1,96			1,96	0

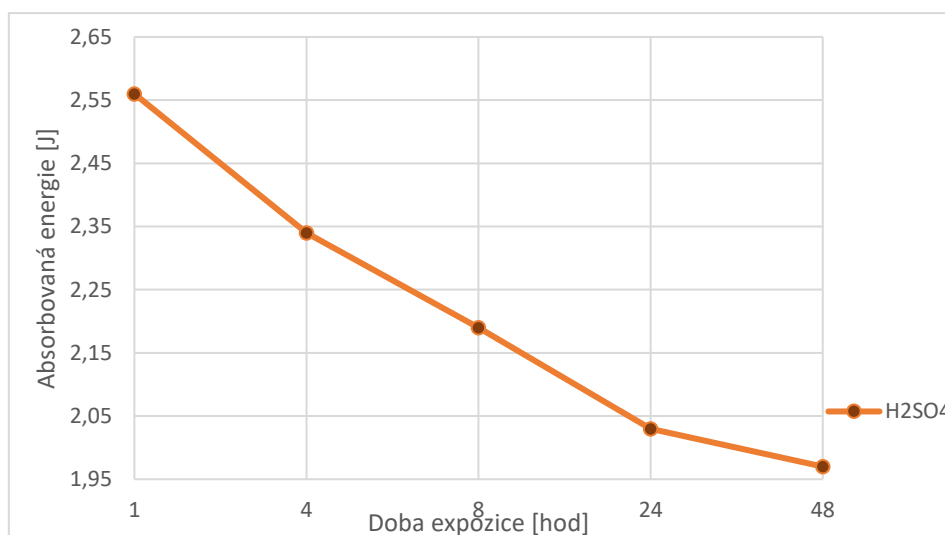
Největší vypočítaná hodnota absorbované energie potřebné pro přerušení vzorku po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 60 °C byla naměřena v 1. hodině expozice a je rovna $K = 2,56 \text{ J} \pm 0,16 \text{ J}$. Nejmenší vypočítaná hodnota absorbované energie potřebné pro přerušení vzorku po moření v roztoku H₂SO₄ při teplotě 60 °C byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $K = 1,96 \text{ J}$.

Vzorky byly seřazeny podle doby expozice a jsou zobrazeny na obr.62.



Obr. 62- Vzorčky po moření v roztoku H_2SO_4 při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ a) po 1. hod. expozice b) po 4. hod. expozice c) po 8. hod. expozice d) po 24. hod. expozice e) po 48. hod. expozice

Změny hodnot energie potřebné k přerušení vzorků tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.63.



Obr. 63- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření v roztoku H_2SO_4 při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$

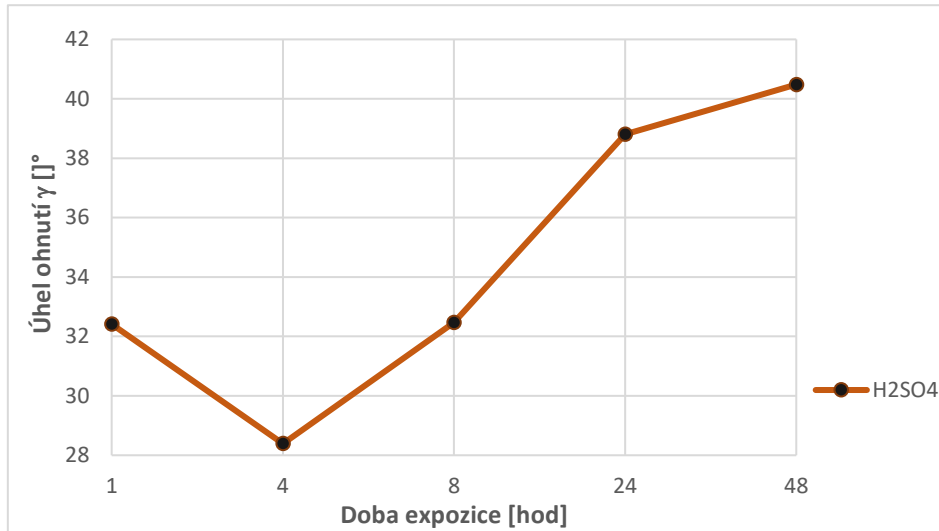
V poslední řadě byla naměřena míra rázové houževnatosti. Změny hodnot míry rázové houževnatosti v průběhu expozic byly zapsány do tab.20.

Tab. 20-Míra rázové houževnatosti po moření v roztoku H_2SO_4 při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$

Doba expozice [hod]	Úhel ohybu γ [°]
1	32,41
4	28,39
8	32,47
24	38,8
48	40,48

Největší hodnota míry rázové energie po moření v roztoku H_2SO_4 při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ byla naměřena ve 48. hodině expozice a je rovna $\gamma = 40,48^\circ$. Nejmenší hodnota míry rázové energie po moření v roztoku H_2SO_4 při teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ byla naměřena ve 4. hodině expozice a je rovna $\gamma = 28,39^\circ$.

Změny hodnot míry rázové houževnatosti vzorků tvrdosti v průběhu expozic byly zobrazeny do grafu, viz obr.64.



Obr. 64- Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v mořících lázních při teplotě mořící lázně $60\text{ }^\circ\text{C}$

5 Diskuze

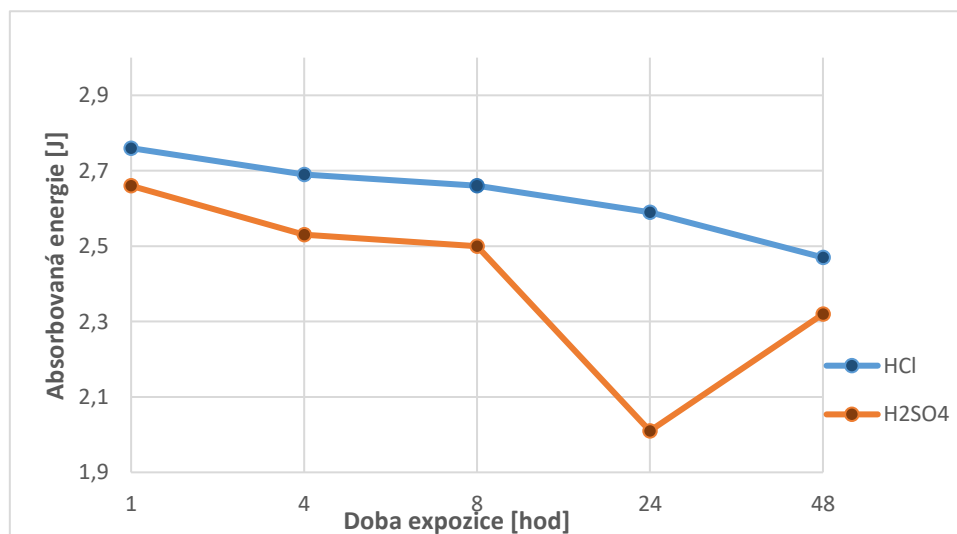
V diskuzi jsou probírány dosažené výsledky a jejich opodstatnění. Cílem experimentální části bylo zjišťování vlivu roztoku HCl a roztoku H₂SO₄ na vrubovou houževnatost pružinového drátu při teplotě 20 a 60 °C. Zjišťování vrubové houževnatosti bylo prováděno dvěma způsoby. První způsob byl zaměřen na vzorky série č. 1, kdy do vzorků byly vytvořeny vruby a poté byly přeraženy na kladivě pro speciální rázové zkoušky drátů. Druhý způsob byl pro vzorky série č. 2, které byly testovány na Izodově kladivě. Zde byly testovány jejich úhly ohybu. V průběhu experimentů byly upravovány počty vzorků drátů, a také nebyly vykonávány vždy stejné zkoušky. Konkrétně je myšlena vnitřní tvrdost a metalografické výbrusy u kterých bylo prokázáno, že se během experimentu nemění. Z tohoto důvodu tyto části experimentu byly vynechány při teplotě 60 °C, a proto byly provedeny pouze při teplotě 20 °C. Nejprve byly změřeny hodnoty pro nenamořený stav drátů.

5.1 Dráty bez moření

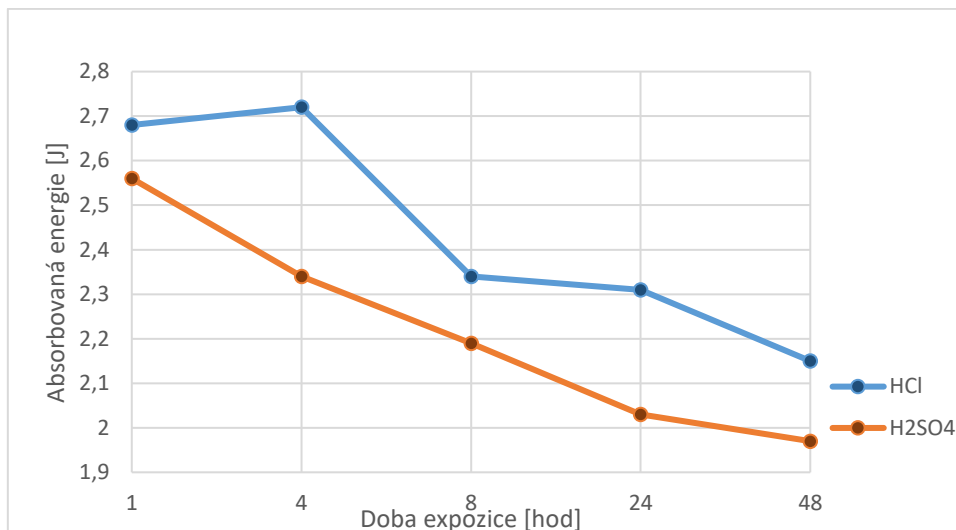
Nejprve byly změřeny vstupní rozměry, hodnoty vnitřní a povrchové tvrdosti. Hodnoty tvrdosti odpovídaly materiálovému stavu oceli ČSN 14 260.

5.2 Diskuze výsledků

Očekávání na začátku experimentů bylo, že s rostoucí dobou vzorku drátů v mořicím prostředí je zmenšována vrubová houževnatost drátů ocelí. Tento předpoklad byl založen na teorii, že dochází k odstraňování oxidů z povrchu materiálu, ale tím pádem dochází k zeslabování průřezu materiálu. Tento předpoklad byl potvrzen, což lze vidět z hodnot energie potřebné k přerážení vzorků, která byla skoro ve všech případech nižší než při předchozím měření. Bylo zjištěno, že roztok H₂SO₄ zmenšuje vrubovou houževnatost více než roztok HCl, a to při obou testovaných teplotách. Při zvyšující se teplotě, roztoky působí více agresivněji a tím pádem dochází i ke většímu zeslabování vzorku, což se negativně podepisuje na vrubové houževnatosti. Aby tento jev byl názornější, tak jsou dané hodnoty vyneseny do grafů viz obr.65 a 66.

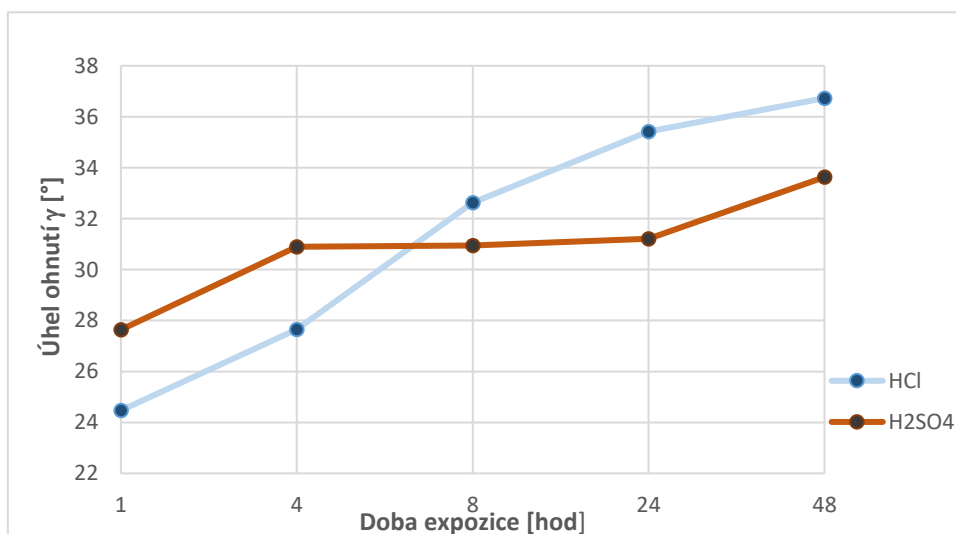


Obr. 65- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření při teplotě 20 °C

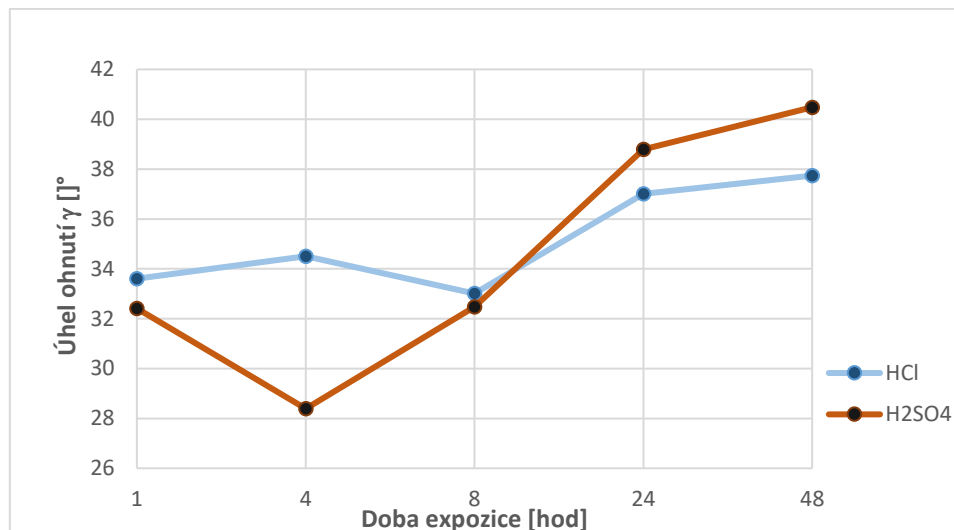


Obr. 66- Graf vrubové houževnatost v závislosti na době expozice moření při teplotě 60 °C

Při zkoušení vzorků série č. 2 bylo opět dokázáno, že moření snižuje rázovou houževnatost, protože byl skoro vždy zvyšován úhel ohybu. Kladivo udeřilo do vzorků vždy stejnou silou. Kdyby moření nemělo žádný účinek, tak by vždy došlo ke stejnému, či přibližně podobnému ohnutí drátů. Zde je ovšem vidět, že úhel byl zvětšován. To znamená, že při konstantní síle byl zvětšován úhel. Tím pádem musely být ovlivněny dynamické mechanické vlastnosti vzorků drátu. Pro názornost byly hodnoty vyneseny do grafů, viz obr.67 a 68. Zde lze postřehnout, že u vzorků série č. 2 mořených v roztoku HCl při 20 °C byla snižována vrubová houževnatost více.

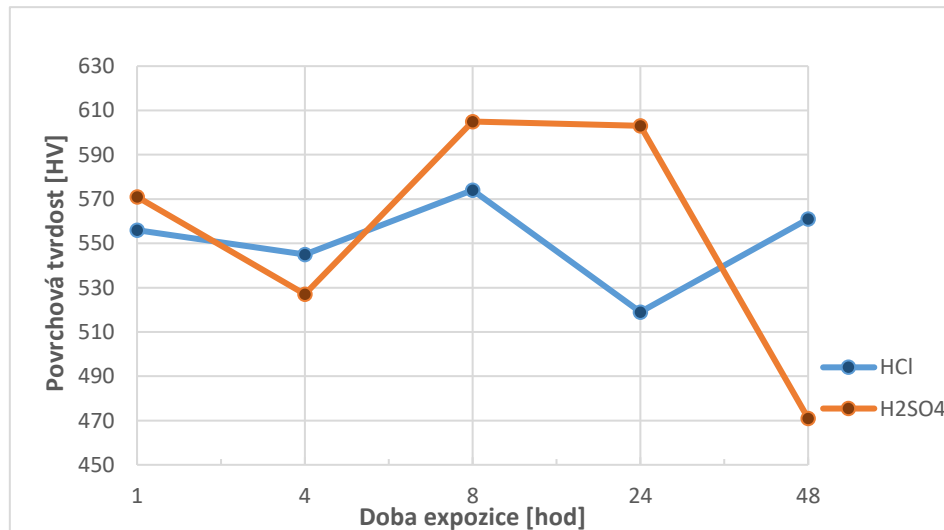


Obr. 67- Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v mořících lázních při teplotě mořící lázně 20 °C

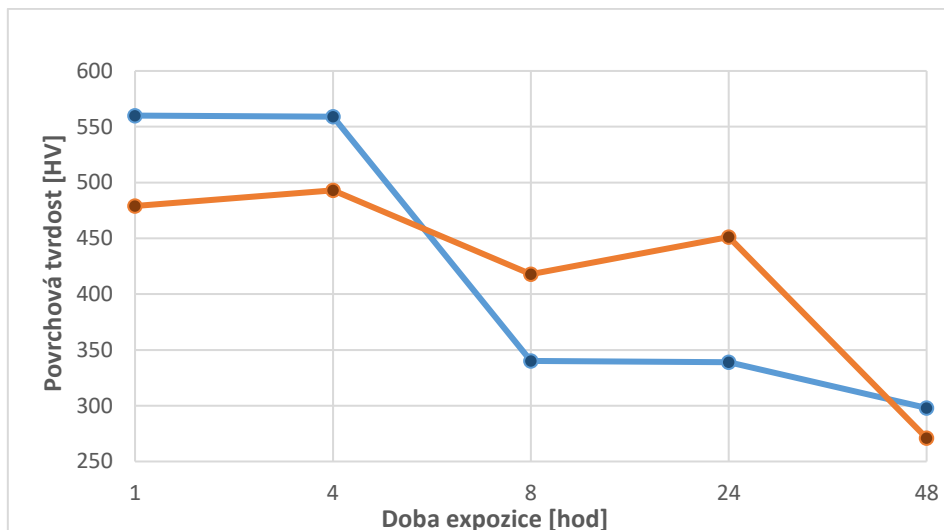


Obr. 68- Graf závislosti velikosti ohybu vzorků na čase expozice v mořicích lázní při teplotě mořicí lázně 60 °C

Povrchová tvrdost byla v průběhu experimentu měřena u obou teplot. Při teplotě 20 °C měla spíše vzestupnou tendenci. Povrchová tvrdost v obou mořicích prostředích byla vyšší než na počátku. Toto je zdůvodněno tím, že nebyly odstraněny oxidy železa, které jsou tvrdší než daný materiál. Naopak při teplotě 60 °C došlo k výraznému snížení povrchové tvrdosti. Toto je způsobeno tím, že byly důkladněji odstraněny oxidy železa, a také došlo k oslabování povrchu drátu. Grafické znázornění povrchové tvrdosti je na obrázcích, viz obr.69 a 70.



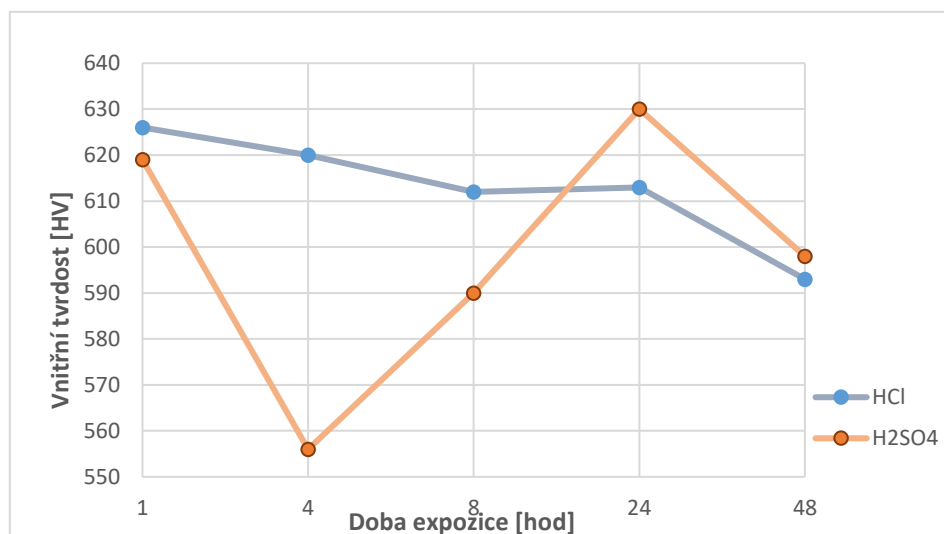
Obr. 69- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost při teplotě moření 20 °C



Obr. 70- Graf vlivu doby expozice na povrchovou tvrdost při teplotě moření 60 °C

Na obr.69 a 70 jsou hodnoty pouze orientační, protože zde byla vypočítána vysoká směrodatná odchylka.

Z hlediska vnitřní tvrdosti nedošlo k významné změně hodnot. Je to z toho důvodu, že moření probíhá pouze na povrchu, a ne uvnitř materiálu. Vnitřní struktura materiálu nebyla roztoky nijak ovlivněna. Hodnoty vnitřní tvrdosti jsou vyneseny do grafu, viz obr.71.



Obr. 71- Graf vnitřní tvrdosti po moření

6 Závěr

Daná bakalářská práce probírá vliv mořící lázně na vrubovou houževnatost oceli. V rešeršní části byly probírány kapitoly: teorii moření, vlivech moření na korozi a na povrchové vlastnosti oceli, difúzi při moření, zkouškách k určení houževnatosti, tepelném zpracování a rekrytalizaci. Tyto kapitoly úzce souvisí s experimentálním programem, který byl rozdělen do dvou částí. První část experimentálního programu byla o vlivu mořící lázně na vrubovou houževnatost oceli při 20 °C. Druhá část experimentálního programu byla o vlivu mořící lázně na vrubovou houževnatost oceli při 60 °C

Tato bakalářská práce je zaměřená na experimentální část, kde bylo za úkol prokázat vliv mořící lázně na vrubovou houževnatost oceli. Dle naměřených hodnot lze konstatovat, že dochází ke snižování vrubové houževnatosti. Čím déle je vzorek v mořící lázni, tím více je jeho vrubová houževnatost snižována. Zároveň bylo zjištěno, že roztok HCl oslabuje materiál méně než roztok H₂SO₄. V rychlosti moření rozhoduje teplota, kdy při větší teplotě dochází k výrazně většímu snižování vrubové houževnatosti. V praxi je mořeno až 70 % ocelových produktů alespoň jednou během své výroby, tudíž je tato informace zásadní při výběru mořícího prostředí. Dnes spolu úzce souvisí časové a ekonomické hledisko, kdy čím méně času je stráveno výrobou při výrobě ocelových produktů, tím více je tato možnost pro podniky zajímavější, bohužel i za cenu horších mechanických vlastností výsledného produktu.

Citovaná literatura

- [1] Ekomor [online]. 2023 [cit. 2024-02-19]. Dostupné z: www.ekomor.cz/cs/procesy/moreni
- [2] ŠTURC, Josef. Moření oceli. Praha: SNTL, 1985.
- [3] Galvanovna.eu[online].2016[cit.2024-02-19]. Dostupné z: <http://www.galvanovna.eu/moreni-nerez-oceli/>
- [4] RONEŠ, Josef and Miroslav JAROŠ. 1955. Moření oceli a litiny. Praha: Státní nakladatelství technické literatury. Řada strojírenské literatury.
- [5] CALKER, van, G. Eisen DENK, G. BERGMANN a Z STAHL. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie. 1960. 1960.
- [6] SINNOTT, R.K. Coulson and Richardson's Chemical Engineering. 1993. Elsevier Ltd. All rights reserved., 1993. ISBN 978-0-08-041865-0.
- [7] NOLL, K. E., W. T. DAVIS a J. R. DUNCAN, ARBOR, Ann, ed. Air pollution control and industrial energy production [online]. Volume 22, Issue 2. American Institute of Chemical Engineers, 1976 [cit. 2024-02-19]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/aic.690220237](https://doi.org/10.1002/aic.690220237)
- [8] World stainless [online]. 2020 [cit. 2024-02-19]. Dostupné z: https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Euro_Inox/Passivating_Pickling_CZ.pdf.
- [9] Firma Jerousek [online]. 2023 [cit. 2024-02-19]. Dostupné z: www.firma-jerousek.cz/pasivace-povrchu
- [10] VRABEC, Martin a Jindřich KAFKA. Technologie obráběn. 2006. nakladatelství ČVUT, 2006. ISBN 80-01-03434-8.
- [11] KREIBICH, Viktor. Teorie a technologie povrchových úprav. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1999 dotisk. ISBN 80-01-01472-X.
- [12] BENEŠ, Antonín. Mechanické technologie kovů. 1967. Nakladatelství SNTL, 1967.
- [13] PLUHAŘ, Jaroslav a KORITTA, Josef. Strojírenské materiály. 2. vyd. Praha: SNTL, 1977.
- [14] PLUHAŘ, Jaroslav. Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu. Praha: SNTL, 1987.
- [15] KUČERA, Jaroslav. Difúze v tuhých roztocích kovů. Praha: Academia, 1973.
- [16] SKÁLOVÁ, Jana; KOUTSKÝ, Jaroslav a MOTYČKA, Vladislav. Nauka o materiálech. 4. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2003. ISBN 978-80-7043-874-9.
- [17] KRAUS, Václav. Technologie tepelného zpracování 1. Plzeň: ZČU, 1992. ISBN 80-7082-071-3.
- [18] Fe-C and Fe-Fe₃C. Online. In: ZIELU20. Wikipedia. 2011. Dostupné z: <https://cs.m.wikipedia.org/wiki/Soubor:Fe-C-cs.svg>. [cit. 2024-02-29].
- [19] TM. Ftmmachinery. Online. JORDAN. FTM. 2023. Dostupné z: <https://www.ftmmachinery.com/blog/11-heat-treatments-of-metal.html>. [cit. 2024-05-12].
- [20] Heatreaters & Engineers [online]. 2024 [cit. 2024-02-19]. Dostupné z: <https://www.heatreaters-engineers.com/Normalizing.html>

- [21] Welding and NDT [online]. 2024 [cit. 2024-02-19]. Dostupné z: <https://www.weldingandndt.com/basics-of-heat-treatment-for-metallic-material-part-1/coarse-grain-annealing/>
- [22] VĚCHET, Stanislav a Karel NĚMEC. Slide serve [online]. 2024 [cit. 2024-02-19]. Dostupné z: <https://www.slideserve.com/laksha/tepeln-zpracov-n-ocel-druhy-a-zp-soby>,
- [23] RADIS, Rene, Sabine SCHWARZ, Sabine ZAMBERGER a Ernst KOZESCHNIK. AIN Precipitation During Isothermal Annealing of Ultra Low Carbon. Steel research international. 2001, 2001(07), 82.
- [24] JEONG, Daeho; PARK, Jiho; AHN, Soojin; SUNG, Hyokyung; KWON, Yongnam et al. Effect of stabilization annealing on SCC susceptibility of β -annealed Ti-6Al-4V alloy in 0.6 M NaCl solution. Steel research international. 218n. 1., roč. 2018, č. 24, s. 101-111.
- [25] SEDLÁČEK, Vladimír. Zotavení a rekrystalizace. Fyzikálně metalurgická řada. Praha: Academia, 1985. ISBN (Váz.):.
- [26] HIMMEL, Laurence. Recovery and Recrystallization of Metals. Interscience Publishers, 1963. Metallurgical Society of AIME. Physical Metallurgy Committee, 1962.
- [27] GJOSTEIN, N.A., MUELLER, W. N. (ed.). Energetics in metallurgical phenomena. Vol. II. New York, Gordon & Breach, 1965, 1965.
- [28] ČESKÁ AGENTURA PRIO STANDARTIZACI. 414260, Ocel 14 260 Si-Cr. 2.1994.
- [29] KRASIJ, Andrij. Ověřování ztráty houževnatosti drátů z legovaných ocelí pomocí rázové zkoušky. Bachelor's thesis. University of West Bohemia, Faculty of Mechanical Engineering Plzeň: University of West Bohemia, 2022.
- [30] DING, Ziyi a KONYUKHOV, Alexander. Modelling of cutting with arbitrary kinematics. Special study of contact algorithms. Phdthesis. Karlsruhe Institute of Technology: Karlsruhe Institute of Technology, 2018.