

# **VLIV REDUKČNÍ TAVENINY NA MOŘENÍ KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ**

## **INFLUENCE OF REDUCING SALT BATH TO STAINLESS STEELS PICKLING**

Ing. Pavel Váňa<sup>1</sup>, Ing. Petra Váňová, Ph.D.<sup>2</sup>, Ing. Roman Pěnčík<sup>3</sup>, Bc. Radim Koláček<sup>2</sup>

<sup>1</sup>EKOMOR, s.r.o., Lískovec 397, 739 30 Frýdek-Místek, <sup>2</sup>Vysoká škola báňská-  
Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálového inženýrství, Katedra  
materiálového inženýrství, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, <sup>3</sup>Bochemie a.s., Lidická  
326, Bohumín

### **Souhrn**

Lepší rozpustnost nízkovalemtních kovových oxidů a kovů v mořicích kyselinách byla důvodem pro zařazení redukčních tavenin před mořicí kyseliny, zvláště při moření vysocelegovaných ocelí a slitin. Budou uvedeny výsledky optické emisní spektroskopie s buzením doutnavým výbojem (metoda GDOS) a chemické analýzy okujové vrstvy řádkovacím elektronovým mikroskopem u vysocelegovaných ocelí před a po působení redukční taveniny. Přednáška bude doplněna o výsledky praktických testů materiálů o různém chemickém složení s použitím redukční taveniny.

Klíčová slova: redukční tavenina, mořicí kyselina, okujová vrstva

### **Summary**

The reason for application of reducing salt bath pickling technology prior to the acid pickling technology is better solubility of the low valent metal oxides and metals, especially for high-alloy steels and alloys. The results of the Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOS) and chemical analysis of the scales by Scanning Electron Microscope of the high alloy steel before and after the treatment of the reducing salt bath will be presented. The paper will be completed by the results of the practical tests of materials with variable chemical composition with reducing salts.

Key words: reducing salt, pickling acid, scale.

### **Úvod**

Při tváření za tepla, tepelném zpracování a svařování dochází na povrchu kovů k tvorbě oxidických vrstev – okují. Chemické složení okují závisí především na chemickém složení oceli, dále na teplotě tváření, složení pecní atmosféry, teplotě a době žíhání, způsobu chlazení apod. Okuje mají, na rozdíl od základní matrice, rozdílné mechanické vlastnosti (tvrdost, křehkost), což brání navazujícím tvářecím postupům (např. válcování, tažení) a proto musí být odstraněny.

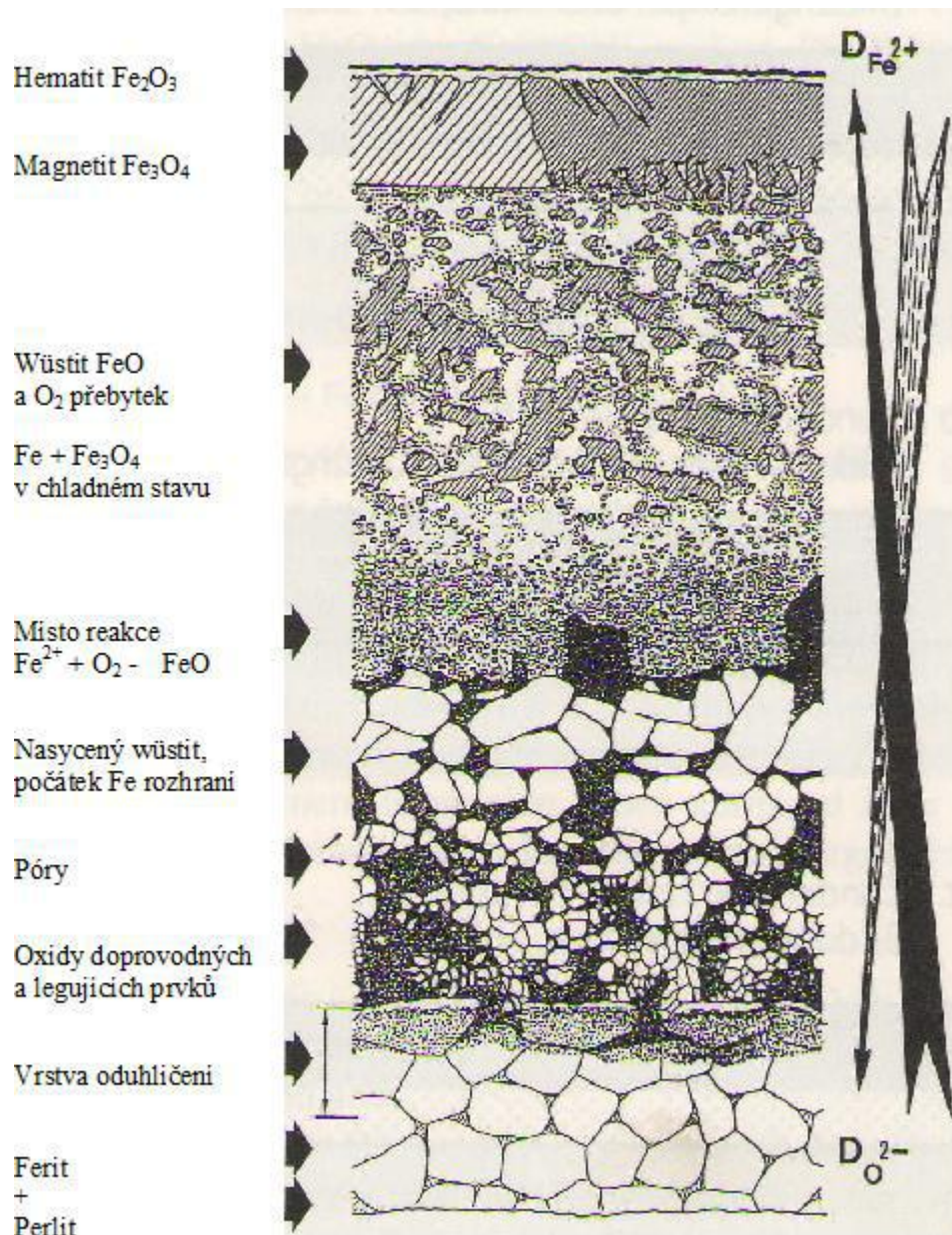
Má-li být zaručena dobrá korozní odolnost po finálním zpracování je rovněž bezpodmínečně nutné odstranění okují.

Nejčastěji se k odstranění okují používají chemické způsoby jejich rozpouštění v roztocích anorganických kyselin - moření - za tvorby kovových solí. Před vlastní moření bývá často zařazen postup (mechanický, chemický), který následný mořicí postup usnadní nebo urychlí.

**Moření** je obecně základní a nejrozšířenější postup povrchové úpravy ocelí, který zásadně ovlivňuje jak navazující technologické procesy (tváření), procesy povrchových úprav (galvanizaci, povlakování) tak i korozní chování samotných kovů. V největší míře je využíváno jako mezioperační postup mezi teplým a studeným tvářením ocelí (moření za tepla i za studena válcovaného pásu, moření svitků drátů, trub a tyčí a pod.). Uvádí se, že z celkově vyráběné světové produkce oceli je 60 – 70 % nejméně 1x mořeno v průběhu výrobního cyklu. Moření je složitý elektrochemický proces, při kterém probíhá množství chemických a elektrochemických reakcí, vyvolaných tvorbou lokálních elektrochemických článků mezi oxidy kovů a základní kovovou maticí v kyselém elektrolytu. Dochází k rozpouštění případně odtržení oxidické vrstvy a souběžně se rozpustí i část matrice, přiléhající k okujové vrstvě. Mořicí roztoky jsou zředěné anorganické kyseliny nebo jejich směsi, často s přísadkami dalších látek. Jejich složení se liší podle složení ocelí.

Pro moření uhlíkatých ocelí se používá v současnosti převážně kyselina chlorovodíková (HCl) a méně již kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Použití jiných mořicích roztoků je vyjímečné.

Obr. 1 znázorňuje schematicky stavbu okuje u uhlíkaté, nelegované oceli. Tloušťky jednotlivých fází okujové vrstvy se pohybují v rozmezí 5 – 50 μm. Při moření musí být odstraněny všechny fáze včetně oduhličené vrstvy. Legující prvky, které se shromažďují nad kovovou maticí, se chovají při žíhání různě – každý podle své afinity ke kyslíku a schopnosti difuze mřížkou. Shromažďují se tam i prvky nerozpustné nebo obtížně rozpustné v kyselinách – C, Si nebo jejich binární sloučeniny s kovy, které obvykle dále zhoršují mořitelnost ocelí.

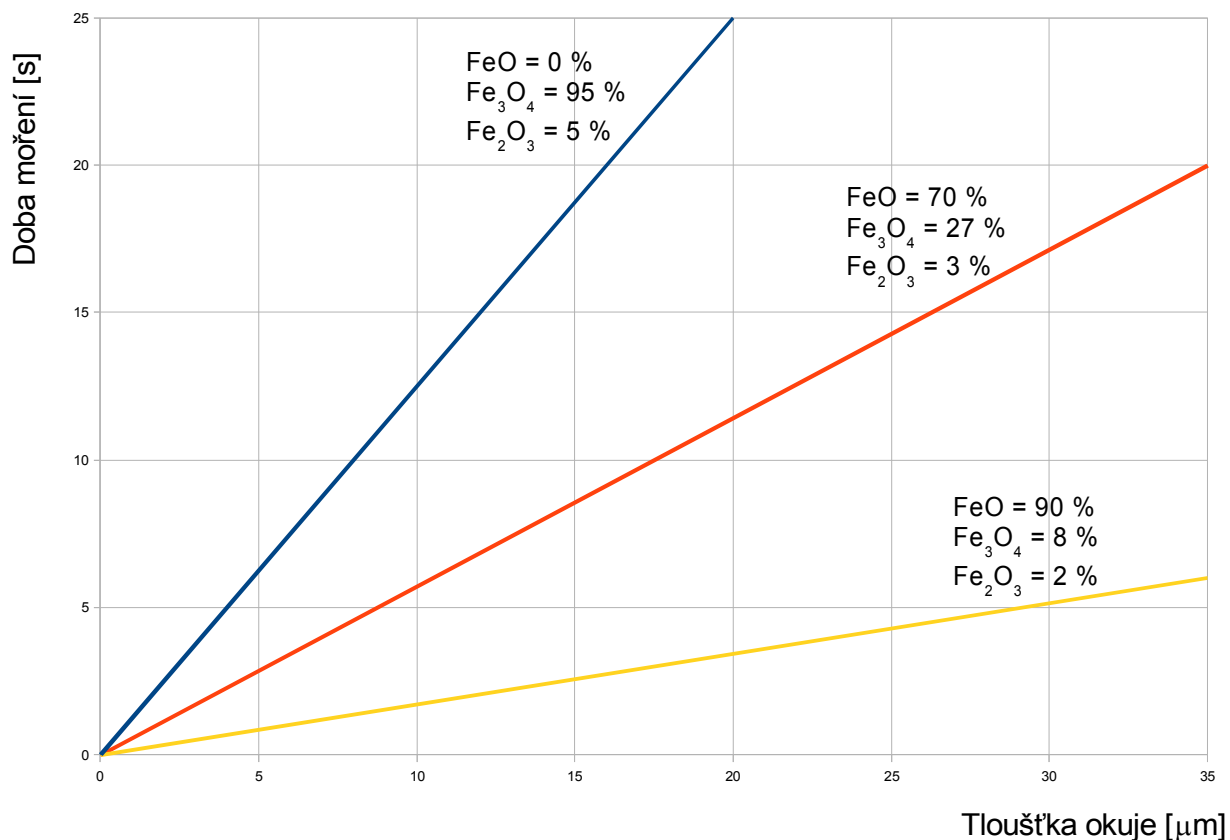


**Obrázek 1.: Schematické znázornění stavby okujové vrstvy na ocelovém povrchu uhlíkaté, nelegované oceli vytvořené v oxidační atmosféře.**

### Vztah mezi mořitelností a složením okuje – uhlíkaté oceli

Okuj u uhlíkaté, nelegované oceli je tvořena v převážné míře oxidy železa. Chemické složení okuje, její tloušťka a pórovitost ovlivňují rozhodujícím způsobem mořitelnost oceli. Mořící postup probíhá nejrychleji, pokud okuj obsahuje maximální množství wüstitu ( $\text{FeO}$ ), určité množství magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a minimálně hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Z praktického hlediska to tedy znamená, že **nejlépe rozpustným oxidem v kyselinách je oxid s nejnižším mocenstvím kovu – wüstit. Rozpustnost oxidů železa klesá se vzrůstajícím mocenstvím.** I wüstit je však méně rozpustný, než základní matrice. Grafické potvrzení tohoto tvrzení je na obr. 2. Tři typy okují rozdílného chemického složení na povrchu za studena válcovaného pádu byly mořeny v kyselině solné a byla porovnáována doba moření. Nejdelší mořící časy vykazala okuj obsahující nejvíce oxidů železa nejvyššího mocenství. Pro praktickou aplikaci to znamená, že např. u zařízení pro moření pásu bývá před moření zařazen lamač okují, tryskač nebo hladicí válcování s minimálním úběrem, čímž dojde k narušení nebo odstranění hematitové vrstvy. Jiná varianta je vytvoření okuje vhodné pro moření

úpravou žíhací atmosféry při předchozím tepelném zpracování nebo vhodným chlazením.



**Obrázek 2.: Závislost doby moření na složení a tloušťce okuje.**

### Moření korozivzdorných ocelí a slitin.

Korozivzdorné (vysocelegované, ušlechtilé) oceli jsou oceli s vyššími obsahy legujících prvků, především Cr a Ni. Díky svému složení dosahují vyšší chemické odolnosti, pevnosti a tepelné stálosti (kyselinovzdorné, žáruvzdorné, žárupevné). Je samozřejmé, že moření je mnohem obtížnější. Obecně se uvádí se, že doba moření legovaných ocelí je až 10 x delší než u ocelí nelegovaných a používaná mořicí média musí být jiná, mnohem agresivnější.

Podle struktury mřížky rozlišujeme oceli:

- **austenitické** (Cr 16 – 35 %, Ni 7 – 26%, Mo < 6 %, C < 0,12 %, N<sub>2</sub> < 0,5%, Cu, Mn, S),
- **feritické** (Cr 13 – 30 %, C < 0,1%, Si < 1 %, Mo < 4,5 %),
- **martenzitické** (Cr 12 -18 %, C 0,05 – 1,2 %, Ni < 7 %, Mo do 3 %, Ti),
- **duplexní** (Cr 19 – 28 %, Mo < 5 %, Ni < 7 %).

Pro vytvoření dalších či zlepšení stávajících vlastností jsou oceli legovány dalšími kovy a se změnou chemického složení oceli dochází k změnám složení okujové vrstvy nebo matrice, přiléhající k okujové vrstvě.

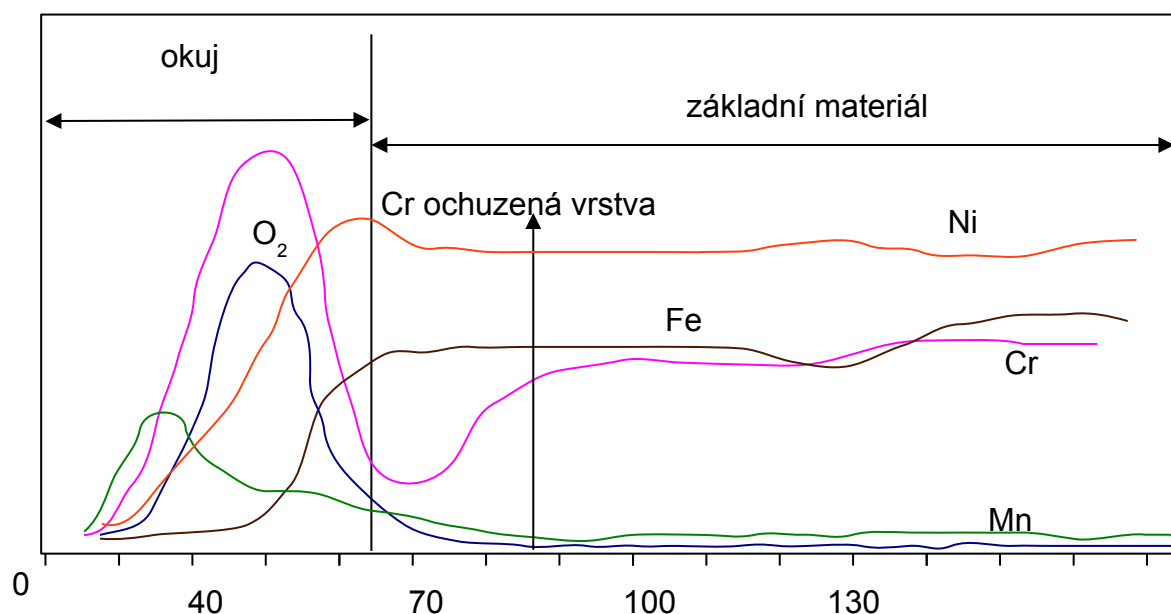
Mimo oxidy železa obsahuje okuj i oxidy legujících prvků **Cr, Ni, Mn, V, Ti, Mo,**

Al, Si a Cu. Vedle čistých oxidů obsahuje mřížka i směsné oxidy – spinely  $(Me^{II}O)$ ,  $(M^{III}_2O_3)$  – kde Me a M jsou obecně kovy. Neexistuje žádná jednoznačná závislost mezi tloušťkou a složením okujové vrstvy na jedné straně a teplotou a dobou tepelného zpracování a složením atmosféry na straně druhé. Existují určité souvislosti mezi složením základního materiálu a složením okuje, což následně zásadním způsobem ovlivňuje mořitelnost ocelí. Podle složení oceli lze navrhnout technologii mořením (kyselina, směs kyselin), případně navrhnout vhodnou předúpravu, která mořicí proces usnadní případně urychlí. Důležitou roli hraje i druh mořeného produktu – pás, drát, trubky, tyče apod., jiným hlediskem je skutečnost, zda se jedná o mezioperační či finální úpravu produktu.

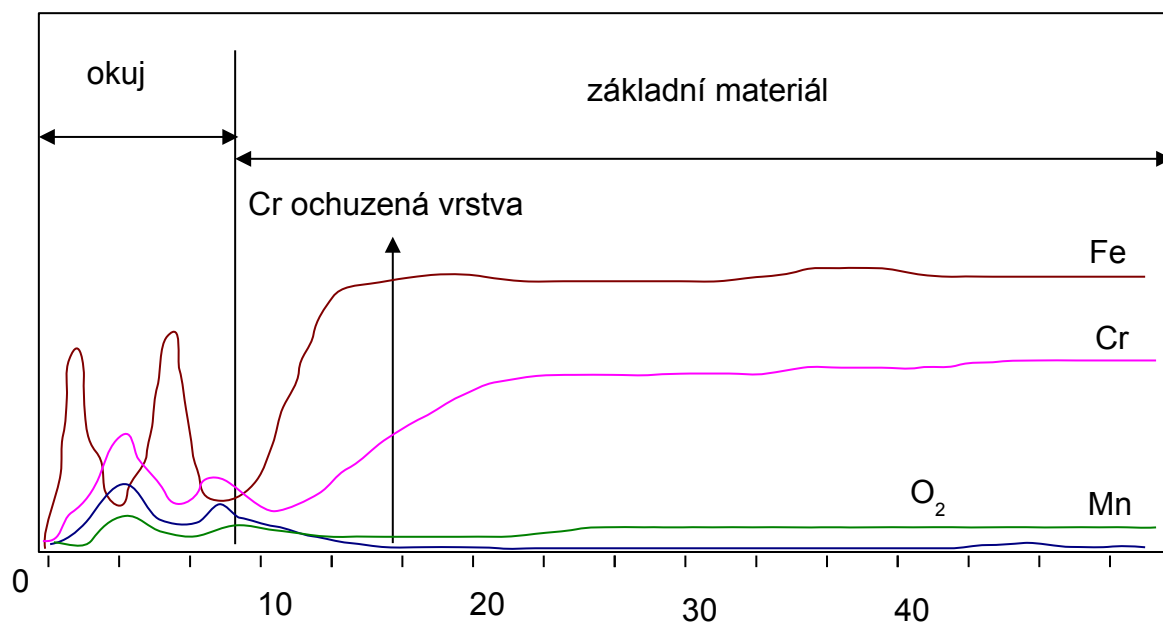
### Vliv prvků na strukturu okuje

**Chrom** ovlivňuje **zásadně složení okuje a mořitelnost u vysocelegovaných ocelí**. Z kovové matrice difunduje chrom při tvorbě okuje až do nejvyšších vrstev. Kyslík difunduje v opačném směru a protože afinita chromu vůči kyslíku je vysoká, tvoří se na povrchu vrstva oxidu chromitého, obsahující pouze malá množství Fe a Ni. Podobně jako Cr se chová Mn. Vnitřní vrstva okuje už neobsahuje takové množství oxidu chromitého, obsahuje spinely, objevují se místa obohacená Si, Al. Pod oxidickou vrstvou je matrice ochuzená o chrom, která musí být s ohledem na nižší korozní odolnost rovněž mořením odstraněna.

Nekontrolované podmínky při tepelném zpracování vedou ke kolísání tloušťky a složení okuje. U zpracování pásu (teplota, atmosféra, chlazení) lze vytvořit podmínky pro řízenou tvorbu takové okuje, která je lépe mořitelná. U drátů, obzvláště ve svitcích, je to složitější. Tloušťka okuje u drátů je 20 – 100x větší než u pásu. Tloušťka okuje u austenitických drátů 18/9 při teplotě 1040 – 1065 °C a době žihání 30 – 60 min mezi 13 – 23 μm a u AISI 430 při stejné atmosféře, době žihání a teplotě 790 – 845 °C je 12 – 17 μm. Obecný závěr – pro tloušťku okuje u drátů není jednoznačná závislost na teplotě, době žihání a obsahu kyslíku v atmosféře. Metodou GDOS byl sledován hloubkový profil rozložení prvků v okuji a matrici u drátů z austenitické a feritické oceli a průběh je znázorněn na obr. 3 a 4.



**Obrázek 3: Schematické rozložení prvků austenitické oceli (AISI 304).**



**Obrázek 4: Schematické rozložení prvků feritické oceli (AISI 430).**

U austenitické oceli AISI 304 vidíme zřetelný nárůst obsahu chromu v okujové vrstvě, přičemž jeho křivka koresponduje přesně s obsahem kyslíku, což potvrzuje jeho vysokou afinitu ke kyslíku. Zajímavé je i chování manganu, jeho difuze srovnatelná s chromem. Povrchová vrstva okuje je tedy tvořena velmi špatně rozpustnými oxidy chromu a manganu. Železo se dostává do povrchové vrstvy minimálně a niklem se obohacuje pouze část okujové vrstvy přiléhající k matici.

Zcela odlišné je rozložení prvků v okuji vidíme u feritické oceli AISI 430. Překvapivě v tomto případě obsahuje horní vrstva více železa a teprve fáze pod ní obsahuje směs oxidů chromu a manganu. Směrem k matici je vytvořena další fáze obohacená železem a těsně u matrice je opět fáze oxidů chromu a manganu. Toto rozložení zřejmě koresponduje s tepelným zpracováním vzorku.

### **Postupy používané k moření vysocelegovaných ocelí**

**Nejpoužívanější kyseliny** pro moření vysocelegovaných ocelí jsou kyselina solná (HCl) a kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hlavně však směsi kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>) s kyselinou fluorovodíkovou (HF) nebo kyseliny sírové (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) s kyselinou fluorovodíkovou (HF) a peroxidem vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Pro urychlení a zlepšení** moření se před kyseliny zařazují postupy, které proces urychlují:

- mechanické odokujení (tryskání, lámání, ohýbání) – svitky drátů, pás
- KMnO<sub>4</sub> + NaOH (feritické oceli) – drát, trubky
- elektrolýza v roztocích Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - pás
- elektrolýza v taveninách (NaOH, KOH)
- oxidační tavenina (NaOH, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>),

- redukční tavenina (NaOH, NaH).

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

### Předmoření v redukční tavenině

Jako redukční hydridová tavenina je při povrchových úpravách hlavně vysocelegovaných ocelí a slitin označován roztavený a odvodněný hydroxid sodný, obsahující redukční složku hydrid sodný (NaH). Hydrid sodný je do taveniny dodáván ve formě koncentrátu Feropuru (13 – 16 % NaH) a je v redukční tavenině udržován v koncentracích, při kterých je schopen alespoň částečně zredukovat okujovou vrstvu. Hydroxid sodný, který je nosnou složkou taveniny, nereaguje s většinou kovů (Fe, Cr, Ni, Cu, Nb, Mn, W, Mo, Si) obsažených v ocelích. Rovněž oxidy těchto kovů, pokud jsou součástí okujové vrstvy, se rozpouští v tavenině NaOH minimálně a pouze při dlouhodobém působení. Výjimku tvoří kovy nebo jejich oxidy, které s hydroxidem sodným chemicky reagují (např. Zn, Al, Ti) za tvorby komplexních oxo-aniontů.

Při použití redukční hydridové taveniny je klíčová její schopnost redukovat oxidy kovů ve vrstvě okují Hydrid sodný, obsažený v tavenině, redukuje některé oxidy okujové vrstvy a stupeň redukce okujové vrstvy lze charakterizovat rozdílem obsahu kyslíku v okujové vrstvě před a po expozici v tavenině.

Principiálně se jedná o dva druhy redukčních reakcí podle obecných rovnic 1 a 2:



Redukovatelnost jednoduchých oxidů kovů hydridem sodným klesá v řadě **NiO - CoO - CuO - FeO (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) - Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>**. Nikl, kobalt, měď a železo se vyredukuje ze všech oxidů nejnanežně a redukce probíhá až na kov. Přelom v redukci tvoří mangan, jehož vyšší oxidy se redukuje pouze na MnO a následně Cr, jehož oxidy se za podmínek redukční taveniny redukuje na CrO pouze z části.

Obecně platí, že hydroxidy a oxidy téhož prvku v různých oxidačních stavech se od sebe zřetelně liší svými acidobazickými vlastnostmi. Hydroxid nebo oxid v nižším oxidačním stavu je vždy bazičtější a tedy i lépe rozpustnější v kyselinách. Rozpustnost čistých kovů v kyselinách je ještě vyšší, důvody jsou elektrochemické.

Dlouhodobé praktické použití redukčních tavenin potvrdilo jejich universální chemickou schopnost, připravit vhodně okujovou vrstvu pro její jednodušší, rychlejší a efektivnější mořící proces.

Nejčastěji je k moření ušlechtilých ocelí používána směs HNO<sub>3</sub> + HF. Kyselina fluorovodíková je slabá kyselina se silným sklonem k tvorbě komplexních fluoridů kovů a kyselina dusičná je silná kyselina s oxidačními účinky, která snadno přechází v různé oxidační nebo redukční formy. Průběh reakcí oxidické vrstvy se směsí kyselin je následující. V první fázi dochází k rozpouštění oxidů kovů a základní matrice ochuzené o chrom kyselinou dusičnou a následuje přechod rozpuštěných kovů do fluoridových komplexů reakcí s HF. Se zvyšující se koncentrací komplexních fluoridů se rozpustnost těchto komplexů snižuje a začnou vypadávat ve formě kalů.

Kyselina dusičná se používá u austenitických ocelí v koncentracích do 14 – 16

hm. % ve směsi s 3 – 5% HF při teplotách do 50 °C. Směs nejlépe rozpouští železo a chrom, což umožňuje snadný vznik fluorokomplexů železa a chromu a to je příčinou snadného přemoření feritických nebo martenzitických ocelí ve směsích těchto kyselin. Vyšší obsahy HF podporují rozpouštění základní matrice, malé obsahy udržují malou rychlost moření. Pro moření feritických a martenzitických ocelí se používají nižší koncentrace a teploty kyselin (8 % HNO<sub>3</sub> + 1 – 3% HF při 40 °C) nebo např. 10% HNO<sub>3</sub> + 0,7 – 1 % HF buď za teploty okolí nebo dokonce ochlazovaná ( exotermická reakce).

Moření austenitických, feritických a martenzitických ocelí probíhá rovněž ve směsích H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HF. Směs musí mít rozpouštěcí schopnost pro kovy a oxidy kovů zvýšenu přidávkem oxidační složky (peroxid vodíku, provzdušnění). Tyto směsi jsou ekologicky výhodnější (exhalace, nepřítomnost rozpustných dusičnanů), pro moření vysocelegovaných ocelí nejsou však tak universální jako směsi HNO<sub>3</sub> + HF. Kombinace s redukční taveninou zvyšuje počet značek ocelí (feritických, martenzitických), které lze omořit.

### **Testování povrchu ocelí a slitin s použitím redukční taveniny**

Experimentálně bylo provedeno testování povrchu vybraných ocelí a slitin s použitím redukční taveniny jako prvního kroku předúpravy s následným kyselinovým domořením. V některých případech byla použito srovnání redukce při vyšší koncentraci NaH (okolo 2 hm.%) a koncentraci technologické (0,2 – 0,3 hm. % NaH).

Cílem testování bylo stanovení chemického složení okujové vrstvy u drátů v různých stupních povrchové úpravy (výchozí stav, po působení redukční taveniny a po moření v kyselinách). Okujová vrstva se hodnotila v příčném řezu pomocí řádkovací elektronové mikroskopie (SEM), což zahrnovalo dokumentaci okujové vrstvy z různých míst po obvodu drátu, semikvantitativní rtg. mikroanalýzu a měření tloušťky okují. Mikroanalýza hodnotila odlišné fáze oxidické vrstvy a základní materiál do hloubky 20 až 40 μm pod povrchem. Pro srovnání byla provedena semikvantitativní rtg. mikroanalýza matrice. Pozorování okujové vrstvy bylo prováděno řádkovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-6490LV v odražených elektronech (BE). Semikvantitativní rtg. mikroanalýza byla prováděna analyzátozem Inca X-act jako plošná analýza.

Vzorky byly zpracovány dle níže uvedeného postupu:

1. Vážení vzorků, fotodokumentace, analýza povrchu řádkovací elektronovou mikroskopií.
2. Expozice vzorků v redukční tavenině (teplota 410 °C, koncentrace NaH 0,22 – 0,32 hm. %, resp. 2 hm. %), chlazení a oplach vodou, sušení.
3. Vážení vzorků, fotodokumentace, analýza povrchu řádkovací elektronovou mikroskopií.
4. Finální povrchová úprava ve zvolených kyselinách, oplach vodou, sušení.
5. Vážení vzorků, fotodokumentace, analýza povrchu řádkovací elektronovou mikroskopií.

### **Výsledky a diskuze**

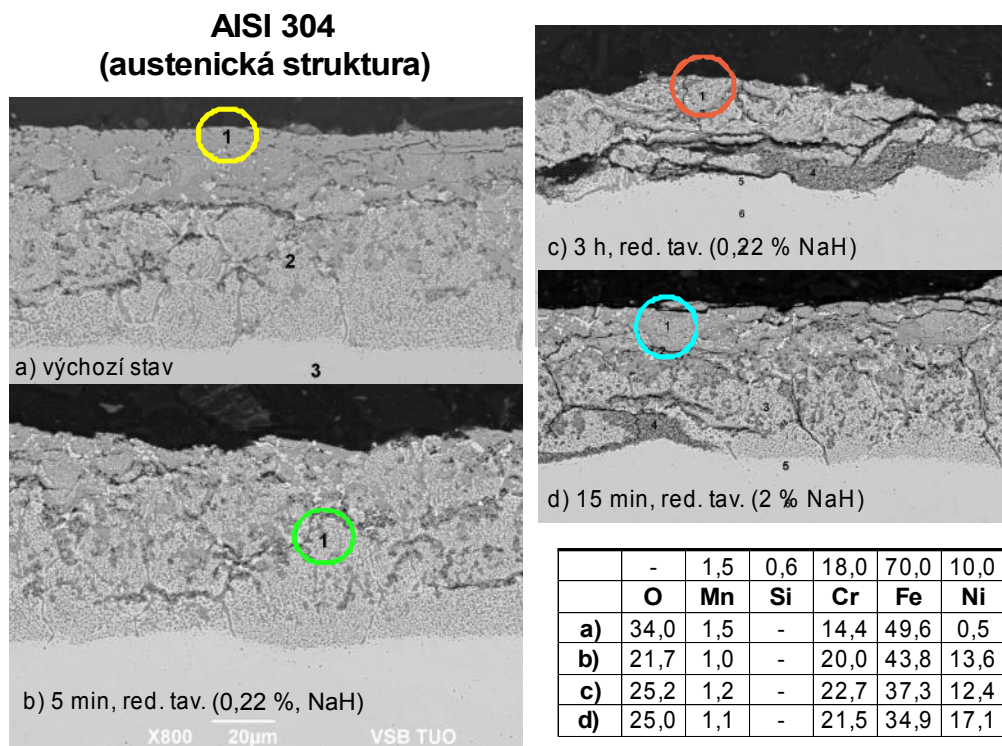
**Austenitická ocel AISI 304** byla exponována kratší a delší dobu v redukční tavenině obvyklého složení (0,22 % NaH) a v tavenině s vyšším obsahem NaH (2 %).



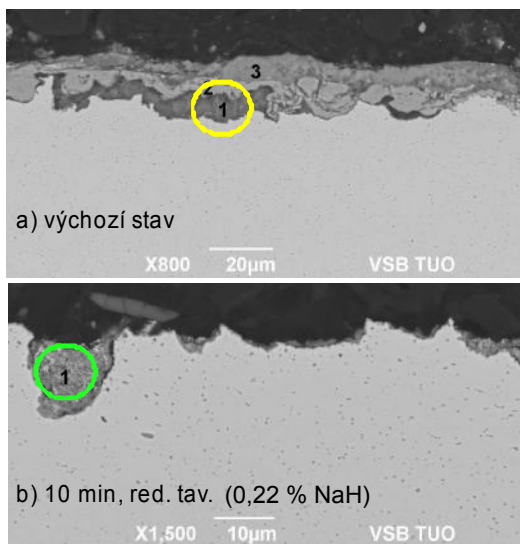
V označených místech byly provedeny chemické analýzy prvků – obr. 5. V prvním řádku je, a stejně i v dalších vzorcích, pro srovnání uvedeno chemické složení podle normy.

Výsledky měření obsahu kyslíku ukázaly, že jak délka expozice v tavenině tak o řád vyšší koncentrace NaH **zásadně neovlivní** redukovatelnost okujové vrstvy. Je zřejmé, že na redukovatelnost okuje má zásadní vliv přítomnost vyššího obsahu železa v okuji (oxid chromitý je redukovatelný obtížně). Prvková analýza povrchu vstupního vzorku ukazuje (obr. 3), že Mn difunduje ještě o něco více do okujové vrstvy než Cr a křivka obsahu kyslíku koresponduje s křivkou obsahu chromu v okujové vrstvě. Okujová vrstva přiléhající k matici se mírně obohacuje Ni.

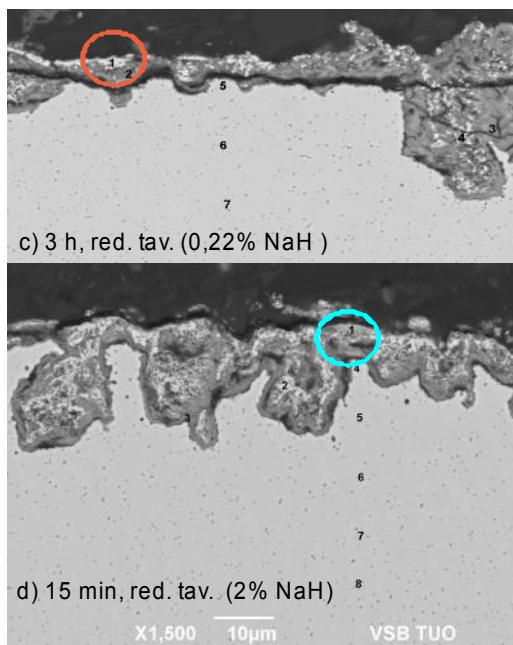
**Feritická ocel AISI 430** byla exponována v tavenině za stejných podmínek jako austenitická. Okujová vrstva má jiné složení a při redukcí se chová odlišně (obr. 6). V okujové vrstvě (obr. 4) jsou vytvořeny vícefázové struktury oxidů, přičemž dvě fáze s vyšším obsahem Fe a nižším obsahem kyslíku obklopují mezifáze Cr a Mn s vyšším obsahem kyslíku. Zajímavé je chování vzorků při redukcí. Porovnáním kratší a delší expozice v tavenině za standardních podmínek vidíme, že při delší expozici (3 hod.) se vytváří nejdříve vrstva kovového Fe s minimálním obsahem Cr, k čemuž pravděpodobně přispívá původní struktura vrstvy. Po expozici v tavenině s řádově vyšším obsahem NaH dochází k výraznému poklesu kyslíku v okuji, to však zřejmě souvisí s lokálním vyšším obsahem Fe a neredukovatelností oxidu chromitého.



**Obrázek 5: Úbytek okujové vrstvy a její chemické složení [hm. %] po moření v redukční tavenině a následném domoření v kyselině. (AISI 304).**



**AISI 430  
(feritická struktura)**

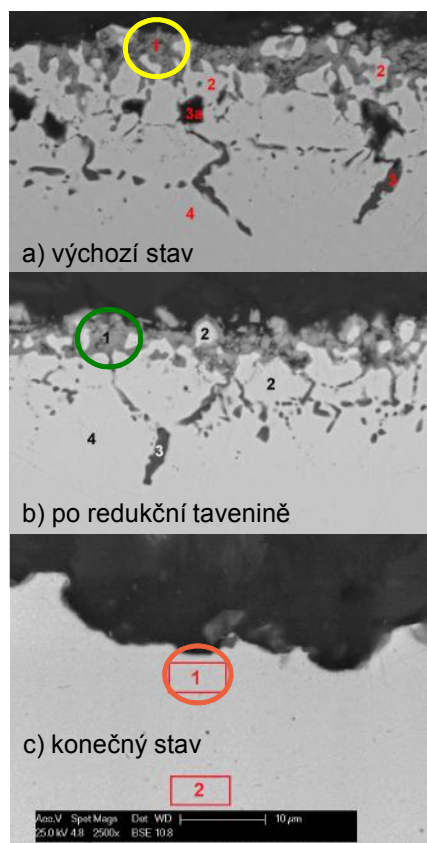


	-	1,1	0,8	17,0	80,0	-
	<b>O</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
<b>a)</b>	37,0	2,7	0,4	34,0	22,6	0,9
<b>b)</b>	22,8	2,1	0,3	16,9	54,8	-
<b>c)</b>	-	-	-	1,5	98,5	-
<b>d)</b>	12,9	1,4	-	4,3	79,5	-

**Obrázek 6: Úbytek okujové vrstvy a její chemické složení [hm. %] po moření v redukční tavenině a následném domoření v kyselině. (AISI 430).**

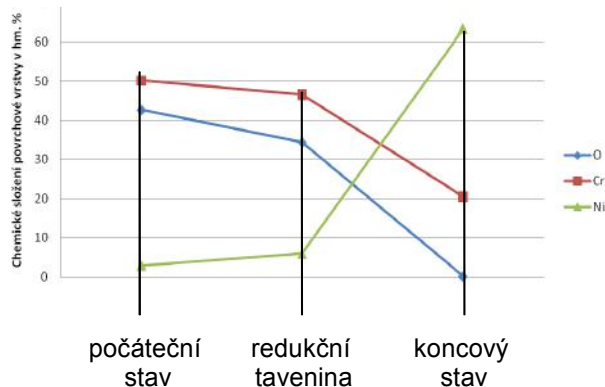
Pro doplnění uvádíme redukce okujové vrstvy u slitin s odlišným chemickým složením.

Slitina obsahující **61 % Ni, 23 % Cr, 14 % Fe a 1,4 % Al** je prakticky nemořitelná v kyselinách. Na povrchu (obr. 7) je ve výchozím stavu spojitá, oxidická fáze tvořená v převažující míře oxidy chromu. Ve vrstvě jsou dále do cca 6 hm. % zastoupeny Fe, Ni, Ti a Al. Při redukci v tavenině dojde ke snížení obsahu kyslíku cca o 20 %. Následné domoření v kyselině umožní získat čistý povrch zbavený oxidů. Bez taveniny nelze u této slitiny zcela odstranit okujovou vrstvu.



### Slitina Ni/Cr/Fe

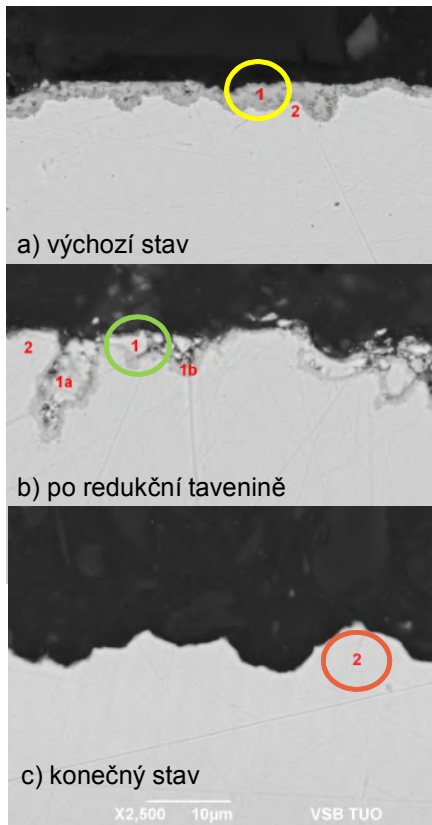
		1,4	-	-	23,0	14,0	61,0
	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
a)	42,7	0,9	-	2,2	50,2	1,1	2,9
b)	34,4	0,9	-	2,2	46,6	3,6	6,0
c)	-	0,8	0,5	-	20,5	14,7	63,5



**Obrázek 7: Úbytek okujové vrstvy a její chemické složení [hm. %] po moření v redukční tavenině a následném domoření v kyselině. (slitina Ni/Cr/Fe).**

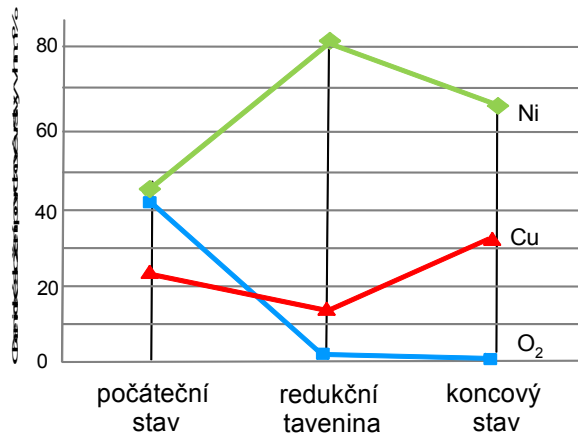
Slitina obsahující **66 % Ni, 31 % Cu a 1,5 % Fe** je zcela odlišná složením, (matrice, okujová vrstva) od vysocelegovaných ocelí. Oxidická vrstva je tvořena souvislou vrstvou oxidů Ni a Cu (obr. 8). Obsahy těchto prvků v oxidické vrstvě korespondují s obsahy v matrici. Po redukcí dojde ke snížení obsahu kyslíku v okujové vrstvě asi o 90 % a odmoření v neoxidující HCl je krátké. Změna obsahu kyslíku u dvou dobře redukovatelných oxidů (NiO, CuO) potvrzuje takřka úplnou redukci oxidů. Redukovaná vrstva ani matrice nevyžadují moření ve směsných kyselinách, vyhovuje neoxidující kyselina solná. Povrch po moření v kyselině je čistý, je bez zbytků oxidů.

**Titan** je svým korozním chováním naprosto odlišný od ostatních testovaných vzorků (obr. 9). Povrch je pokryt vrstvou oxidů Ti, na povrchu jsou patrné hluboké záběhy do matrice, které jsou rovněž pokryty oxidy. Oxidy titanu nejsou redukovatelné redukční taveninou a ani čistým NaH. NaOH obsažený v tavenině však reaguje s povrchovou oxidickou vrstvou, kterou naruší a následný krátkým domořením v netopené směsné kyselině (HNO<sub>3</sub> + HF) se vrstva odstraní.

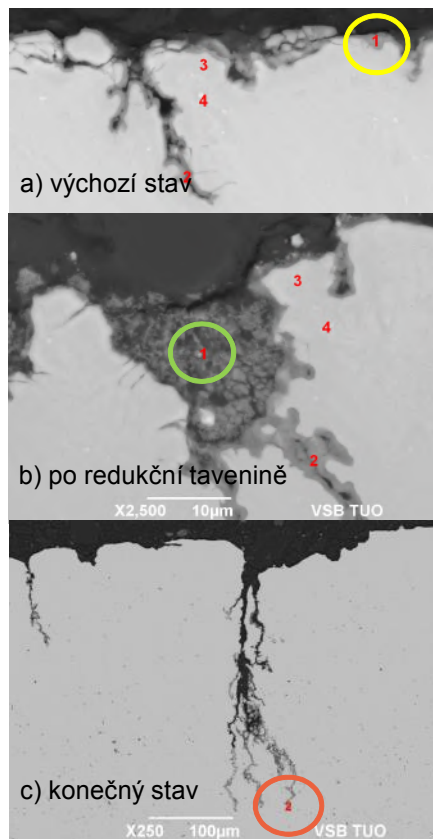


### Slitina Ni/Cu/Fe

	-	1,0	31,0	1,5	66,0
	O	Mn	Cu	Fe	Ni
a)	27,8	0,9	23,8	1,3	46,2
b)	0,7	-	14,6	1,7	83,1
c)	-	1,0	32,6	1,8	64,6

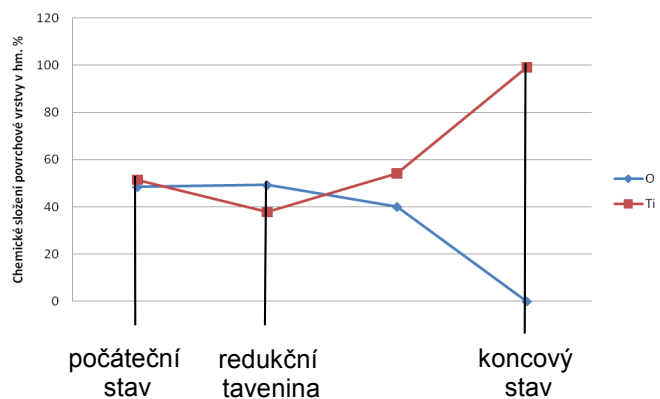


**Obrázek 8: Úbytek okujové vrstvy a její chemické složení [hm. %] po moření v redukční tavenině a následném domoření v kyselině. (slitina Ni/Cu/Fe).**



### Slitina Ti

	-	-	-	99,2	-	-	-
	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
a)	48,5	-	-	51,5	-	-	-
b)	49,3	-	0,6	37,8	-	3,1	-
c)	40,1	-	-	54,2	-	-	-



**Obrázek 9: Úbytek okujové vrstvy a její chemické složení [hm. %] po moření v redukční tavenině a následném domoření v kyselině. (slitina Ti).**

## **Závěr**

Byly provedeny analýzy oxidických vrstev a matrice u drátů z austenitické a feritické oceli, slitin s vysokým obsahem Ni a kovového Ti. Potvrdily se údaje o mechanismu úplné nebo částečné redukce okují v redukční tavenině, což jen potvrzuje vhodnost zařazení tohoto způsobu předúpravy v 17 mořárnách austenitických a feritických ocelí ve světě.

Speciálně pro vysoce legované slitiny s Cr, Mo, Ni a Nb, které vyžadují pro moření kyseliny nebo směsi o vyšších koncentracích a teplotách a náročnější způsoby likvidace odpadů než u vysocelegovaných ocelí se zdá, že použití redukční taveniny zlepší a urychlí jejich moření, případně umožní využití mořicích kyselin při nižších teplotách a koncentracích složek. Výsledky jsou podporou pro nové aplikace použití redukční taveniny.

*Věnováno památce prof. Jiřího Mosteckého, jednoho z autorů vynálezu redukční technologie.*

### **Literatura:**

- Dr. Rafael Rituper.: Beizen von Metallen, Eugen G. Leuze Verlag, D-7968 Saulgau/Württ (Auflage 1993)
- Vladimír Číhal.: Korozivzdorné oceli a slitiny, Academia Praha 1999
- J. Klikorka, B. Hájek, J. Votinský.: Obecná a anorganická chemie, SNTL Praha 1985
- J.Tržil, J. Ullrych, P.Danihelka.: Termodynamická stabilita hydridové odokujovací lázně, 14. konference o moření ocelí, Malenovice 1989
- P.Váňa, P. Peřina, K. Mec.: Historie a další perspektiva odokujování v redukčních taveninách, 17. konference o moření ocelí, Linz, Rakousko 1991
- P. Váňa.: Porovnání mořicích vlastností redukčních a oxidačních alkalických tavenin, 19. konference o moření ocelí, Beroun 1995