

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Korozní vlastnosti slinutých karbidů

Autor: **Bc. Jiří JANEČEK**
Vedoucí práce: **Doc. Dr. Ing. Antonín KŘÍŽ**

Akademický rok 2014/2015

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne:

.....

podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Janeček	Jméno Jiří	
STUDIJNÍ OBOR	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Dr. Ing. KRÍŽ	Jméno Antonín	
PRACOVIŠTĚ	ZČU – FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Korozní vlastnosti slinutých karbidů		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2015
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	77	TEXTOVÁ ČÁST	45	GRAFICKÁ ČÁST	32
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Cílem diplomové práce bylo určení korozního chování slinutých karbidů v závislosti na použitém pojivu, velikosti zrna, použitém korozním prostředí a v závislosti na zbytkovém napětí ve vzorku. V praktické části byly vzorky zkoušeny pomocí metody potencionálních křivek.</p> <p>Jako vzorky byly voleny slinuté karbidy s niklovými, kobaltovými a komplexními pojivy s různou velikostí zrna. Jako korozní prostředí byla zvolena uměle vytvořená důlní voda a 0,1M NaOH roztok.</p>
<p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p>Slinuté karbidy, koroze, kobalt, nikl, wolfram, WC-Co, degradace</p>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Janeček	Name Jiří	
FIELD OF STUDY	Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Dr. Ing. KRÍŽ	Name Antonín	
INSTITUTION	ZČU – FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Corrosion properties of sintered carbids		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2015
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	77	TEXT PART	45	GRAPHICAL PART	32
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	<p>The aim of this thesis was to determine the corrosion behavior of sintered carbides depending on the binder, grain size, residual stress in the sample and used corrosion environment.</p> <p>The samples of sintered carbides were investigated by using anodic polarization method. For investigation were used samples of sintered carbides with nickel, cobalt and complex binders. As a corrosive environment were used artificial mine water and 0,1M NaOH solution.</p>
KEY WORDS	Sintered carbides, corrosion, cobalt, nickel, tungsten, WC-Co, degradation

Poděkování

Hned na úvod bych moc rád poděkoval svému vedoucímu práce. Doc. Dr. Ing. Antonínu Křížovi za cenné rady a odborné vedení. Dále bych rád poděkoval Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D. za spolupráci a výpomoc při měření.

Tato diplomová práce vznikla za podpory projektu ESF OP VpK „Posílení spolupráce mezi vysokými školami, výzkumnými ústavy a průmyslovými partnery v Plzeňském kraji - CZ.1.07/2.4.00/17.0052“. Tento projekt napomohl při propojení výstupů diplomové práce mezi aplikačním a akademickým prostředím.

Obsah

TEORETICKÁ ČÁST	4
1 Úvod	4
2 Korozní vlastnosti materiálů	5
2.1 Koroze.....	5
2.1.1 Rozdělení koroze	5
2.1.2 Chemická a elektrochemická koroze.....	7
2.1.3 Termodynamické možnosti koroze	8
2.2 Oxidace a redukce	9
2.3 Pasivace	10
3 Rozdělení materiálů dle korozních vlastností	11
3.1 Kovové materiály.....	11
3.2 Anorganické nekovové materiály.....	14
3.3 Degradace polymerních materiálů.....	15
4 Korozní vlastnosti slinutých karbidů	16
4.1 Vliv pojiva slinutých karbidů na korozní vlastnosti	16
4.1.1 Výskyty koroze slinutých karbidů	16
4.1.2 Kobaltová pojiva	16
4.1.3 Komplexní pojiva	17
4.1.4 Niklová pojiva	17
4.1.5 Slinuté karbidy bez pojiv.....	17
4.1.6 Závislost korozní odolnosti slinutých karbidů na hodnotě pH	17
4.2 Vliv velikosti zrn WC na korozní chování WC-Co.....	18
4.3 Koroze slinutých karbidů při obrábění dřeva	19
4.3.1 Zdroje koroze ve dřevě.....	19
4.3.2 Vliv umělého sušení.....	19
4.3.3 Kyselost dřeva.....	20
4.4 Pasivace, pseudopasivace slinutých karbidů WC-Co.....	21
4.5 Degradace slinutých karbidů při iontovém čištění.....	21
4.6 Stripping tenkých vrstev z povrchu slinutých karbidů.....	22
5 Popis polarizační metody	23
5.1.1 Kvantitativní korozní teorie	24
5.1.2 Měření polarizačního odporu.....	27

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
6 Cíle práce.....	28
7 Seznam použitých slinutých karbidů	28
8 Korozní prostředí	29
8.1 Uměle vytvořená důlní voda	29
8.2 0,1M NaOH roztok.....	29
9 Příprava vzorků.....	29
10 Metoda polarizačních křivek.....	30
10.1 Tříelektrodové zapojení.....	30
10.1.1 Použité elektrody.....	31
10.2 Použitá zařízení.....	32
10.3 Parametry korozních testů	32
11 Vliv pojiva.....	33
11.1 Použité slinuté karbidy	33
11.2 Naměřené křivky	33
11.2.1 a) kyselého prostředí (důlní voda)	33
11.2.2 Vyhodnocení vlivu pojiva (důlní voda)	35
11.2.3 b) alkalického prostředí (0,1M NaOH).....	36
11.2.4 Vyhodnocení vlivu pojiva (0,1M NaOH)	38
12 Vliv velikosti částic.....	39
12.1 Použité slinuté karbidy	39
12.2 Naměřené polarizační křivky	39
12.2.1 a) kyselého prostředí (důlní voda).....	39
12.2.2 Vyhodnocení vlivu velikosti částic (důlní voda).....	40
12.2.3 b) alkalického prostředí (0,1M NaOH).....	41
12.2.4 Naměřené polarizační křivky	41
12.2.5 Vyhodnocení vlivu velikosti částic (0,1M NaOH).....	42
13 Vliv obsahu pojiva.....	43
13.1 Použité slinuté karbidy	43
13.2 Naměřené polarizační křivky	43
13.2.1 a) kyselého prostředí (důlní voda).....	43
13.2.2 Vyhodnocení obsahu pojiva (důlní voda)	48
13.2.3 b) alkalického prostředí (0,1M NaOH).....	49
13.2.4 Vyhodnocení obsahu pojiva (0,1M NaOH)	54

14	Přehled průměrných hodnot Rp pro jednotlivé slinuté karbidy	55
15	Vliv zbytkových napětí	56
15.1	Příprava vzorků.....	56
15.2	Měření zbytkových napětí.....	56
15.3	Naměřené polarizační křivky	57
15.4	Vyhodnocení vlivu zbytkových napětí (důlní voda).....	59
16	Teplotní degradace slinutých karbidů	59
16.1	Nárazové teplotní zatížení.....	59
16.2	Příprava vzorků.....	60
16.3	Režimy ohřevu.....	60
16.4	Skutečné průběhy teplot teplotního ohřevu.....	61
16.5	Vzorky po nárazovém tepelném zatížení	63
16.6	Prvková analýza povrchu.....	64
16.6.1	Ohřev 600°C, prodleva na teplotě 0min.....	64
16.6.2	Ohřev 600°C, prodleva na teplotě 5min.....	65
16.6.3	Ohřev 600°C, prodleva na teplotě 10min.....	67
16.6.4	Ohřev 700°C, prodleva na teplotě 0min.....	69
16.6.5	Ohřev 700°C, prodleva na teplotě 5min.....	71
16.6.6	Ohřev 700°C; prodleva na teplotě 10min.....	72
16.7	Vyhodnocení.....	74
17	Diskuze výsledků.....	74
17.1	Vliv pojiva	74
17.2	Vliv velikosti částic.....	75
17.3	Vliv množství pojiva.....	75
17.4	Vlivu zbytkových napětí.....	77
17.5	Teplotní degradace.....	77
18	Závěr	78
19	Seznam Obrázků	80
20	Seznam Tabulek.....	82
21	Zdroje.....	84

TEORETICKÁ ČÁST

1 Úvod

Výjimečná odolnost slinutých karbidů proti opotřebení daná kombinací tvrdého kovového pojiva s tvrdým karbidem má za následek jejich použití v mnoha technických oblastech. Kromě jejich vysokého výkonu v oblasti hornictví a v aplikaci na řezné nástroje se slinuté karbidy stále více používají v mnoha jiných průmyslových aplikacích, jako jsou těsnicí kroužky, obložení, ventilů, trysek, pilové listy a mixéry kapalin. Tyto aplikace slinutých karbidů se od tradičních použití liší v tom, že výrazně prodlužují vyžadovanou životnost a lze očekávat, že součásti z nich vyrobené zůstanou v provozu po dobu několika let. Pokud jsou součásti vystaveny nejen opotřebení, ale jsou také v kontaktu s chemicky agresivním prostředím, pak koroze může hrát významnou roli v degradaci povrchu a může významně urychlit opotřebení.

2 Korozní vlastnosti materiálů

2.1 Koroze

Korozí se rozumí poškozování materiálu vznikající reakcí s jeho okolím. Koroze je hlavním prostředkem, jímž kovy ztrácejí své vlastnosti. Koroze doslova snižuje únosnost materiálu a způsobuje koncentrace napětí. Náklady na údržbu jsou často spojeny s působením koroze a prevence proti korozi je důležitá v mnoha provedeních. Koroze není vyjádřena konstrukční hodnotou vlastnosti jako ostatní vlastnosti, ale spíše v kvalitativním hledisku, jak je materiál imunní, odolný, citlivý nebo velmi náchylný ke korozi. [1]

Korozní systém „materiál - prostředí“ přechází do stavu s nižší volnou entalpií, čímž způsobuje samovolný průběh koroze. Důsledkem těchto samovolných reakcí je znehodnocování materiálu, které se liší od jiných, i žádoucích reakcí, kterými jsou materiály podrobovány záměrně (rozpouštění kovů, leptání). [2]

Koroze je obvykle elektrochemický proces, který má základní rysy makročlánku. Například některé kovy jako je zlato a stříbro, lze nalézt v zemi v přirozeném stavu a mají malou tendenci korodovat. Železo je mírně aktivní kov a koroduje rychle v přítomnosti vody. Přirozený stav železa je oxid železa a nejčastější železná ruda je hematit s chemickým složením Fe_2O_3 . Nejčastějším korozním produktem železa je $FeOOH$ – červená rez.

Průběh degradace materiálů může být odlišný, od změn vzhledu materiálu (ztráta lesku, barvy) až po jeho úplný rozpad (porušení celistvosti v celém průřezu).

Koroznímu napadení nepodléhají jen kovy a jejich slitiny, ale také nekovové materiály, např. anorganické látky silikátové či keramické (sklo, beton), organické látky (guma, plasty - degradace) a další materiály. [2]

2.1.1 Rozdělení koroze

Korozi je možno rozdělit:

Podle vzniku: a) koroze chemická

b) koroze elektrochemická

Podle vzhledu: a) koroze rovnoměrná

b) koroze nerovnoměrná

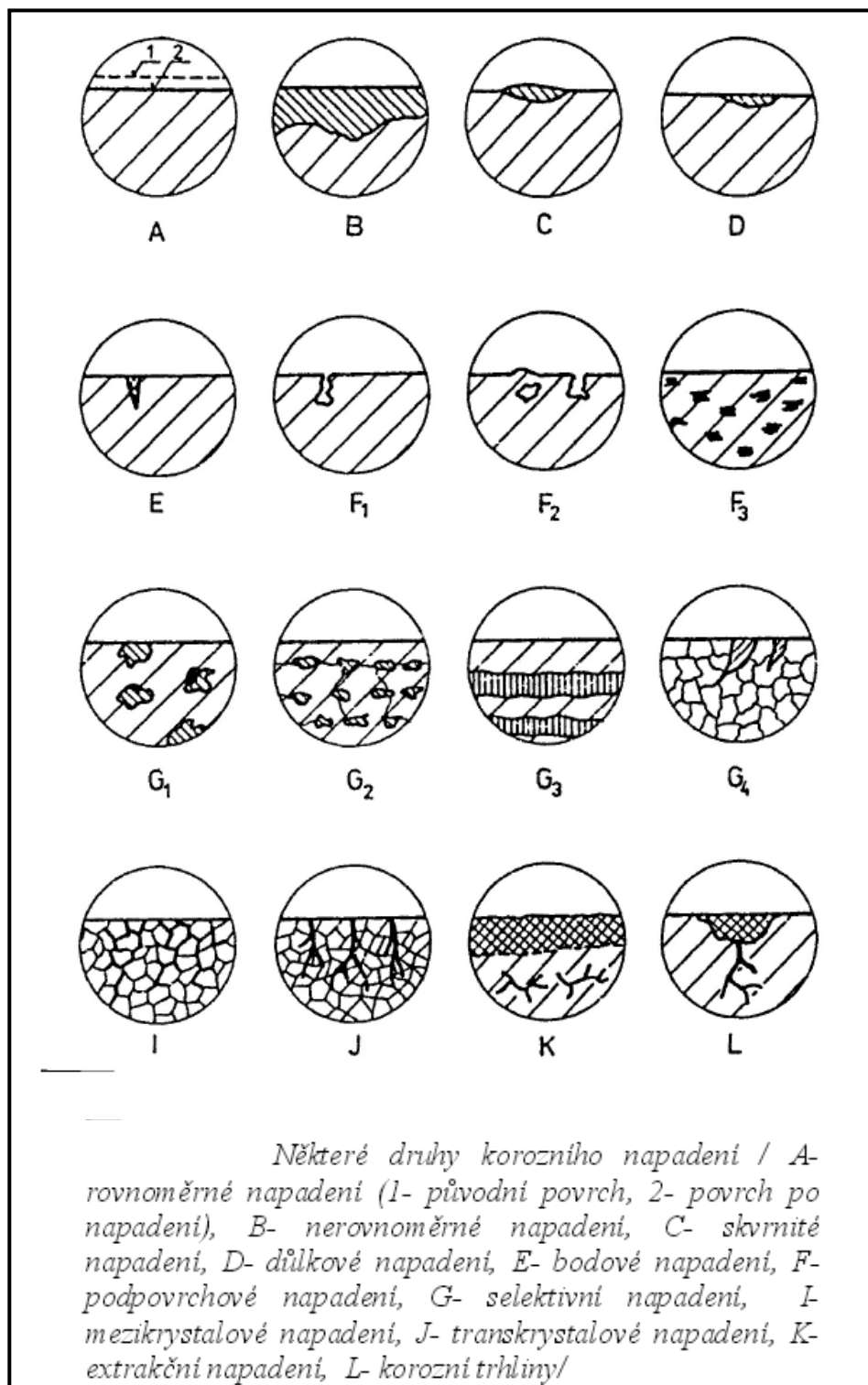
Podle druhu: a) rovnoměrné napadení

b) místní napadení

c) důlkové napadení

d) bodové napadení

- e) mezikrystalové napadení
- f) transkrystalové napadení
- g) selektivní napadení [21]



Obr. 1 Druhy korozního napadení [2]

2.1.2 Chemická a elektrochemická koroze

Korozi na základě jejího mechanismu rozdělujeme na korozi chemickou a elektrochemickou. Při tomto dělení nastává problém, jelikož i elektrochemická reakce je reakcí chemickou.

Elektrochemická korozní reakce se od čistě chemické oxidačně-redukční reakce liší anonymitou reagujících částic (konkrétní částice oxidovadla a konkrétní atom kovu se nemusí bezprostředně setkat a elektrony si mohou vyměňovat prostřednictvím elektricky vodivé fáze, jež je v kontaktu s elektricky vodivou fází).

Za neelektrochemickou korozní reakci lze předpokládat korozi roztavenými kovy (nejsou iontově vodivé – konstrukční kov není ve styku s elektrolytem, ale je ve styku s prostředím elektronově vodivým). Během koroze v roztavených kovech není kov oxidován, ale zůstává v nulovém oxidačním stupni.

Koroze následně vzniká rozpouštěním konstrukčního kovu v tavenině, nebo vznikem fází, které způsobují ztrátu soudržnosti konstrukčního kovu. Jestliže ale bude uvažováno i „fyzikální“ rozpouštění jako chemická přeměna (dochází ke změně vazby), potom i koroze roztavenými kovy je koroze chemickou.

Charakter čisté chemické přeměny má koroze organickými látkami, které nejsou elektrolyty, nebo v plynech při absenci povrchových vrstev. Jako další příklad je možno uvést tzv. karbonylovou korozi.

Za neelektrochemickou (korozní) přeměnu může být také pokládán nežádoucí vznik hydridů, či nitridů. Dalším příkladem chemické interakce kovů a prostředí je vibrační koroze (koroze třením).

Čistě fyzikální podstatu má ve většině příkladů kavitace. Vyskytuje-li se na poškození součástí významně i anodické rozpouštění (vyvolané kavitačním poškozením ochranné vrstvy), pak se jedná o kavitační korozi.

Korozi je možné podle vnějších podmínek obecně rozdělit na korozi chemickou, ta probíhá v nevodivých prostředích (např. v suchých plynech za vyšších teplot), a na korozi elektrochemickou, která probíhá ve vodivých prostředích (elektrolytech, taveninách), jež je spojená s přenosem náboje, tedy s výskytem elektrického proudu. [3]

Při korozním procesu je možno rozlišovat vnitřní a vnější faktory (činitele) koroze.

Vnitřní faktory zahrnují:

- složení a strukturu materiálu
- stav povrchu
- povrchovou úpravu

Vnější činitele zahrnují:

- složení a pH prostředí
- teplotu
- rychlost proudění nebo relativní rychlost mezi materiálem a prostředím
- záření
- okolní elektrické nebo magnetické pole

Dále je zapotřebí rozlišovat termodynamiku a rychlost korozního procesu. [3]

2.1.3 Termodynamické možnosti koroze

Samovolný průběh koroze je uskutečněn, pokud je energie korozních produktů nižší než energie původních činitelů korozního systému (tj. složky prostředí a materiál, ze kterých vznikl korozní produkt). Hlavním kritériem uskutečnění koroze je tedy míra snížení rozdílu volné entalpie $\Delta G < 0$. Pro změnu uvedené volné entalpie a rovnovážným potenciálem (E_r) platí následující vztah:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_r \quad (1)$$

Jako standardní podmínky jsou považovány podmínky, kdy se koncentrace rozpuštěných látek rovná jednotkové aktivitě, tlak je 1 atm (0,09806MPa) a teplota je 25°C.

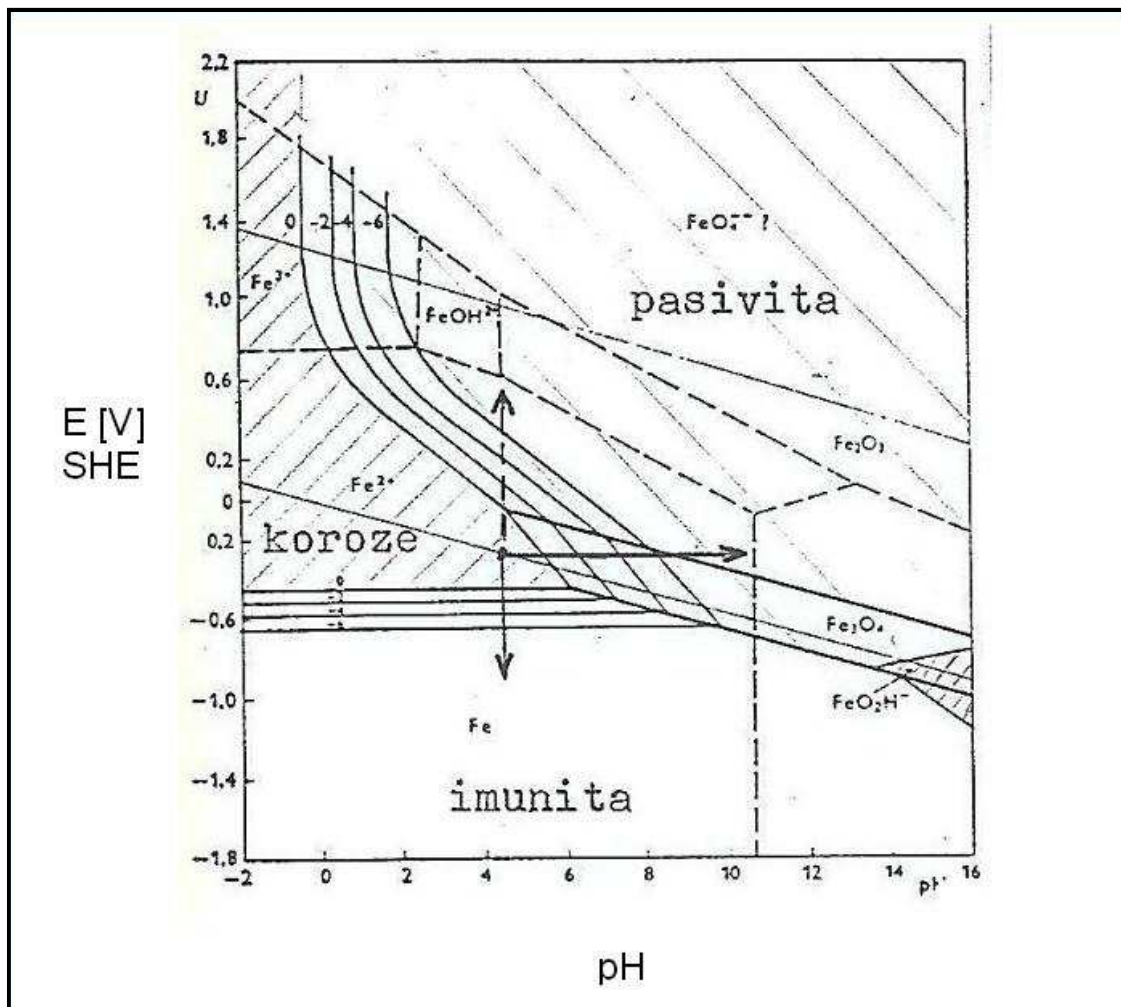
Za těchto podmínek jsou rovnovážné potenciály nazývány standardními potenciály. Hodnoty standardních potenciálů pro kovy jsou uvedeny v tabulce 1. [3]

Tab. 1 Hodnoty standardních potenciálů vybraných kovů (vzhledem k standardní vodíkové elektrodě SHE) a elektrodoých reakcí [3]

Elektrodoá reakce	standardní potenciál E_0 [V]	Elektrodoá reakce	standardní potenciál E_0 [V]
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,420	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	$\approx +1,2$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,800	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0,401	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,340	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,662
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,924

„Rozhodování o uskutečnitelnosti koroze a o afinitě kovu k oxidačnímu činidlu nám pro mnohá prostředí usnadňují diagramy $E - \text{pH}$, známé jako diagramy Pourbaixe. Z diagramu lze určit změny pH prostředí potřebné k převedení rozpustných korozních produktů v nerozpustné, a naopak. Naznačuje i změny potenciálu potřebné k převedení korozních produktů na nerozpustné produkty o vyšším mocenství a pro jejich redukci na kov. Diagramy tak poskytují teoretické podklady pro anodickou nebo katodickou ochranu, úpravu prostředí apod. (Obr. 1). Stupnice potenciálu E je vztažena k standardní vodíkové elektrodě (SHE).

Teoretické termodynamické úvahy a diagramy $E - \text{pH}$ o korozi se týkají hlavně tendenci materiálu korodovat a zpravidla souvisí s možností působení galvanických článků. Na druhé straně nelze z nich odvodit rychlosti (kinetiku) koroze a související životnosti součástí. Rychlosti koroze je nutno stanovit experimentálně na základě laboratorních zkoušek anebo za reálných podmínek při monitorování koroze.“ [3]



Obr. 2 Diagram potenciál E – pH pro soustavu železo – voda (25°C) [3]

2.2 Oxidace a redukce

Koroze zahrnuje dva chemické procesy, oxidaci a redukci. Oxidace je proces odstraňování elektronů z atomu a redukce je proces, při kterém dochází k přidání elektronu na atom. Oxidace probíhá v oblasti známé jako anoda. Na anodě kladně nabitě atomy opouští pevný povrch a vstupují do elektrolytu jako ionty. Ionty opouští své odpovídající negativní náboje v podobě elektronů v kovu, které se mohou pohybovat k umístění katody přes vodivou cestu. Na katodě probíhá odpovídající redukční reakce a spotřebovává volné elektrony. Elektrická bilance obvodu je obnovena na katodě, když elektrony reagují s neutralizačními kladnými ionty, jako jsou vodíkové ionty v elektrolytu.

Z tohoto popisu, je patrné, že existují čtyři základní komponenty, které jsou potřebné pro průběh korozní reakce. Tyto komponenty jsou anoda, katoda, elektrolyt s oxidačními druhy a některé přímé elektrické spojení mezi anodou a katodou. I když atmosférický vzduch je nejběžnějším elektrolytem v životním prostředí, přírodní vody, jako je déšť, mořské vody, případně i uměle vytvořené řešení, jsou prostředí nejčastěji spojované s korozními problémy. [1]

2.3 Pasivace

Korozní odolnost korozivzdorných ocelí a mnohých slitin spočívá především v jejich schopnosti pasivovat. Pasivita je velmi složitý jev, který lze jen obtížně definovat. Důležité však je, že pasivita podstatně omezuje chemickou reaktivitu kovů a slitin a ty se pak chovají jako imunní. Pasivita korozivzdorných slitin je dána vznikem ochranných povlaků, které jsou velmi tenké. Vzniká postupně vrstva, jejíž ionty nebo zlomky molekul jsou vázány na povrchu nenasycenými vazbami kovu. Ve slitinách železa s chromem přispívá chrom k pasivitě železa vzhledem k silné tendenci absorbovat elektrony. Železo se může naopak stát pasivní ztrátou alespoň jednoho elektronu na atom. Tento ochranný film působí jako bariéra se zanedbatelnou rychlostí rozpouštění mezi kovem a prostředím. Na kovovém povrchu však musíme stále uvažovat dva děje, a to anodový odpovídající korozi, který je vyvážen katodovým dějem depolarizačním. Ten je redukcí oxidačních látek přítomných v prostředí, jako je např. atmosférický kyslík rozpuštěný v elektrolytu, ionty trojmocného železa nebo kyselina dusičná aj.

Pasivitu korozivzdorných ocelí a slitin lze charakterizovat pomocí elektrochemických parametrů. Velikost pasivačního potenciálu a kritické pasivační proudové hustoty určují, jak snadno mohou oceli či slitiny přejít do pasivního stavu. Proudová hustota v pasivním stavu indikuje rychlost koroze v pasivitě a transpasivační potenciál určuje sílu oxidační látky, které může pasivní ocel ještě odolávat. [4]

3 Rozdělení materiálů dle korozních vlastností

3.1 Kovové materiály

Korozní proces způsobuje snížení primárních užitečných vlastností kovových výrobků - snížení mechanických vlastností, zhoršení přestupu tepla a zhoršení vzhledu, což nakonec může způsobit úplnou ztrátu funkce a integrity kovu.

Kovy jakožto elektricky vodivé materiály jsou v mnoha případech vystaveny působení vodných elektrolytů, což způsobuje, že koroze je téměř vždy jejich elektrochemickou přeměnou anodickým rozpouštěním. Případy žádoucího anodické oxidace, např. při chemické výrobě, při povrchových úpravách kovů, v elektrochemických zdrojích proudu, či při metalurgii, nejsou označovány jako koroze.

Ve většině případů není možné korozi úplně potlačit, proto byl zaveden pojem přijatelná korozní rychlost (povolená intenzita koroze), při níž je možné daný kovový povrch dlouhodobě exponovat v korozním prostředí, aniž by docházelo k nepřijatelným změnám užitečných vlastností výrobku nebo kvality prostředí. [15]

Chováním iontů v roztoku a na fázovém rozhraní se zabývá elektrochemie. Týká se to jak rovnováhy v soustavě elektroda-elektrolyt, tak procesů v této soustavě, tj. při přenosu náboje z jedné fáze do druhé, kdy dochází ke změně nosiče náboje z elektronu na ion a naopak.

Pro průchod vnějšího elektrického proudu mezi elektrodou a elektrolytem jsou potřeba alespoň dvě elektrody tvořící elektrochemický článek. Prochází-li v důsledku samovolných procesů mezi elektrodami proud, jedná se o galvanický článek.

Pokud však elektrický proud mezi elektrodami prochází v důsledku vynuceného děje (tj. v důsledku připojení elektrod na póly zdroje stejnosměrného proudu), pak děj probíhá v elektrolytickém článku (elektrolyzéru).

Elektrodou může být každá pevná nebo kapalná fáze, která je alespoň částečně elektronově vodivá (proud vedou elektrony). Elektrolytem může být každá kapalná nebo pevná fáze, která je iontově vodivá.

Přenos náboje elektrolytem je umožněn anionty (-) a kationty (+). Průchodem elektrického proudu elektrolytem dochází ke změnám složení elektrolytu u elektrod i v jeho objemu.

V elektrolytu je transport zprostředkován:

- Difúzí (pohyb vyvolaný gradientem koncentrace resp. aktivity daného iontu)
- Migrací (pohyb iontů vyvolaný gradientem potenciálu v elektrolytu)
- Konvencí (pohyb vyvolaný prouděním elektrolytu)

Během transportu musí být v elektrolytu, v každém jeho objemu splněna podmínka elektroneutality – stejný počet kladných a záporných nábojů. Jen v bezprostřední blízkosti povrchu elektrody (tzv. dvojvrstva), je přebytečný náboj v elektrolytu vyrovnán stejným nábojem na povrchu elektrody.

Difúze a konvekce ovlivňují pohyb (transport) elektricky nenabitých částic v elektrolytu, migrace na pohyb nenabitých částic nepůsobí.

Směr samovolných reakcí, hnací sílu procesů a změny energie v průběhu elektrochemických reakcí jsou popisovány termodynamikou.

Termodynamika tedy určuje podmínky, za kterých elektrochemické a tedy i korozní reakce mohou či nemohou probíhat. U termodynamicky možné reakce, však není na základě termodynamických údajů umožněno stanovit její rychlost.

Během rovnováhy se na elektrodě ustavuje rovnovážný potenciál E_r , jenž je závislý na koncentraci elektroaktivních složek podle Nernstovy rovnice, která je pro rovnovážné potenciály kovů $M \leftrightarrow M^{z+} + ze^-$ ve tvaru:

$$E_r = E_r^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{[M^{z+}]} \quad (2)$$

Kde:

R = molární plynová konstanta

T = absolutní teplota

z = počet vyměněných elektronů při elektrochemické přeměně

F = Faradayova konstanta

$[M^{z+}]$ = koncentrace (aktivita) iontu kovu v roztoku

Elektrodový potenciál E je veličinou měřenou proti srovnávací (referenční) elektrodě. Standardní rovnovážné potenciály (E_r^0) elektrochemických reakcí jsou tabelovány proti tzv. vodíkové elektrodě, jejíž hodnota byla smluvně prohlášena za nulovou při všech teplotách.

Rovnovážný potenciál elektrody je spojen se změnou Gibbsovy energie, tj. mírou termodynamické uskutečnitelnosti děje, která je vyjádřena vztahem:

$$\Delta G = -zFE_r \quad (3)$$

Rychlost elektrochemické reakce, to je reakce, která probíhá na elektrodě a při níž dochází ke změně oxidačního stupně složky reakce, je možno vyjádřit elektrickým proudem. Látková bilance elektrochemické přeměny je ve vztahu k prošlému náboji podle spojených Faradayových zákonů elektrolýzy: Hmotnost látky spotřebované nebo vzniklé v soustavě je úměrná prošlému náboji a hmotnosti těchto látek jsou při průchodu proudu stejného náboje v poměru chemických ekvivalentů.

$$\frac{m}{\tau} = \frac{M \cdot I}{z \cdot F} \quad (4)$$

Kde:

m = hmotnost,

τ = čas, (m/τ = rychlost reakce),

M = molární hmotnost,

I = procházející proud.

Pokud vztáhneme změnu hmotnosti na jednotku plochy, pak procházející proud je vyjádřen proudovou hustotou (j).

Anodický děj je oxidace, katodický děj je redukce. Oxidace je obecně reakce, při které dochází k uvolnění elektronu, redukce je reakce, při které naopak dochází k přijetí elektronu. Bez ohledu na to, probíhá-li v elektrochemickém článku samovolný, nebo proudem vynucený děj anoda je elektroda, na které převládá oxidace a katoda je elektroda, na které převládá redukce.

Polarita elektrod závisí na tom, zda se jedná o samovolný nebo vynucený děj. Při vynuceném průchodu proudu je katoda záporná a anoda kladná (elektrony jsou "odsávány"). Při korozi kovů se to týká elektrochemických ochranných nebo koroze v důsledku bludných proudů. Při samovolných procesech je naopak katoda je kladná a anoda záporná (elektrony jsou uvolňovány). Při korozi kovů se to týká jejího urychlení v důsledku činnosti galvanických článků.

Z makroskopického hlediska neprobíhá při rovnovážném potenciálu (E_r) žádný děj, což je dáno tím, že rychlost oxidace je při tomto potenciálu stejná jako rychlost redukce (podle stejného reakčního schématu). Jedná se tedy o dynamickou rovnováhu (obrázek 3). K oxidaci i redukci dochází podle stejné rovnice teoreticky na tomtéž místě povrchu elektrody. Rychlost, s jakou při rovnovážném potenciálu dochází k oxidaci a tedy i k redukci, je vyjádřena tzv. výměnnou proudovou hustotou (j_0). Kov se rozpouští stejnou rychlostí, jako dochází k jeho zpětné redukci.

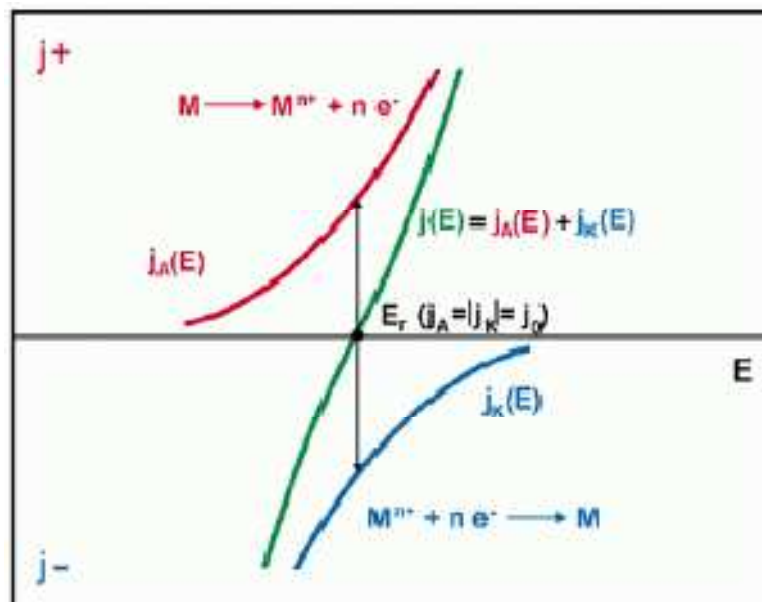
$$j_0 = j_A = |j_K| \quad (5)$$

kde

j_A a j_K jsou dílčí anodická resp. katodická proudová hustota, která odpovídá rychlosti anodického, resp. katodického děje při daném potenciálu na elektrodě. [5]

Obecně je závislost rychlosti (proudové hustoty) každé z dílčích elektrodoých reakcí (řízených rychlostí přenosu náboje) exponenciálně závislá na elektrodoém potenciálu. Závislost celkové proudové hustoty na přenosovém přepětí je součet exponenciál obou dílčích dějů (anodického a katodického) (obrázek 3).

Probíhá-li ve srovnání s transportními ději vlastní elektrodová reakce rychle, stává se transport elektroaktivních složek faktorem limitujícím celkovou rychlost procesu. Složky (ionty, molekuly) podléhající elektrochemické přeměně jsou difúzí, migrací, nebo konvekci transportovány z objemové fáze k elektrodě. Koncentrace těchto složek u povrchu klesá se vzrůstem proudových hustot. Proudová hustota, při níž se koncentrace elektroaktivní složky na povrchu elektrody rovná nule, je tzv. limitní proudová hustota. U povrchu elektrody se předpokládá existence nehybné vrstvy kapaliny, v níž probíhá difúze elektroaktivních složek v důsledku koncentračního gradientu. Limitní proudová hustota existuje jak pro katodický, tak pro anodický děj a nezávisí na potenciálu. [5]



Obr. 3 Rovnovážný potenciál kovu [5]

3.2 Anorganické nekovové materiály

Při rozpouštění pevné fáze ve fázi kapalně (vodné roztoky, taveniny) je celý proces tvořen několika dílčími kroky. Při celkovém rozpouštění jde o povrchovou reakci, následovanou transportem rozpuštěné složky v kapalném prostředí od rozhraní pevná látka – kapalina. Tento transport je velmi většinou řízen difúzí rozpuštěné látky v kapalině.

Jelikož jde o děje následné, je řídicím dějem (podobně jako u následných chemických reakcí) ten z nich, který je výrazně pomalejší. V následujícím textu budou uvedeny některé nejběžnější příklady. [6]

A) Celkové rozpouštění

a) Řídicí děj neustálená difúze

Pokud je povrchová reakce velmi rychlá, tedy pokud dochází k rychlému převodu složek pevné látky z pevné strany rozhraní na stranu kapalnou, těsně u rozhraní se rychle dosáhne nasycené koncentrace a vzniká tak rozdíl koncentrací vzhledem ke koncentracím v místech vzdálenějších (koncentrační gradient). Systém se snaží koncentrace vyrovnat a výsledkem je difúzní tok. V případě, že v systému nedochází k proudění, jde o difúzi neustálenou a celkové množství rozpuštěné látky se mění úměrně druhé odmocnině z času, tj. množství rozpuštěné látky stále roste, ovšem rychlost rozpouštění se s časem snižuje. Teoretické odvození závislosti množství rozpuštěné látky na čase lze odvodit na základě Fickových zákonů difúze. [6]

b) Řídicí děj ustálená difúze

Velmi často je pro popis koroze řízené difúzí využíván model předpokládající, že se v blízkosti povrchu pevné látky rychle ustaví vrstvička nehybné kapaliny (tzv. mezní vrstva), skrz kterou látka převedená povrchovou reakcí difunduje dále do roztoku. Takovouto situaci si můžeme představit například při proudění kapaliny trubkou, obecně při proudění kapaliny podél stěny z korodovaného materiálu. Zanedbáme-li sycení roztoku, tedy předpokládáme-li, že je objem korozního roztoku velký a povrch rozpuštěné látky malý je rychlost rozpouštění konstantní a množství rozpuštěné látky roste s časem lineárně. V případě, že sycení roztoku rozpuštěnou látkou nelze zanedbat, rychlost rozpouštění se s časem stále snižuje, až se rozpouštění prakticky zastaví. Odvození příslušných vztahů vychází z představ, že se v systému korodovaná látka - roztok velmi rychle ustaví ustálený stav. [6]

c) Řídicí děj povrchová reakce

Ačkoliv je pro množství korozních dějů skla a keramiky typickým řídicím dějem ustálená či neustálená difúze, lze se setkat i s případy, kdy je povrchová reakce podstatně pomalejší než transport jejích produktů od rozhraní a je tedy řídicím dějem. Tuto situaci můžeme očekávat spíše při korozi ve vodných roztocích než ve viskózních taveninách, ve kterých bývá difúzní transport pomalejší. Povrchová reakce se také může stát řídicím dějem v případě, že transport rozpuštěných složek o rozhraní urychlíme například mícháním, takže transport neprobíhá pouze difúzním mechanismem, ale podílí se na něm i proudění kapaliny.

Rychlost rozpouštění je pro případ, že je řídicím dějem povrchová reakce, opět konstantní, lze-li zanedbat sycení roztoku, v opačném případě s časem klesá k nule.

Obdobně jako v případě ustálené difúze je hnací silou rozpouštění rozdíl mezi nasycenou koncentrací rozpuštěné látky a její koncentrací v roztoku. [6]

B) Selektivní rozpouštění

Hlavně v případě koroze křemičitých skel vodnými roztoky jsme často svědky rozpouštění selektivního, kdy jednotlivé složky korodovaného materiálu přecházejí do roztoku různou rychlostí. Tuto korozi tvoří obecně tři souběžné děje:

1. Rozpouštění křemičité sítě, způsobující kompletní převod všech složek skla do roztoku
2. Protisměrná difúze pohyblivých složek skla (hlavně alkalických iontů, iontů alkalických zemin, olovnatých iontů...) a H_3O + iontů z roztoku v povrchové vrstvě skla, vedoucí k selektivnímu vyluhování pohyblivých složek z povrchu skla
3. Srážení produktů reakcí mezi složkami roztoku a/nebo rozpuštěnými složkami skla na povrchu skla, vedoucí k tvorbě sekundárních vrstev.

Všechny tři zmíněné děje se mohou navzájem ovlivňovat. Rozpouštění křemičité sítě je ovlivněno změnou hodnoty pH u povrchu skla, ke které dochází vlivem selektivního loužení alkalických iontů. Naopak kinetika děje 2 je ovlivněna pohybem rozhraní sklo-roztok, vyvolaném dějem 1. Zpětné srážení může ovlivnit děj 1 např. tím, že se produkty povrchové reakce z děje 1 musí do roztoku dostávat skrz vysráženou vrstvu, což může celkovou rychlost rozpouštění zpomalit. Naopak srážení původně rozpuštěných složek skla ve formě sekundárních produktů (např. SiO_2 ve formě křemičitanů) zvyšuje rozdíl mezi nasycenou a aktuální koncentrací v roztoku a může tak rychlost děje 1 zvýšit. Teoreticky je dosud popsána především interakce dvou prvních dějů, pro popis precipitace nebyl dosud obecně přijat uspokojivý model. [6]

3.3 Degradace polymerních materiálů

Reakce, které v polymerech probíhají, se řídí zákonitostmi reakcí nízkomolekulárních látek, ale u makromolekulárních látek nejsou všechny funkční skupiny a vazby citlivé na danou reakci přístupné a všechny se tedy reakce nezúčastní. Reakce makromolekulárních látek jsou významně ovlivněny difúzí reakčního činidla do struktury polymeru.

Makromolekuly s nasycenými a nerozvětvenými řetězci jsou vůči oxidaci odolné, rychlost jejich oxidace je velmi malá. Naopak makromolekuly, které obsahují dvojně vazby, jsou oxidaci málo odolné a jejich odolnost vůči oxidaci klesá s rostoucím obsahem dvojných vazeb v makromolekule. Proto jsou k oxidaci velmi citlivé kaučuky (dieny). Některé druhy kaučuků mají v makromolekule tolik dvojných vazeb, že podléhají poměrně rychle oxidaci i za normální teploty a ve tmě. Takové kaučuky jsou bez přídavku antioxidantů téměř neupotřebitelné, protože během několika měsíců dochází k jejich znehodnocení. [7]

4 Korozní vlastnosti slinutých karbidů

4.1 Vliv pojiva slinutých karbidů na korozní vlastnosti

Slinuté karbidy jsou heterogenní materiály, které v podstatě trpí galvanickou korozi a odolnost slinutých karbidů proti korozi je silně závislá na složení pojiva.

Agresivní média přednostně napadají pojivo, zatímco samotné karbidy wolframu zůstávají imunní. To je z důvodu vyššího redukčního potenciálu karbidu wolframu ve srovnání s pojivem. [8]

Vzhledem k vynikajícím vlastnostem, mezi které patří vysoká tvrdost, vysoká tvrdost za vysokých teplot, odolnost proti opotřebením a nízký koeficient tepelné roztažnosti, jsou slinuté karbidy široce používány jako destičky řezných nástrojů, v minerálním a petrochemickém průmyslu a v poslední době, jako elektrody v palivových článcích. [10]

Vzhledem k jejich technologickému významu, tyto kompozity WC, jsou podrobeny do značné míry vyšetřování s cílem optimalizovat kompozice a zpracování cesty vedoucí k nejvyšším mechanickým vlastnostem a ke snížení výrobních nákladů. [10]

Většina slinutých karbidů wolframu využívá jako pojivo kobalt a to pro jeho vynikající smáčení, adhezi a odpovídající mechanické vlastnosti. Nicméně, existují tři hlavní důvody, pro jeho nahrazení v těchto kompozitech:

1. uvolnění kobaltu během opotřebením a koroze součástí
2. nízkou korozní odolnost WC-Co slinutých karbidů
3. kobalt je vysoce cenné zboží - kobalt 722,90 Kč/kg; nikl 329,47 Kč/kg

(ceny k 21. 5. 2015 dle portálu KITKO.cz)

Z těchto důvodů, bylo značné úsilí v oblasti výzkumu zaměřeno na hledání uspokojivé fáze jako alternativního pojiva [10]

4.1.1 Výskyty koroze slinutých karbidů

Bylo hlášeno mnoho případů koroze slinutého karbidu. Mořská voda a kyselé extrakty ze dřeva při dřevě obrábění, jsou pro slinuté karbidy známé jako korozivní. Obrábění zeleného mokrého dřeva je jedinečným problémem řezných nástrojů. Nehomogenní vícesložkový charakter řezných nástrojů, vody a vody rozpuštěné ve dřevě způsobují výslednou elektrochemickou reakci. Hlavní část celkového opotřebením v průběhu obrábění je důsledkem koroze. Koroze kobaltového pojiva lubrikanty na bázi vody je obvykle považována za příčinu selhání v lisovací matici. Koroze hraje důležitou roli v životnosti kulových ventilů používaných v ropných extrakčních čerpadlech. Hlavním problémem je schopnost materiálu kulových kohoutů odolávat eroznímu a koroznímu opotřebením, způsobenému působením ropy. Kulové kohouty z WC-Co slinutého karbidu nejsou vhodné pro těžbu ropy s vysokým korozním prostředím. [10][9]

4.1.2 Kobaltová pojiva

Kobalt je zdaleka nejrozšířenější kovové pojivo ve slinutých karbidech wolframu, protože nejúčinněji smáčí zrna karbidu wolframu během kapalně slinování. Z tohoto důvodu je

kobalt považován za lepší než jiná kovová pojiva, z hlediska odstranění zbytkové pórovitosti a dosažení vysokých hodnot pevnosti a houževnatosti spékaných produktů.

Selhání slinutých karbidů v korozivním prostředí je však obvykle v důsledku chemické reakce kobaltu s agresivními látkami. Korozní proces zahrnuje rozpuštění kobaltového pojiva na exponovaných plochách a jeho opouštění z volně pletené kostry z wolframových zrn karbidu s malou strukturní integritou. Tento mechanismus je často označován jako "vyluhování kobaltu" a je obvykle doprovázen odlupováním karbidových zrn v postižených plochách. [12] Tato vrstva karbidu wolframu nemá téměř žádnou pevnost v tahu a odolnost proti opotřebení. [8] Ačkoliv slinuté karbidy WC + Co mají poměrně dobrou odolnost vůči útoku acetonu, ethanolu, benzínu a jiným organickým rozpouštědlům, jakož i amoniaku, většinou bází, slabých kyselin a vody z vodovodu. Expozice kyseliny mravenčí, chlorovodíkové, fluorovodíkové, dusičné, fosforečné, sírové a jiných silných kyselin může vést k relativně rychlému zhoršování pojivové fáze. Korozní účinky jsou ovlivněny i teplotou, koncentrací a elektrickou vodivostí korozního činidla a jinými povětrnostními vlivy. [12]

Vyluhování pojiva na bázi kobaltu přináší zdravotní riziko, jelikož kobalt je karcinogenní. [8]

4.1.3 Komplexní pojiva

Přítomností relativně malého množství látky přidaného do slinutého karbidu dochází ke zlepšení mechanických vlastností nebo zlepšení korozních vlastností.

Přidáním Cr_3C_2 bylo zjištěno výrazné zlepšení korozní odolnosti Co pojiva slinutého karbidu v kyselém roztoku. Přidání VC má nepatrný účinek na odolnost proti korozi. S vysokým množstvím TiC a TaC navíc (přibližně 4% TiC + 8% TAC) také dochází ke zlepšení odolnosti proti korozi.

Během slinování se určité množství wolframu může rozpustit v pojivu a vytvořit Co-W slitiny pojiva. Karbid chromu nebo karbid vanadu je známý jako inhibitor růstu zrn. Chrom a vanad se také mohou rozpouštět v pojivu a ovlivnit korozní odolnost slinutých karbidů. Elektrochemická koroze a chování těchto slitin je zřetelně odlišné od čistého kobaltu.[9]

4.1.4 Niklová pojiva

Legování kobaltu chromem, molybdenem, niklem může výrazně zlepšit korozní odolnost pojiva, ale úplná náhrada kobaltu niklem se ukázala jako neúčinnější prostředek k prodloužení životnosti slinutých karbidů ve vysoce korozivním prostředí. Slinuté karbidy WC + Ni jsou proto ideální pro aplikace, jako jsou těsnící kroužky, prvky regulace tekutin, škrtecí klapky, trysky a ložiska. [12]

4.1.5 Slinuté karbidy bez pojiv

Slinuté karbidy bez pojiv, které se mohou získat procesem izostatického lisování za tepla, vykazují dobrou odolnost proti korozi, ale některé mechanické vlastnosti, zejména tuhost, jsou sníženy. [8]

4.1.6 Závislost korozní odolnosti slinutých karbidů na hodnotě pH

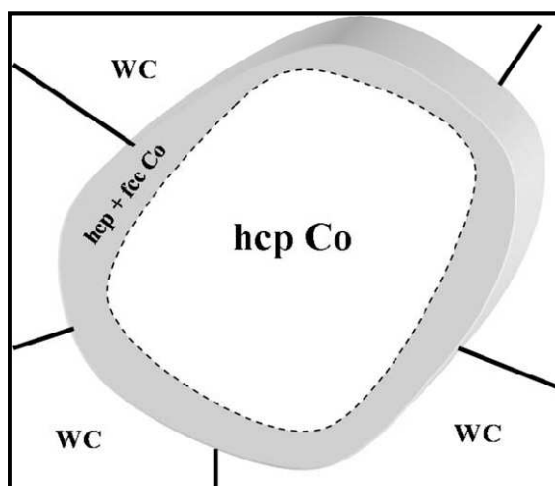
Níže uvedená tabulka 2 znázorňuje závislost korozní odolnosti slinutých karbidů v závislosti na hodnotě pH a na pojivu slinutého karbidu. [12]

Tab. 2 Korozní odolnosti slinutých karbidů v závislosti na hodnotě pH [12]

pH	WC + Co pojivo	WC + Ni pojivo
12	Velmi dobrá	Velmi dobrá
11		
10		
9		
8		
7	dobrá	Velmi dobrá
6	dostatečná	
5	špatná	
4	velmi špatná nebo žádná korozní odolnost	dobrá
3		dostatečná
2		špatná
1		
0		

4.2 Vliv velikosti zrn WC na korozní chování WC-Co

Korozní chování slinutých karbidů je silně ovlivněno obsahem rozpuštěného W a C v kobaltovém pojivu. Obsah W a C v pojivu se zvyšuje s klesající velikostí částic ve slinutých karbidech. Těmito prvky jsou obohaceny úzké oblasti v pojivu v blízkosti WC/Co rozhraní. [12]



Obr. 4 Uspořádání různé krystalové struktury v matrici Co pojiva [14]

Čím vyšší je koncentrace W a C v pojivu, tím větší je obsah fcc (kubické plošně středěné) krystalické mřížky Co v matrici pojiva. Z tohoto důvodu mají slinuté karbidy s menší velikostí karbidického zrna vyšší obsah fcc Co v pojivu.

V důsledku termodynamické stabilizace Co fcc krystalickou mřížkou se odolnost proti korozi slinutých karbidů zvyšuje s klesající velikostí částic. Čím vyšší je množství fcc mřížky Co v pojivu, tím nižší jsou proudové hustoty při polarizaci. [14]

4.3 Koroze slinutých karbidů při obrábění dřeva

Dřevo je od přírody korozivní látka, a podle způsobu jeho ošetření může být ještě více korozivní. Na rozdíl od většiny jiných korozivních látek, jedna z korozivních látek v něm, kyselina octová je těkavá a ve špatně větraných prostorách může dřevo způsobit korozi kovů v okolí, i když s nimi ve skutečnosti není v kontaktu. Tam, kde je kontakt v atmosférických podmínkách, může dojít ke korozi obvyklými mikro-elektrolytickými mechanismy, v ponorných podmínkách mohou být tvořeny rozsáhlé elektrolytické oblasti. [11]

4.3.1 Zdroje koroze ve dřevě

Zásadní složkou dřeva je celulóza, což je polysacharid, tj polymer z molekul cukru spojených do dlouhých řetězců. Každá jednotka cukru obsahuje hydroxylové radikály, část z nich je složena z radikálů kyseliny octové (acetylované) ve formě esterových seskupení (organických solí). Kombinací těchto seskupení s vodou se mohou získat volné hydroxylové radikály a kyselina octová. [9]



X = jednotka cukru v řetězci

To je rovnovážná reakce, která způsobuje, že vlhkost dřeva je vždy kyselina, ale protože kyselina octová je nestálá a může uniknout, reakce na pravé straně rovnice se po celou dobu pohybují pomalu.

Acetylovou skupinu tvoří asi 1 až 6% hmotnosti suchého dřeva. Acetylové skupiny jsou více obsaženy v tvrdém dřevě než v dřevě měkkém. A tato hodnota určuje celkové množství kyseliny octové, která může být vytvořena. Míra emisí kyseliny octové závisí na druhu dřeva a dřeva s nižším acetylovým obsahem mohou za daných podmínek uvolňovat kyselinu octovou rychleji, než jiná dřeva vyšším obsahem. Rychlost tvorby kyseliny octové v daném dřevě závisí na teplotě a vlhkosti dřeva a rychlost jejího úniku do atmosféry závisí na geometrii daného kusu dřeva.

Kromě kyseliny octové je ve dřevě také malé množství kyseliny mravenčí, propionové a máselné, ale jejich účinky lze v porovnání s účinky kyseliny octové zanedbat. Dřevo dále obsahuje 0,2 - 4% minerálního popela, který se skládá z větší části z vápníku, draslíku a hořčíku jako je uhličitan, fosforečnan, křemičitan a chlorid. Hliník, železo a sodík jsou také přítomny. Síran přispívá 1 až 10% z hmotnosti popelu a chlorid 0,1 až 5%, a tyto dvě skupiny zvyšují korozivní působení kyseliny octové. [9]

4.3.2 Vliv umělého sušení

Sušení v sušárnách urychluje tvorbu volné kyseliny octové ve dřevě. Uměle vysušené dřevo je kyselější a více okamžitě korozivní než na vzduchu vysušené dřevo. [9]

4.3.3 Kyselost dřeva

V tabulce 3 jsou uvedeny kyselosti z řady dřevin (hodnoty pH standardního množství 5 hmotnostních dílů destilované vody, která je ve styku s 1 dílem dřeva nebo pilin). [9]

Tab. 3 Hodnoty pH pro jednotlivé druhy dřeva [9]

Dřevo	Typické pH hodnoty
Dub	3,50 - 3,90
Sladký kaštan	3,40 - 3,65
Buk	3,85 - 4,20
Bříza	4,85 - 5,35
Douglaská jedle	3,45 - 4,20
Teak	4,65 - 5,45
Západní červený cedr	~ 3,45
Borovice Parana	5,20 - 8,08
Smrk	4,00 - 4,45
Jilm	6,45 - 7,15
Africký mahagon	5,10 - 6,65
Ořechové dřevo	4.40 - 5,20

Tyto hodnoty pH jsou pravděpodobně dostatečně reprezentativní pro dřeva skladovaná při mírných teplotách a vlhkostech. V extrémních podmínkách skladování se může vyvíjet mnohem větší kyselost, což uvádí tabulka 4. Hodnoty pH poskytují měřítko obsahu volné kyseliny octové ve dřevě v době měření. [9]

Tab. 4 Kyselost březového dřeva v závislosti na délce skladování [9]

Kyselost březového dřeva skladovaného za vlhka při 48°C	
skladovací čas (dny)	pH vlhkého dřeva
0	4,60
7	4,40
14	4,12
19	4,11
36	3,85
55	3,80
103	3,48
126	3

4.4 Pasivace, pseudopasivace slinutých karbidů WC-Co

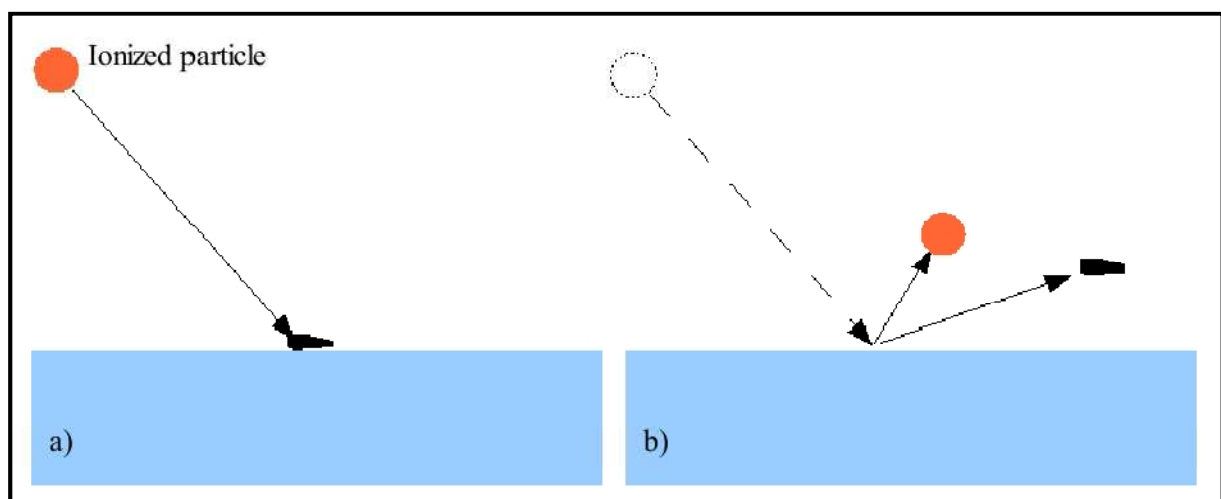
Během koroze slinutých karbidů je pojivo z materiálu selektivně rozpouštěno. Poté, co se pojivo v roztoku rozpustí, nemůže zbývající kostra z karbidu wolframu déle odolávat mechanickému působení a tato volná zrna lze snadno odstranit i lehkým oděrem.

V zásadě Co báze slinutého karbidu není pasivována. Nicméně potenciodynamická křivka materiálu znázorňuje běžné anodické chování. Vykazuje kritický potenciál a průlomový potenciál.

Vzhledem k tomu, že proudová hustota WC-Co slinutých karbidů po dosažení kritického potenciálu je o několik řádů vyšší, než u skutečné pasivity. Tento jev se nazývá pseudopasivním chováním. Některé precipitace by se mohly vytvářet v pseudopasivní oblasti, na rozhraní neporušeného slinutého karbidu a kostry, ale nejsou stabilní a znovu se rozpustí v korozním roztoku. Modifikace pojiva s přidávkou karbidu chromu výrazně zvyšuje odolnost slinutých karbidů proti korozi. Chrom působí jako legující prvek a podílí se na vytvoření smíšené vrstvy oxidu Co-Cr. Tato vrstva oxidu se považuje za skutečnou pasivní vrstvu snižující rychlost rozpouštění pojiva. [9]

4.5 Degradace slinutých karbidů při iontovém čištění

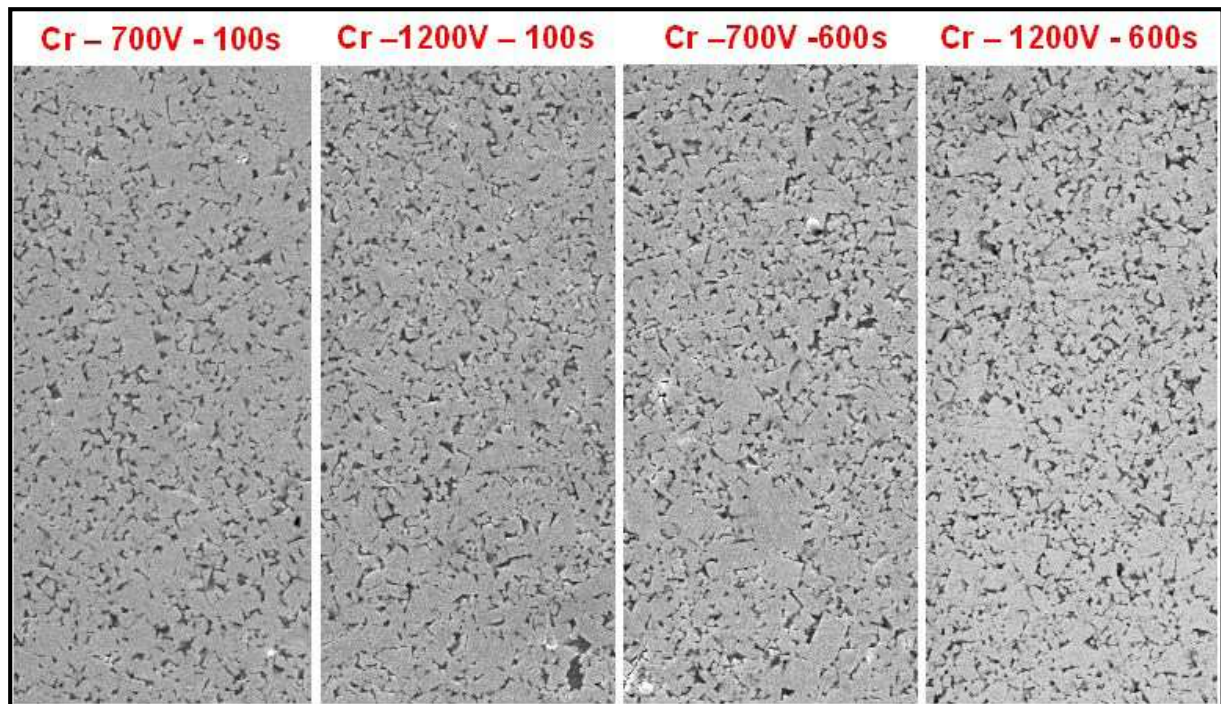
„Principem iontového čištění (též nazýváno iontový bombard nebo iontový etching) je přivedení záporného předpětí na substrát a dopad takto urychlených iontů na substrát. Ionty při dopadu na substrát vyrážejí mikronečistoty ulpěné na povrchu. Iontový bombard má většinou dvě fáze. V první fázi (čištění doutnavým výbojem) dochází k ionizaci atomů plynu, který je vpuštěn do komory. Takovým plynem je například argon. Ionizované atomy plynu jsou záporným předpětím substrátu urychlovány a dopadají na substrát, ze kterého vyrážejí atomy nečistot. Druhá fáze (čištění nízkonapětovým elektrickým obloukem) pokračuje vypuštěním komory a přiložením nízkonapětového zdroje elektrického oblouku na depoziční katody. Na katodě se vytvoří katodová skvrna, která je pak zdrojem iontů, které jsou opět záporným předpětím urychlovány na substrát. Dopadem těchto iontů je substrát dočištěn (obr.6).“ [13]



Obr. 5 Princip iontového čištění – dopad ionizované částice a odprášení nečistot [13]

„Při iontovém čištění dochází při větších energiích a delším čase k intenzivnímu očištění substrátu a také k částečnému odprášení povrchu. Větším stupněm odprášení jsou postiženy samozřejmě fáze s menší kohezní pevností a nižší tvrdostí.“ [13]

„Po iontovém bombardu z povrchu zřetelně vystoupí karbidy, které se vyznačují vysokou tvrdostí. Kobaltové pojivo je částečně odprášeno. (obr. 6). To sebou přináší riziko v možném narušení soudržnosti substrátu a rozvoj trhlin v místech, kde je iontovým bombardem kobaltová vazba narušena. Takové případy již v minulosti nastaly a je proto třeba volbě správných parametrů iontového čištění věnovat náležitou pozornost. V budoucnu by měl výzkum v této oblasti jít nejen směrem zabránění degradace povrchu nevhodnými parametry iontového čištění, ale cílem by měla být navíc pozitivní modifikace povrchu a následné dokonalé spojení tenké vrstvy se substrátem.“ [13]



Obr. 6 Stav povrchu slinutého karbidu po iontovém čištění při různých parametrech [13]

4.6 Stripping tenkých vrstev z povrchu slinutých karbidů

Odpovlakování rychlořezných (HSS) ocelí je v současnosti velmi běžné a dobře objasněné. V zahraničních publikacích lze nalézt řadu článků, věnujících se této problematice. Problémem není v současnosti ani stripping multivrstevných systémů např. na bázi Cr-CrN. Stripping HSS ocelí se provádí většinou anodickým rozpouštěním, kde nástroj tvoří anodu, která se rozpouští v elektrolytu na bázi hydroxidů. Tímto postupem lze dosáhnout rozpuštění tenké vrstvy za několik minut (až desítek minut) v závislosti na její tloušťce a použitém rozpouštědle. Sledovat postup strippingu, lze měřením změny potenciálu vzhledem k referenční elektrodě v závislosti na době strippingu. Doba rozpuštění vrstvy se dá vypočítat z Faradayova zákona pro elektrolyzu.[7]

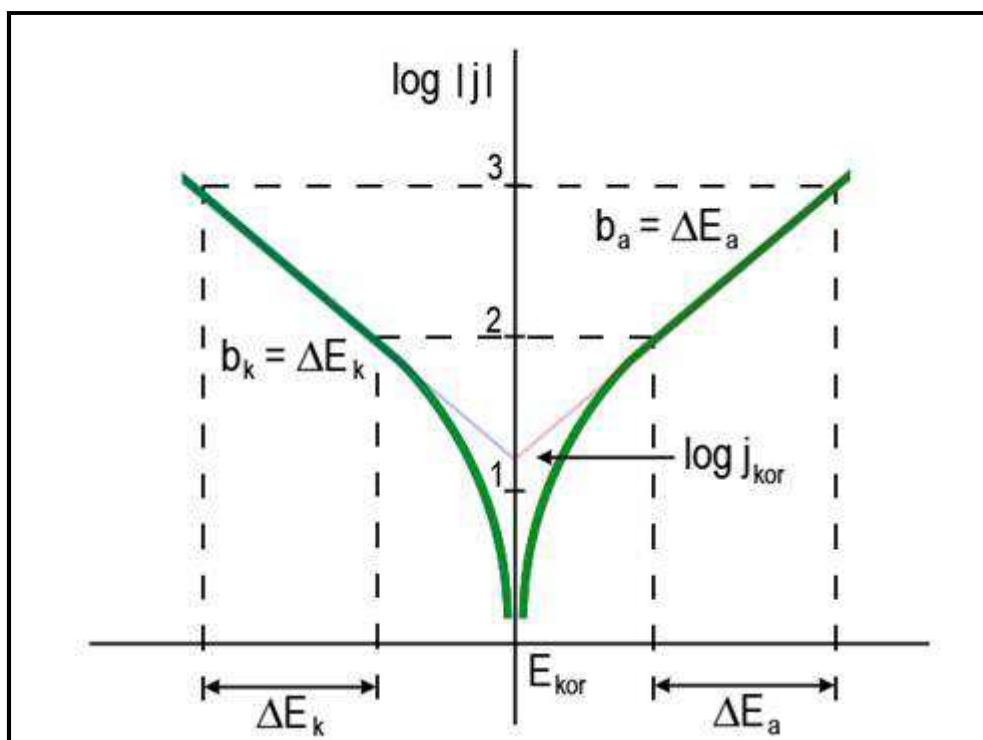
Odstranění vrstvy ze substrátu ze slinutého karbidu sice není úplně nemožné, ale představuje přeci jen technologický problém z hlediska nebezpečí napadání kobaltového pojiva rozpouštědly používanými pro stripping. Jako rozpouštědla se používají roztoky na bázi hydroxidů a peroxidu vodíku. S roztoky s peroxidem vodíku se musí nakládat opatrně, při zvýšené teplotě dochází k prudkému napěnění a k uvolňování plynů. Všechna dosud používaná rozpouštědla vrstev intenzivně napadají i substrát a proto musí před další depozicí následovat také přebroušení ostří. Současná česká ani zahraniční literatura se strippingu

slnutých karbidů nevěnuje a tak zůstává jejich efektivní odpovlakování bez degradace substrátu velkou výzvou. [13]

5 Popis polarizační metody

Většina koroze kovů probíhá pomocí elektrochemických reakcí na rozhraní mezi kovem a roztokem elektrolytu. Tenká vrstva vlhkosti na kovovém povrchu tvoří elektrolyt pro atmosférickou korozi. [19]

Koroze normálně probíhá rychlostí určenou rovnováhou mezi opačnými elektrochemickými reakcemi. První z reakcí je anodická reakce, ve které kov oxiduje, uvolňuje elektrony do kovu. Na druhé straně je katodová reakce, ve které se množství oxidů (často O_2 nebo H^+) snižuje a elektrony jsou z kovu odstraňovány. Když jsou tyto dvě reakce v rovnováze, tok elektronů z každé reakce je vyvážený a nevyskytuje se žádný tok elektronů (elektrický proud). Tyto dvě reakce mohou probíhat na jednom kovu, nebo na dvou různých kovech (nebo kovových lokalitách), které jsou elektricky propojeny. [19]



Obr. 7 Extrapolace korozní proudové hustoty ze závislosti $E - \log j$ [18]

Na obrázku 7 je znázorněn diagram tohoto procesu. Na svislé ose je znázorněn logaritmus absolutní hodnoty proudové hustoty a na vodorovné ose je znázorněn potenciál. Teoretické proudy pro anodické a katodické reakce jsou zobrazeny jako rovné čáry. Křivka je celkový proud – součet anodického a katodického proudu. To je proud, který bude měřen při shrnutí potenciálu kovu z potenciostatu. Ostrý bod na křivce je místo, kde jsou aktuální změny označené jako reakční změny z anodické do katodové reakce, nebo naopak. Ostrý bod je důsledkem použití logaritmických hodnot. Použití logaritmické osy je nezbytné vzhledem k širokému rozsahu proudových hodnot, které musí být zobrazeny v průběhu korozního experimentu. [19]

Potenciál kovu je hodnota potenciálního rozdílu mezi elektrodami článku, tvořeného poločlánkem kovu a srovnávacího poločlánku (standardní vodíková elektroda). Potenciál kovu je průsečík, ve kterém jsou anodická a katodická reakce v rovnováze. Viz obrázek 7. Proud z každé poloviny reakce závisí na elektrochemickém potenciálu kovu. Předpokládá-li se, že anodická reakce uvolňuje příliš mnoho elektronů do kovu, pak přebytečné elektrony posunují potenciálu kovu k negativnějším hodnotám, což zpomaluje anodickou reakci a urychluje reakci katodickou. To působí proti počáteční odchylce systému. [19]

Ve většině experimentů elektrochemické koroze, je prvním krokem je měření samovolného korozního potenciálu, bez připojení elektrického proudu na kov E_{oc} (Open Circuit Potential). Termíny E_{oc} (Open Circuit Potential) a E_{kor} (korozní potenciál) jsou obvykle vzájemně zaměnitelné. [19]

Je velmi důležité, aby při měření E_{kor} byl dodržen dostatečný čas, potřebný pro stabilizování E_{kor} , před samotným zahájením elektrochemického experimentu. Stabilní E_{kor} indikuje, že studovaný systém dosáhl "ustáleného stavu", tj, různé korozní reakce předpokládají konstantní rychlost. Některé korozní reakce dosáhnou ustáleného stavu během několika minut, zatímco jiné mohou potřebovat několik hodin. Bez ohledu na potřebnou dobu, může systém řízený počítačem sledovat E_{kor} a začít experiment poté, co se stabilizoval. [19]

Korozní proud, I_{kor} je anodický dílčí proud odpovídající oxidaci kovu. Pokud je možné měřit I_{kor} , je možné jej použít pro výpočet rychlost koroze kovu. Bohužel, I_{kor} nelze měřit přímo. Nicméně, je možné jej odhadnout pomocí elektrochemických technik. V každém skutečném systému jsou I_{kor} a korozní rychlost funkcí mnoha systémových proměnných, včetně druhu kovu, složení roztoku, teploty, promíchávání roztoku, historie kovu, a mnoha dalších. [19]

5.1.1 Kvantitativní korozní teorie

V předchozí kapitole bylo upozorněno na to, že I_{kor} nelze měřit přímo. V mnoha případech však může být odhadnut z hodnot proudu v závislosti na napětí. [19]

Obecně používaný model pro korozní procesy předpokládá, že rychlosti anodových a katodových procesů jsou řízeny kinetikou reakce přenosu elektronů na povrchu kovu. To je obecný případ pro korozní reakce. Elektrochemické reakce pod kinetickou kontrolou se řídí podle Tafelovy rovnice:

$$I = I_0 \cdot e^{(2,3(E-E^*)/\beta)} \quad (7)$$

Kde:

I = proud vyplývající z reakce

I_0 = reakčně závislá konstanta

E = elektrodový potenciál

E^* = rovnovážný potenciál (konstantní pro danou reakci)

β = reakční Tafelova konstanta [19]

Tafelova rovnice popisuje chování jedné izolované reakce. V korozním systému, máme dvě protichůdné reakce - anodickou a katodovou.

Tafelovy rovnice pro anodickou a katodickou reakci v korozním systému, mohou být kombinovány k vytvoření Butler-Volmerovy rovnice:

$$I = I_a + I_k = I_{kor} \cdot \left[\exp\left(\frac{2,3(E-E_{kor})}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2,3(E-E_{kor})}{\beta_k}\right) \right] \quad (8)$$

Kde:

I = měřený proud [A]

I_a = anodický proud [A]

I_k = katodický proud [A]

I_{kor} = korozní proud [A]

E = elektrodový potenciál

E_{kor} = korozní potenciál [V]

β_a = konstantní anodická β Tafelova konstanta [V]

β_k = konstantní katodová β Tafelova konstanta [V] [19]

V E_{kor} se každý exponenciální výraz rovná jedné. Měřený proud je tedy nulový. V blízkosti E_{kor} oba exponenciální výrazy přispívají k celkovému proudu. Na konec, jak je potenciál řízen od E_{kor} podle potenciostatu, jeden termín převládá a druhý termín nemusí být brán v úvahu. Pokud k tomuto dojde, z grafu logaritmu proudu v závislosti na potenciálu se stává přímka. Log I v závislosti na E oblasti se nazývá Tafelovou oblastí. Tafelova oblast na obrázku 7 byla vytvořena přímo z Butler-Volmerovy rovnice. Je možné si zde všimnout, lineárních úseků aktuální křivky proudu.

V praxi je mnoho korozních systémů kineticky kontrolováno, a tudíž řízeno Butler-Volmerovým vztahem. Lineární závislost log I na E , po obou stranách E_{kor} , je orientační kinetickou kontrolou studovaného systému. [19]

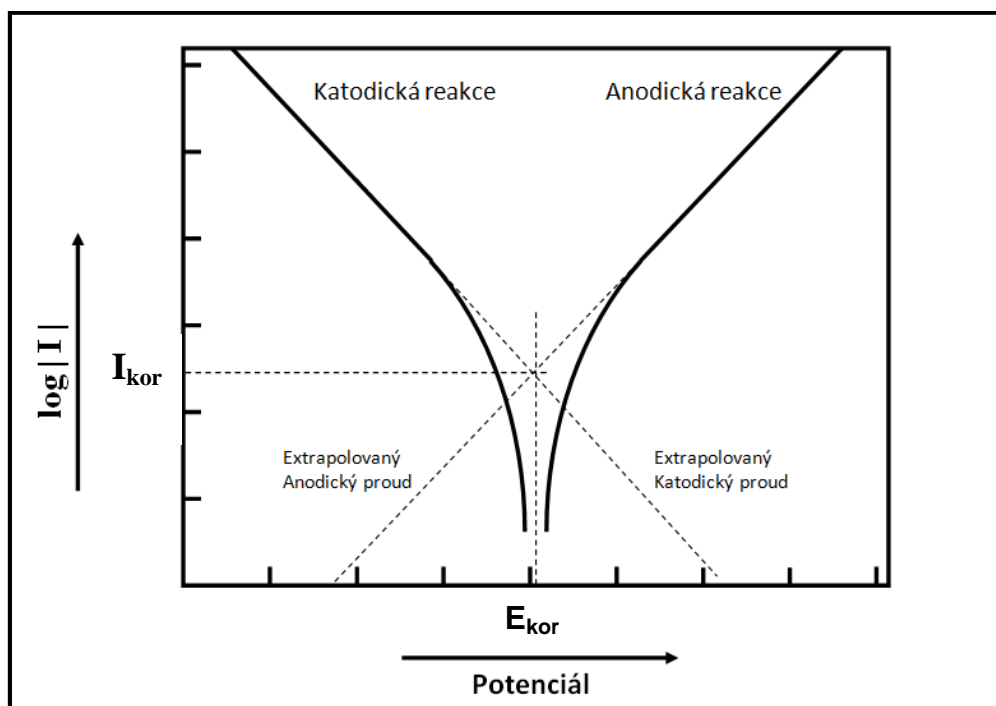
Nicméně, mohou nastávat komplikace, jako například:

- Koncentrační polarizace, je polarizace, kde rychlost reakce je kontrolována rychlostí, při níž reakční složky přecházejí na povrchu kovu. Často katodické reakce ukazují koncentrační polarizace při vyšších proudech, kdy difúze kyslíkových nebo vodíkových iontů není dostatečně rychlá, aby udržela kineticky kontrolovanou rychlost. Více intuitivní název pro koncentrační polarizaci je "difúzní kontrolovaná" polarizace. [19]
- Tvorba oxidu, který může, ale nemusí vést k pasivaci, může změnit povrch testovaného vzorku. Původní povrch a změněný povrch může mít odlišné hodnoty konstant, které jsou dosazovány do Butler-Volmerovy rovnice. [19]
- Jiné efekty, které mění povrch, jako například přednostní rozpouštění jedné složky slitiny, mohou také způsobit problémy. [19]
- Smíšené řízení procesu, kde probíhá současně víc než jedna katodová nebo anodická reakce, mohou komplikovat model. Příkladem smíšeného ovládní je současná redukce kyslíkových a vodíkových iontů. [19]

- Pokles napětí v důsledku odporu elektrolytu, kterým protéká měřený proud, vede k chybám v kinetickém modelu. Tento poslední efekt, pokud není příliš silný, může být opravitelný pomocí IR kompenzace (kompenzace ohmického spádu) v potenciostatu. [19]

Ve většině případů výše uvedené komplikace způsobují nelinearity v Tafelově oblasti. Výsledky získané z Tafelovy oblasti, jež nemá přesně definovanou lineární oblast, musejí být používány s opatrností.

Klasická Tafelova analýza se provádí pomocí extrapolace lineární části $\log I$ v závislosti na E , viz obrázek 8. [19]



Obr. 8 Klasická Tafelova analýza [19]

Hodnota buď anodického nebo katodického proudu v průsečíku je I_{kor} . Bohužel v reálném světě není mnoho korozních systémů, které poskytují dostatečnou lineární oblast, umožňující přesnou extrapolaci.

Nejmodernější softwary pro korozní testy provádí důmyslnější číselné fitování na Butler-Volmerovu rovnici. Naměřená data jsou fitována do Butler-Volmerovy rovnice úpravou hodnot E_{kor} , I_{kor} , β_a a β_c . Metoda křivek s pomocí fitování má tu výhodu, že nevyžaduje, plnohodnotné lineární úseky křivek. [19]

5.1.2 Měření polarizačního odporu

Dílčí děje elektrochemického korozního procesu - anodická oxidace a katodická redukce složky prostředí probíhají rychlostí podle rovnic:

$$j_k = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (9)$$

$$j_a = -j_0 \cdot \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (10)$$

kde:

j_a = anodická proudová hustota

j_k = katodická proudová hustota

η = přepětí

β_a, β_c = konstanty [19]

musí být splněna podmínka elektroneutality

$$j_k + j_a = 0 \quad (11)$$

Touto podmínkou jsou rychlosti obou dílčích reakcí vzájemně propojeny. Potenciál E se samovolně posune na hodnotu, aby se obě rychlosti dílčích dějů vyrovnaly: ustaví se tzv. samovolný korozní potenciál E_{kor} . Vyjádřením potenciálu E ve formě přepětí η pomocí rovnice $\eta = E - E_{kor}$ a spoužitím rovnic (9) a (10) se získá Butler-Volmerova rovnice, popisující rychlost elektrodové reakce v závislosti na potenciálu:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{\eta}{\beta_k}\right) \right] \quad (12)$$

Grafické vyjádření vztahů mezi potenciálem elektrody E a rychlostí reakce, vyjádřené proudovou hustotou j , je tzv. polarizační křivka (obrázek 3)

Stanovení polarizačního odporu je založeno na předpokladu, že střední část výsledné polarizační křivky korozního systému je v nejbližším okolí korozního potenciálu ($\eta = E - E_r = \pm 10$ mV) lineární a protíná pod určitým úhlem osu nulové proudové hustoty. [19]

Polarizační odpor R_p [Ω] je pak dán vztahem:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (13)$$

což odpovídá převrácené hodnotě směrnice lineární extrapolace.

Korozní proudová hustota j_{kor} se vypočítá ze vztahu:

$$j_{kor} = \frac{E}{R_p} \quad (14)$$

$$E = \frac{\beta_a \cdot \beta_k}{2,3 (\beta_a + \beta_k)} \quad (15)$$

kde

β_a = konstantní anodická β Tafelova konstanta [V]

β_k = konstantní katodová β Tafelova konstanta [V] [19]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6 Cíle práce

Cílem této práce bylo stanovit korozní vlastnosti slinutých karbidů. Byly sledovány závislosti korozních vlastností vzorků ze slinutých karbidů v závislosti na:

- Pojivu slinutých karbidů
- Množství pojiva ve slinutém karbidu
- Velikosti částic slinutého karbidu
- Použitím korozní prostředí
- Vlivu zbytkového napětí

7 Seznam použitých slinutých karbidů

Pro korozní testy byly zvoleny slinuté karbidy s niklovými, kobaltovými a komplexními pojivy. Seznam použitých slinutých karbidů je uveden v tabulce 5. Obsahy pojiva a velikosti zrn slinutých karbidů byly voleny tak, aby umožňovaly:

- 1) Porovnání slinutých karbidů s přibližně stejnou velikostí částic, se stejným množstvím pojiva a s různými pojivy – Určení vlivu pojiva na korozní vlastnosti
- 2) Porovnání slinutých karbidů se stejnou velikostí částic, se stejným množstvím pojiva, se stejným druhem pojiva, ale s rozdílnou velikostí částic – Určení vlivu velikosti částic na korozní vlastnosti
- 3) Porovnání slinutých karbidů se stejnou velikostí částic, se stejným druhem pojiva, se stejnou velikostí částic, ale s různými množství pojiva – Určení vlivu množství pojiva na korozní vlastnosti

Tab. 5 Seznam použitých slinutých karbidů

Typ slinutého karbidu	Obsah pojiva [%]	Pojivo	Velikost zrn [μm]
CTM20M	8	CoNiCr	0,5 – 0,8
TSF22	8	Co	0,2 – 0,5
CTU17R	8,5	Ni	0,5 – 0,8
B20	8	Co	3 – 6
GF04	4	Co	0,8
U12	12	Co	0,8
CTU17R	8,5	Ni	0,5 – 0,8
N12	12	Ni	0,8
CTM17	6	Co	2,5 – 6
CTE20	10	Co	2,5 - 6
CTE22	11	Co	2,5 - 6

8 Korozní prostředí

Jako korozní prostředí pro korozní testy byly zvoleny dva roztoky:

- 1) Uměle vytvořená důlní voda
- 2) 0,1M NaOH roztok

8.1 Uměle vytvořená důlní voda

Jako korozní prostředí byla zvolena uměle vytvořená důlní voda (chemické složení viz tabulka 6). Toto prostředí bylo zvoleno, jelikož se jedná o korozní prostředí, ve kterém při vrtání důlních šachet dochází ke korozi nástrojů osazených destičkami ze slinutých karbidů. Hodnota pH uměle vytvořené důlní vody byla měřena indikátorovým papírkem a její hodnota byla pH 5.

Tab. 6 Chemické složení uměle vytvořené důlní vody. [17]

Sloučenina	Koncentrace (mg/L)
Na ₂ SO ₄	1237
CaCl ₂	1038
MgSO ₄	199
NaCl	1380

8.2 0,1M NaOH roztok

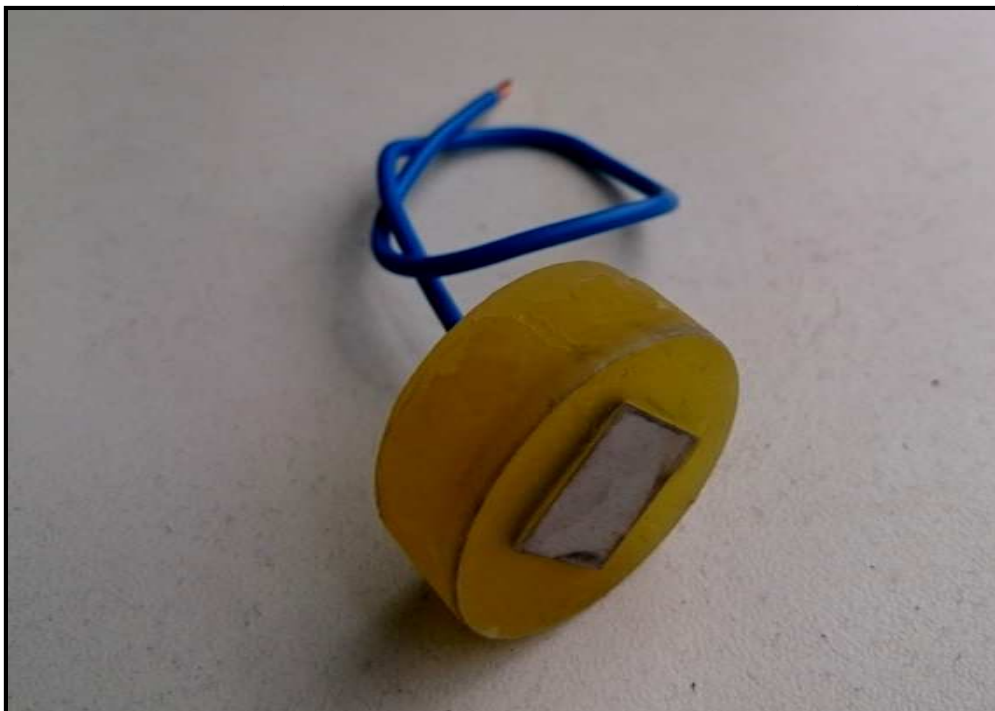
0,1M NaOH roztok byl zvolen pro jeho odlišnou hodnotu pH, oproti roztoku uměle vytvořené důlní vody. Hodnota pH pro tento roztok je pH14. V případě slinutých karbidů je většina vědeckých prací zaměřena na korozní chování v kyselých prostředích, viz [8, 9, 11, 17] a však podle práce Sabine Hochstrasser-Kurz [16] dochází v případě vystavení slinutých karbidů WC – Co ke změně korozních vlastností WC a CO. V alkalickém prostředí pak dochází k pasivaci Co oxidy, které v kyselém prostředí byly rozpuštěny, a přednostně je napadán WC.

9 Příprava vzorků

Tyče slinutých karbidů byly nařezány na plaketky o tloušťce cca 5 mm. Na vzorky byl vteřinovým lepidlem nalepen měděný vodič. Vodivost mezi slinutým karbidem a měděným vodičem byla zajištěna pomocí vodivého laku, jenž obsahuje stříbro a kterým byl přilepený vodič a slinutý karbid přelakován. Vodivost byla následně ověřena změřením odporu proudu mezi volným koncem měděného vodiče a slinutým karbidem.

Následně byly vzorky zality do nevodivé pryskyřice VariDur 10. Po zalití byly vzorky přebroušeny na metalografických bruskách, s konečnou zrnitostí brusných papírů 800.

Pro odstranění nečistot a oxidů z testované plochy, byly vzorky bezprostředně před korozním testem přebroušeny na metalografických bruskách brusným papírem zrnitosti 800, opláchnuty ethanolem a důkladně osušeny. Zhotovený (již testovaný) vzorek je znázorněn na obrázku 9.

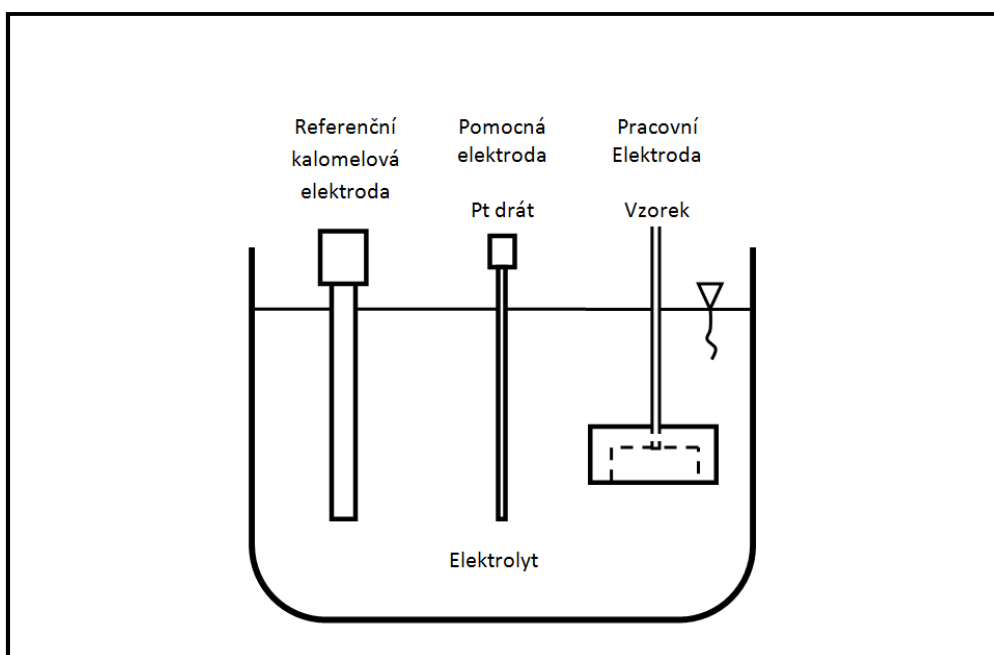


Obr. 9 Zkušební vzorek

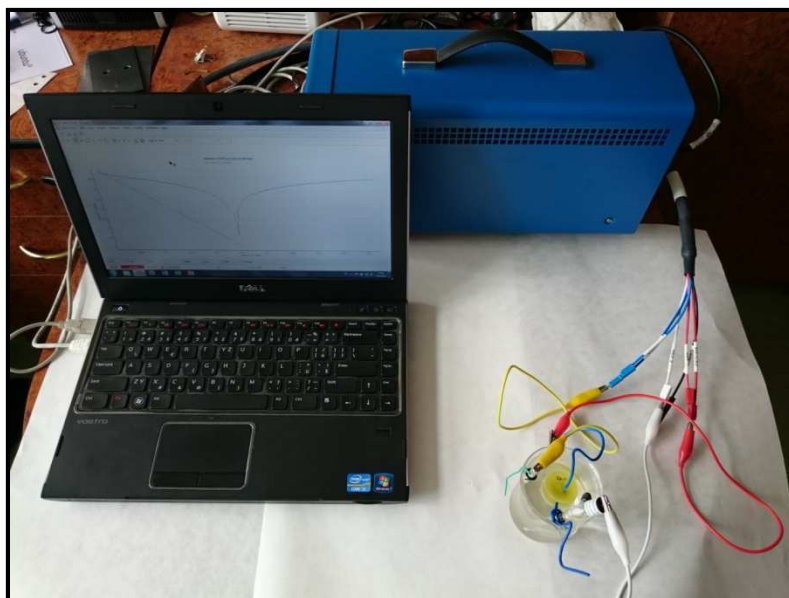
10 Metoda polarizačních křivek

10.1 Tříelektrodové zapojení

Elektrochemické měření bylo provedeno ve výše uvedených roztocích za pomoci tříelektrodového zapojení viz obrázek 10. Reálné zapojení námi při prováděných testech je zobrazeno na obrázku 11. Měření probíhalo v roztocích o pokojové teplotě.



Obr. 10 Tříelektrodové zapojení



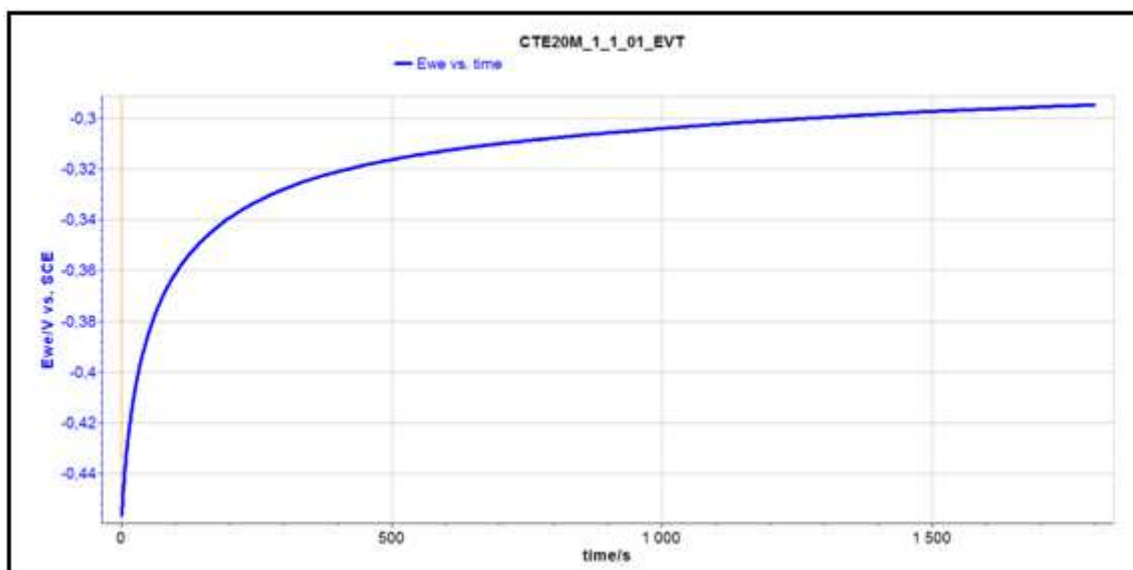
Obr. 11 Reálný test měření polarizačních křivek

10.1.1 Použité elektrody

Jako pomocná elektroda byl použit platinový drát. Referenční elektroda byla zastoupena nasycenou kalomelovou elektrodou.

Nasycená kalomelová elektroda je referenční elektroda založena na reakci mezi elementární rtuťí a chloridem rtuťným. Vodná fáze v kontaktu s rtuťí a chloridem rtuťným (Hg_2Cl_2 , “kalomelem“), je nasycený vodný roztok chloridu draselného. Elektroda je přes porézní fritu spojena s roztokem, ve kterém je ponořena druhé elektroda. Standardní potenciál nasycené kalomelové elektrody $E = 0,241\text{V}$.

Po zapojení a ponoření všech elektrod v elektrolytu byly vzorky pro dosažení rovnovážného stavu ponechány při potenciálu na prázdno po dobu 30 min. Dosažení rovnovážného stavu po 30 minutách je znázorněno na obrázku 12. Tato doba byla stanovena na základě pozorování ustálení potenciálu u vzorků, které nebyly použity pro výsledné hodnocení korozních vlastností slinutých karbidů. Samotný korozní test byl automaticky zahájen po uplynutí této doby.



Obr. 12 Dosažení rovnovážného stavu

10.2 Použitá zařízení

Potenciostat BioLogic SP-150

Díky svému modulárnímu šasi lze tento přístroj přizpůsobit k řešení všech aplikací v oblasti klasické elektrochemie. Potenciostat BioLogic SP-150 je znázorněn na obrázku 13. [20]



Obr. 13 Potenciostat SP-150 [20]

Použití:

- Základní elektrochemie
- Senzorika
- Korozie
- Energetický zdroj
- Povlakování [20]

Parametry:

- Proudový rozsah: 10 μ A až 800mA
- Proudové rozlišení: 760pA
- Ovládací napětí: \pm 10 V
- 20 V rozsah nastavitelný od [-20; 0] V až [0; 20] V
- Rozlišení Napětí: 5 mV EIS měření od 10 μ Hz až 1 MHz
- Ovládací software: EC-LAB® & EC-LAB® Express [20]

10.3 Parametry korozních testů

- Skenovaný rozsah \pm 0,025V vs E_{kor}
- Skenovací rychlost 0,1 s/bod
- Ustálení E_{kor} 30min

11 Vliv pojiva

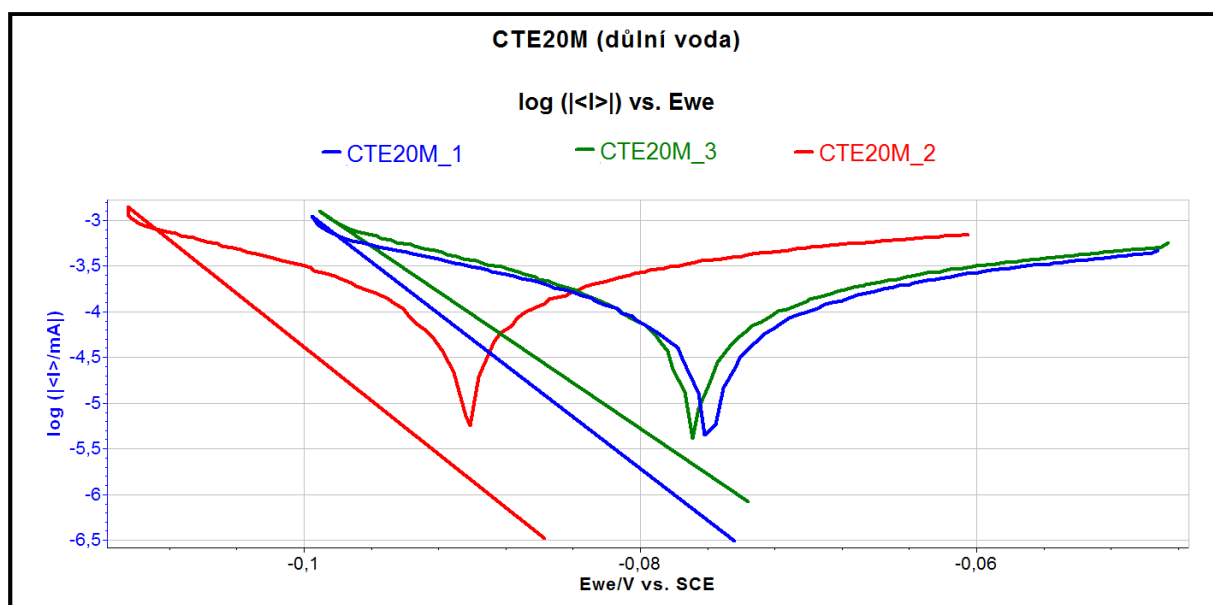
11.1 Použité slinuté karbidy

Tab. 7 Použité slinuté karbidy (vliv pojiva)

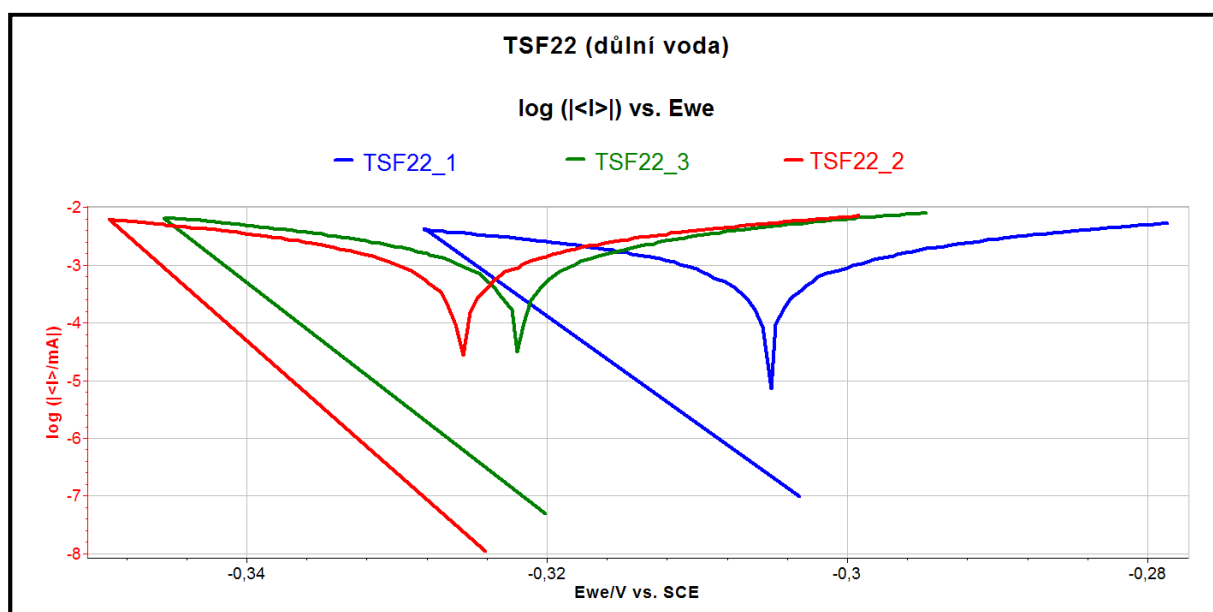
Typ slinutého karbidu	Obsah pojiva [%]	Pojivo	Velikost zrn [μm]
CTE20M	8	CoNiCr	0,5 - 0,8
TSF22	8	Co	0,2 - 0,5
CTU17R	8,5	Ni	0,5 - 0,8

11.2 Naměřené křivky

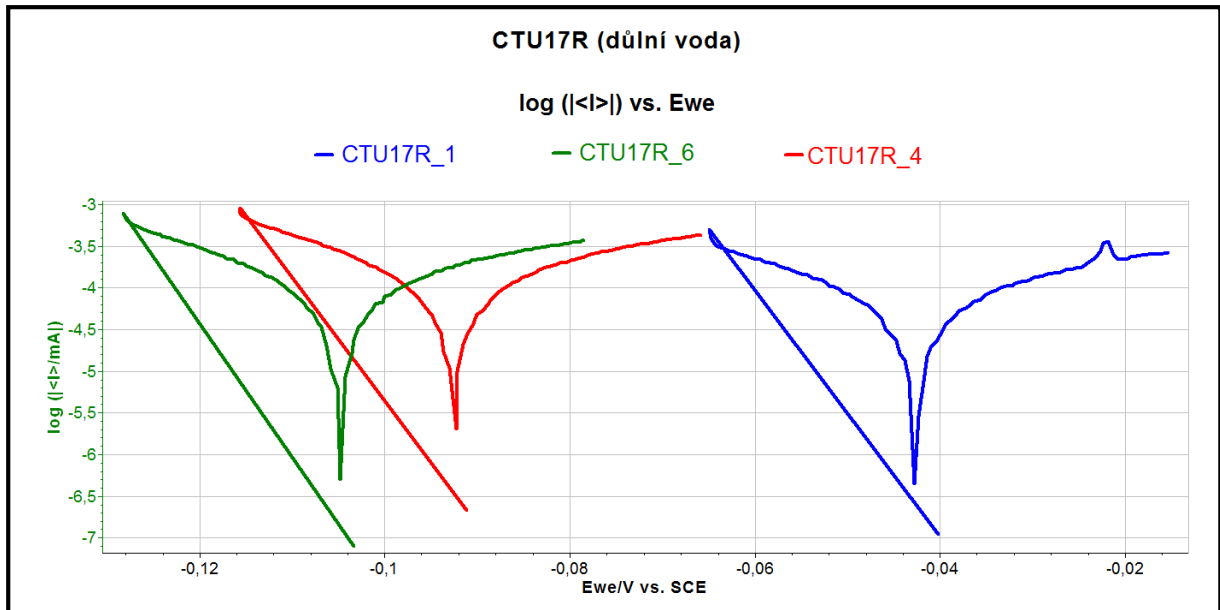
11.2.1 a) kyselé prostředí (důlní voda)



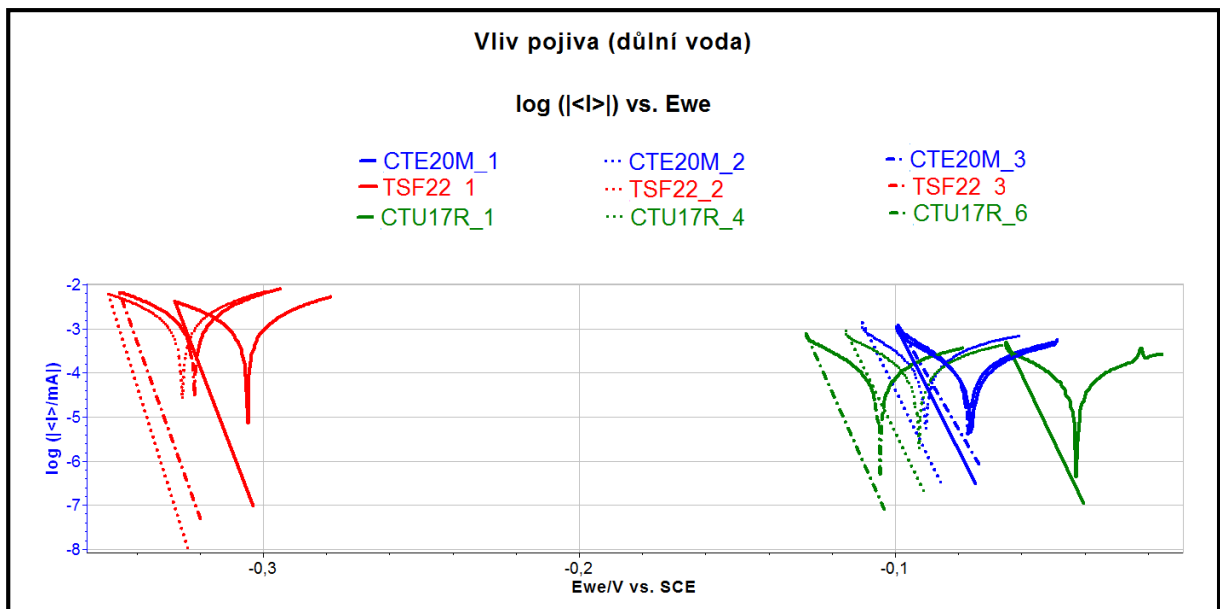
Obr. 14 Polarizační křivky CTE20M (důlní voda)



Obr. 15 Polarizační křivky TSF22 (důlní voda)



Obr. 16 Polarizační křivky CTU17R (důlní voda)



Obr. 17 Souhrn polarizačních křivek pro vliv pojiva (důlní voda)

Tab. 8 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTE20M (důlní voda)

CTE20M			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-74,392	54631	0,477514
2	-85,963	35443	0,736022
3	-74,143	45642	0,571559
Průměrná hodnota	-78,166	45238,667	5,595032

Tab. 9 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro TSF22 (důlní voda)

TSF22			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-303,767	5613	4,647
2	-324,427	4019	6,490
3	-320,219	3707	7,036
Průměrná hodnota	-316,137	4446,333	6,058

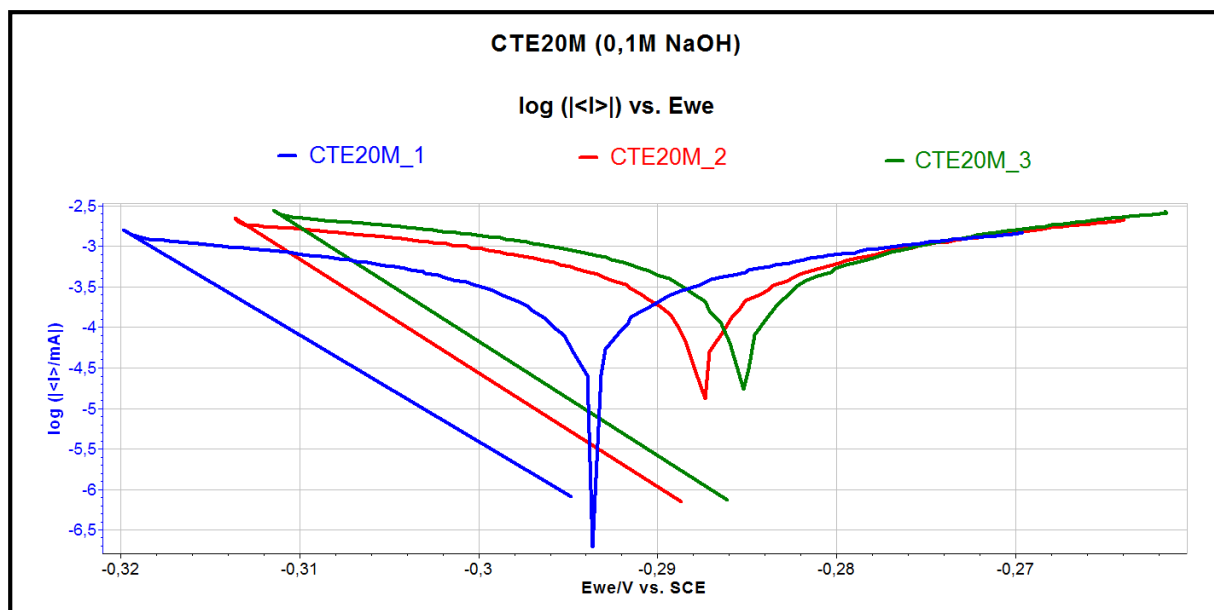
Tab. 10 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTU17R (důlní voda)

CTU17R			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-40,457	92141	0,283
2	-90,951	51949	0,502
3	-103,483	60749	0,429
Průměrná hodnota	-78,297	68279,667	0,405

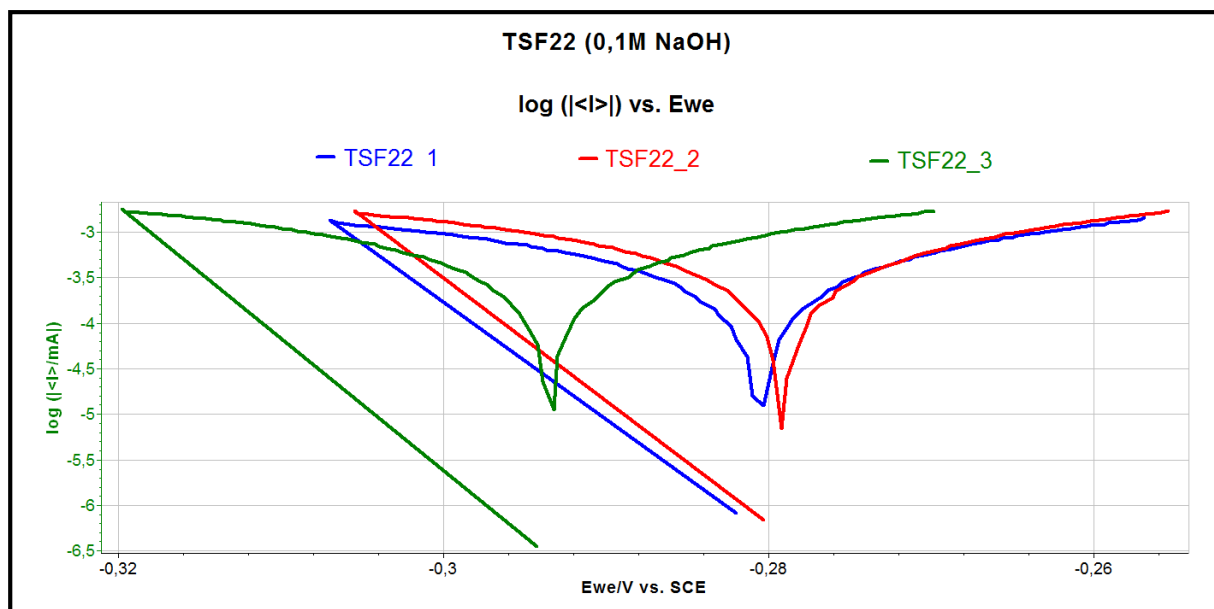
11.2.2 Vyhodnocení vlivu pojiva (důlní voda)

- Naměřené polarizační křivky jsou zobrazeny na obrázcích 14 až 17. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu (R_p), korozního proudu (I_{kor}) a naměřené hodnoty korozního potenciálu (E_{kor}) jsou uvedeny v tabulkách 8 až 10.
- Nejlepších výsledků dosáhly slinuté karbidy s niklovým pojivem (CTU17R) s průměrnou hodnotou $R_p = 68279,66 \text{ [}\Omega\text{]}$ a $I_{kor} = 0,405 \text{ [}\mu\text{A]}$.
- Vzorky slinutých karbidů s komplexním pojivem CoNiCr (CTE20M) dosáhly průměrných hodnot $R_p = 45238,667 \text{ [}\Omega\text{]}$ a $I_{kor} = 5,595032 \text{ [}\mu\text{A]}$.
- Nejhorších výsledků dosáhly vzorky slinutých karbidů obsahující kobaltové pojivo (TSF22), jejichž průměrné hodnoty $R_p = 4446,333 \text{ [}\Omega\text{]}$ a $I_{kor} = 6,058 \text{ [}\mu\text{A]}$ se řádově liší od hodnot předchozích dvou typů slinutých karbidů.

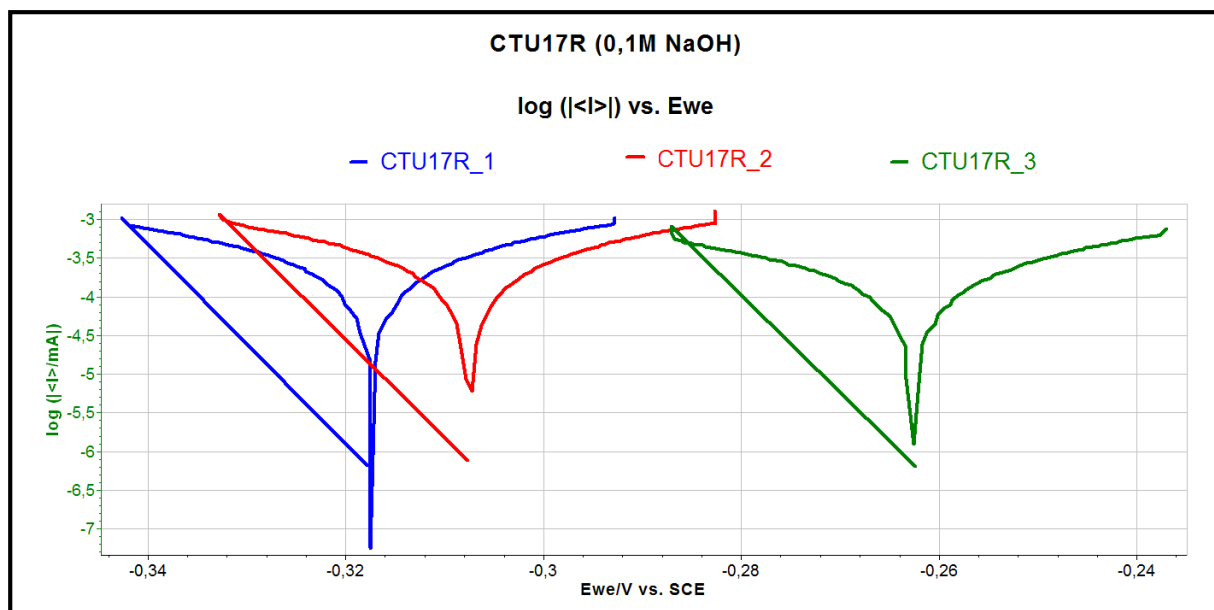
11.2.3 b) alkalické prostředí (0,1M NaOH)



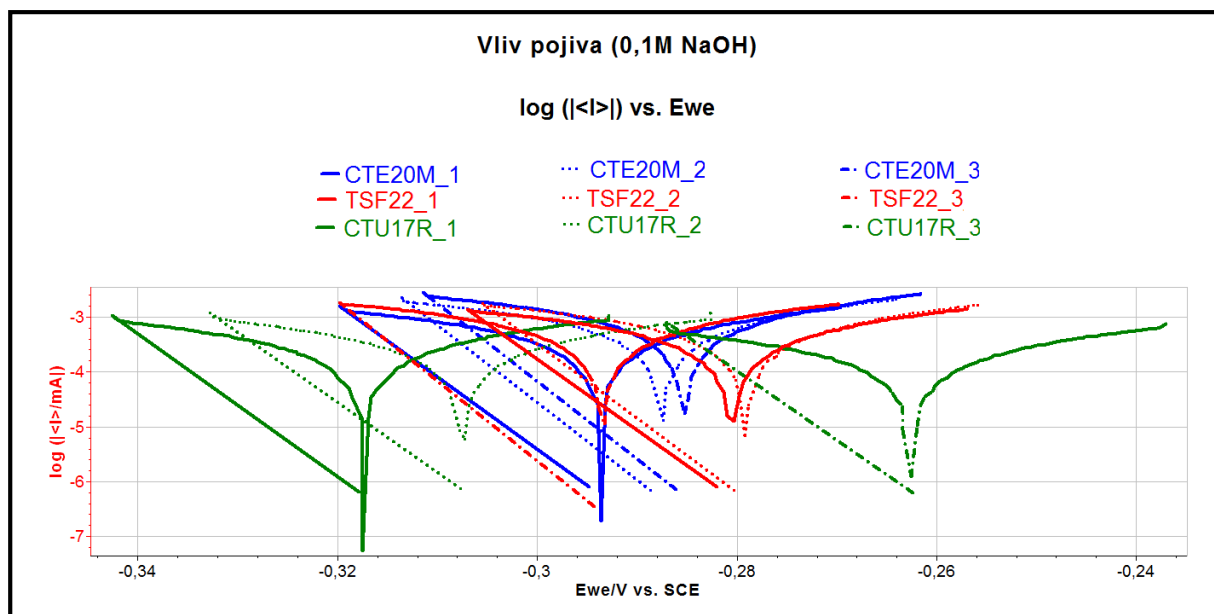
Obr. 18 Polarizační křivky CTE20M (0,1M NaOH)



Obr. 19 Polarizační křivky TSF22 (0,1M NaOH)



Obr. 20 Polarizační křivky CTU17R (0,1M NaOH)



Obr. 21 Souhrn polarizačních křivek pro vliv pojiva (0,1M NaOH)

Tab. 11 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTE20M (0,1M NaOH)

CTE20M			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-294,798	18707	1,39453
2	-288,951	12704	2,05338
3	-286,613	10185	2,56128
Průměrná hodnota	-290,121	13865,333	2,003

Tab. 12 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro TSF22 (0,1M NaOH)

TSF22			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-282,186	19126	1,36394
2	-280,912	15378	1,69641
3	-294,996	14762	1,76713
Průměrná hodnota	-286,031	16422	1,60916

Tab. 13 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTU17R (0,1M NaOH)

CTU17R			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-317,880	29939	0,871331
2	-307,752	28848	0,904294
3	-262,813	44527	0,585864
Průměrná hodnota	-296,148	34438	0,787163

11.2.4 Vyhodnocení vlivu pojiva (0,1M NaOH)

- Naměřené polarizační křivky jsou zobrazeny na obrázcích 18 až 21. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu (R_p), korozního proudu (I_{kor}) a naměřené hodnoty korozního potenciálu (E_{kor}) jsou uvedeny v tabulkách 11 až 13.
- V případě, kdy jako korozní prostředí byl zvolen 0,1M NaOH roztok, dosáhly nejvyšších průměrných hodnot opět vzorky slinutých karbidů s niklovým pojivem (CTU17R) s průměrnou hodnotou $R_p = 34438[\Omega]$ a $I_{kor} = 0,787163[\mu A]$.
- Druhých nejvyšších hodnot dosáhly vzorky slinutých karbidů s kobaltovým pojivem (TSF22), jejichž průměrný $R_p = 16422[\Omega]$ a $I_{kor} = 1,60916[\mu A]$.
- Nejhorších výsledků dosáhly vzorky slinutých karbidů s komplexním CoNiCr pojivem (CTE20M), které dosáhly průměrných hodnot $R_p = 13865,333[\Omega]$, $I_{kor} = 2,003[\mu A]$.

12 Vliv velikosti částic

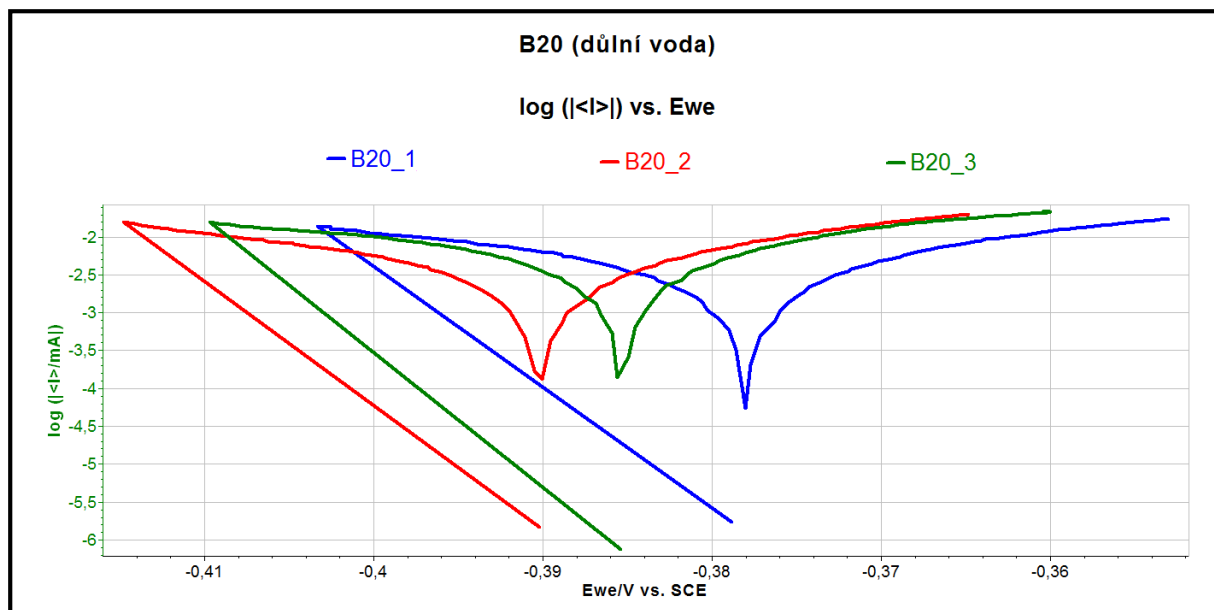
12.1 Použité slinuté karbidy

Tab. 14 Použité slinuté karbidy (vliv velikosti částic)

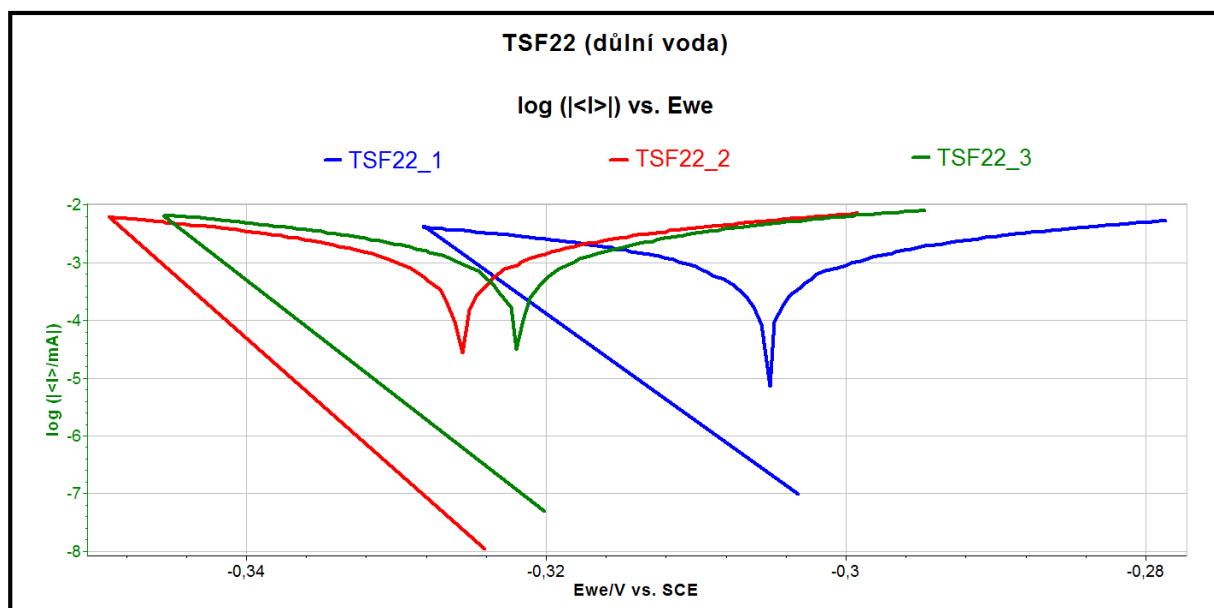
Typ slinutého karbidu	Obsah pojiva [%]	Pojivo	Velikost zrn [μm]
B20	8	Co	3 – 6
TSF22	8	Co	0,2 – 0,5

12.2 Naměřené polarizační křivky

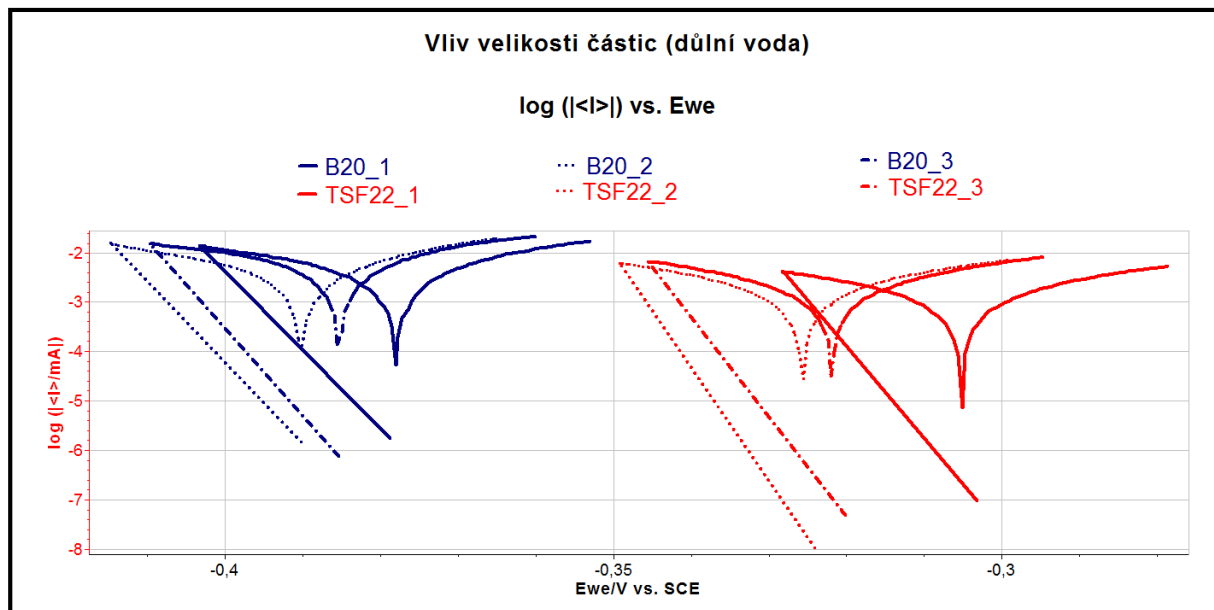
12.2.1 a) kyselém prostředí (důlní voda)



Obr. 22 Polarizační křivky B20 (důlní voda)



Obr. 23 Polarizační křivky TSF22 (důlní voda)



Obr. 24 Souhrn polarizačních křivek pro vliv velikosti částic (důlní voda)

Tab. 15 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro B20 (důlní voda)

B20			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-378,937	1746	14,941
2	-390,249	1671	15,611
3	-385,208	1301	20,050
Průměrná hodnota	-384,798	1572,333	16,867

Tab. 16 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro TSF22 (důlní voda)

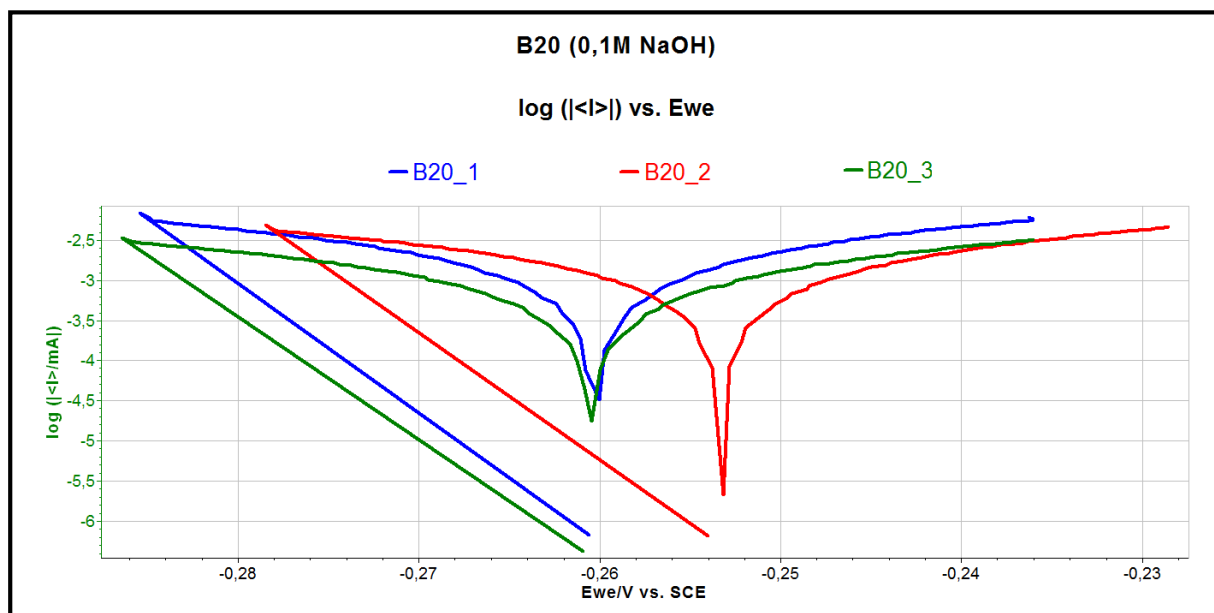
TSF22			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-303,671	5633	4,631
2	-324,427	4021	6,487
3	-320,219	3713	7,025
Průměrná hodnota	-316,106	4455,667	6,048

12.2.2 Vyhodnocení vlivu velikosti částic (důlní voda)

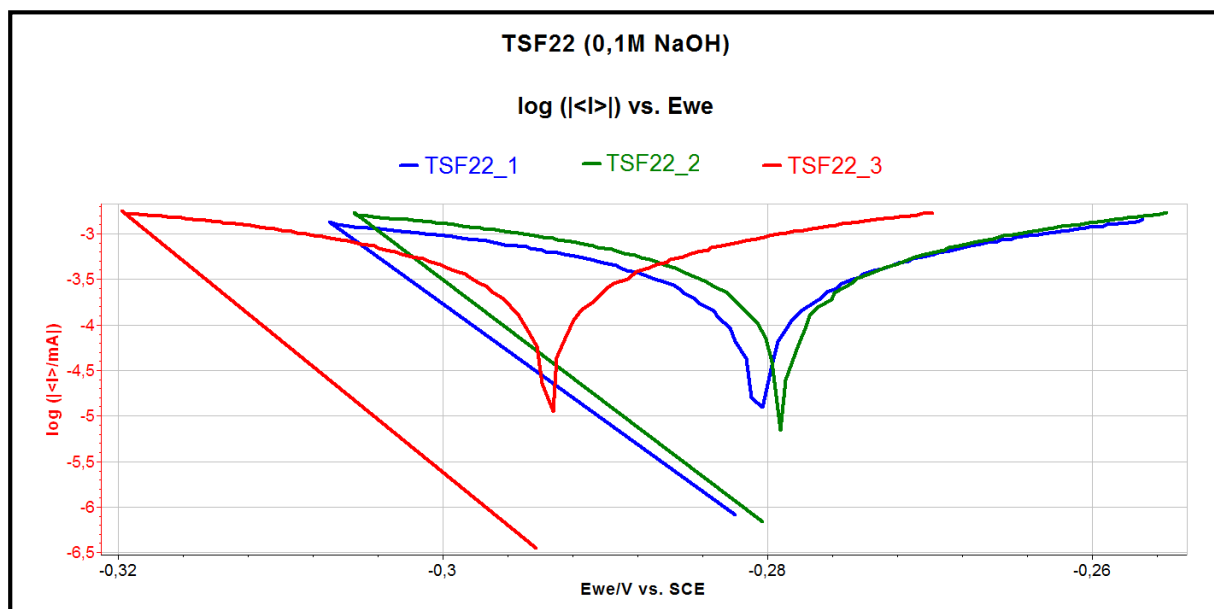
- Naměřené polarizační křivky jsou zobrazeny na obrázcích 22 až 24. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu (R_p), korozního proudu (I_{kor}) a naměřené hodnoty korozního potenciálu (E_{kor}) jsou uvedeny v tabulkách 15 až 16.
- Lepších výsledků dosáhly slinuté karbidy s částicemi o velikostech 0,2-0,5[μ m] (TSF22) s průměrnou hodnotou $R_p = 4455,667[\Omega]$ a $I_{kor} = 6,048[\mu$ A].
- Vzorky slinutých karbidů s velikostí částic o rozměrech částic 3-6[μ m] (B20) dosáhly průměrných hodnot $R_p = 1572,333[\Omega]$ a $I_{kor} = 16,867[\mu$ A].

12.2.3 b) alkalické prostředí (0,1M NaOH)

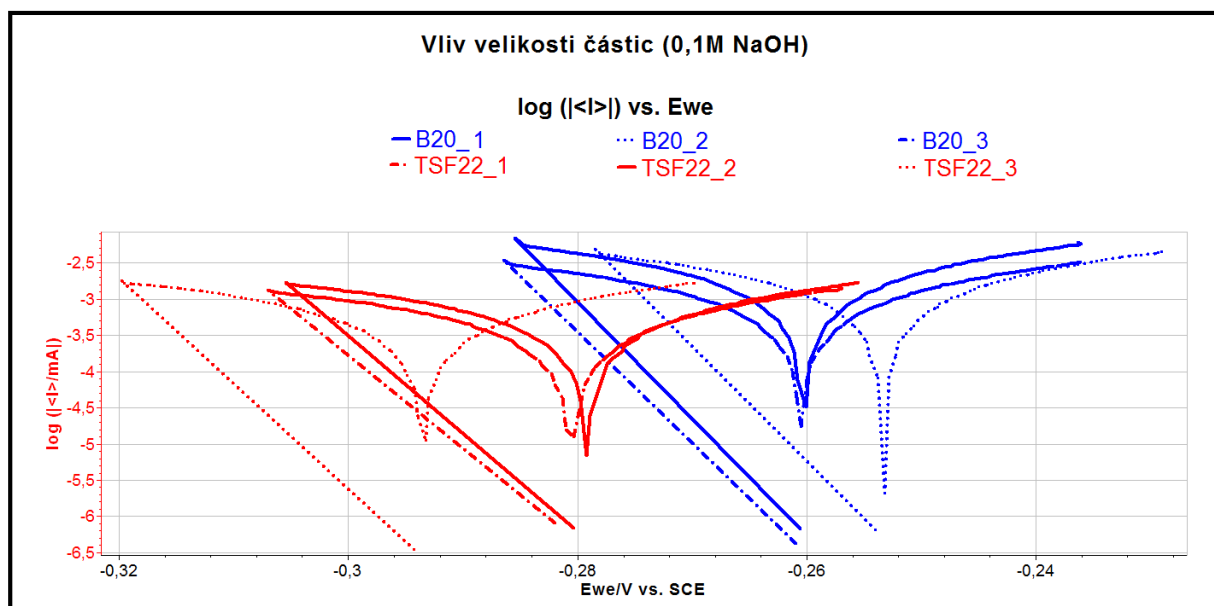
12.2.4 Naměřené polarizační křivky



Obr. 25 Polarizační křivky B20 (0,1M NaOH)



Obr. 26 Polarizační křivky TSF22 (0,1M NaOH)



Obr. 27 Souhrn polarizačních křivek pro vliv velikosti částic (0,1M NaOH)

Tab. 17 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro B20 (0,1M NaOH)

B20			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-260,821	4535	5,75235
2	-254,131	5900	4,42129
3	-261,235	8348	3,12501
Průměrná hodnota	-258,731	6261	4,43288

Tab. 18 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro TSF22 (0,1M NaOH)

TSF22			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-282,186	19165	1,36115
2	-280,812	15373	1,69693
3	-294,996	14741	1,76972
Průměrná hodnota	-285,998	16426,333	1,60927

12.2.5 Vyhodnocení vlivu velikosti částic (0,1M NaOH)

- Naměřené polarizační křivky jsou zobrazeny na obrázcích 25 až 27. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu (R_p), korozního proudu (I_{kor}) a naměřené hodnoty korozního potenciálu (E_{kor}) jsou uvedeny v tabulkách 15 až 16.
- Lepších výsledků dosáhly slinuté karbidy s částicemi o velikostech 0,2-0,5[μ m] (TSF22) s průměrnou hodnotou $R_p = 16426,333$ [Ω] a $I_{kor} = 1,60927$ [μ A].
- Vzorky slinutých karbidů s velikostí částic o rozměrech částic 3-6[μ m] (B20) dosáhly průměrných hodnot $R_p = 6261$ [Ω] a $I_{kor} = 4,43288$ [μ A].

13 Vliv obsahu pojiva

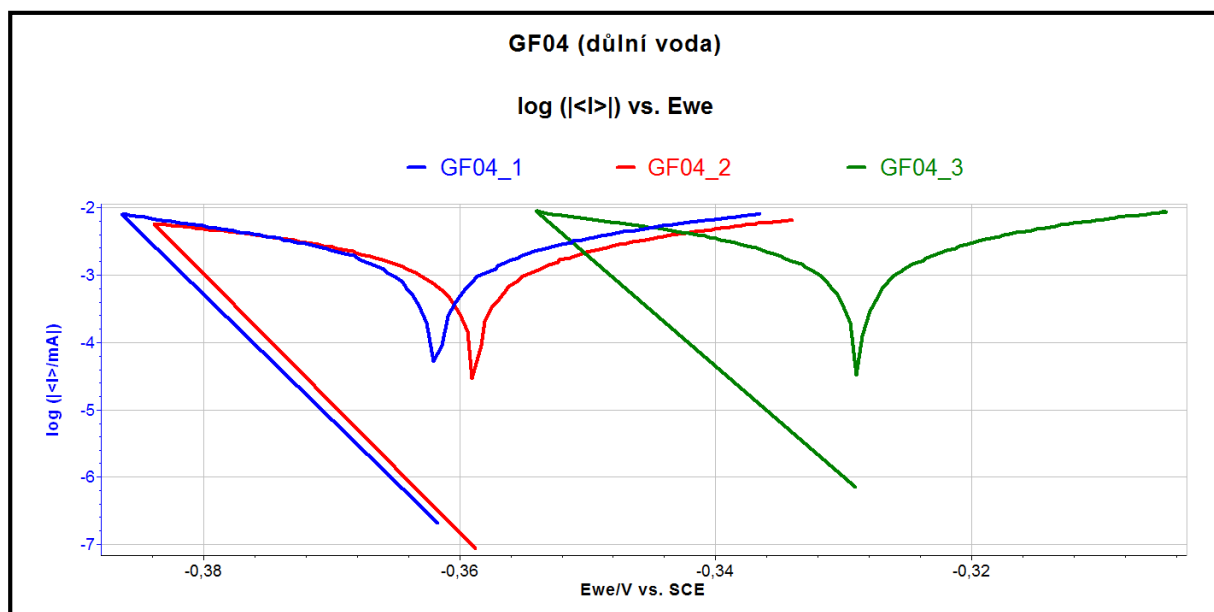
13.1 Použité slinuté karbidy

Tab. 19 Použité slinuté karbidy (vliv obsahu pojiva)

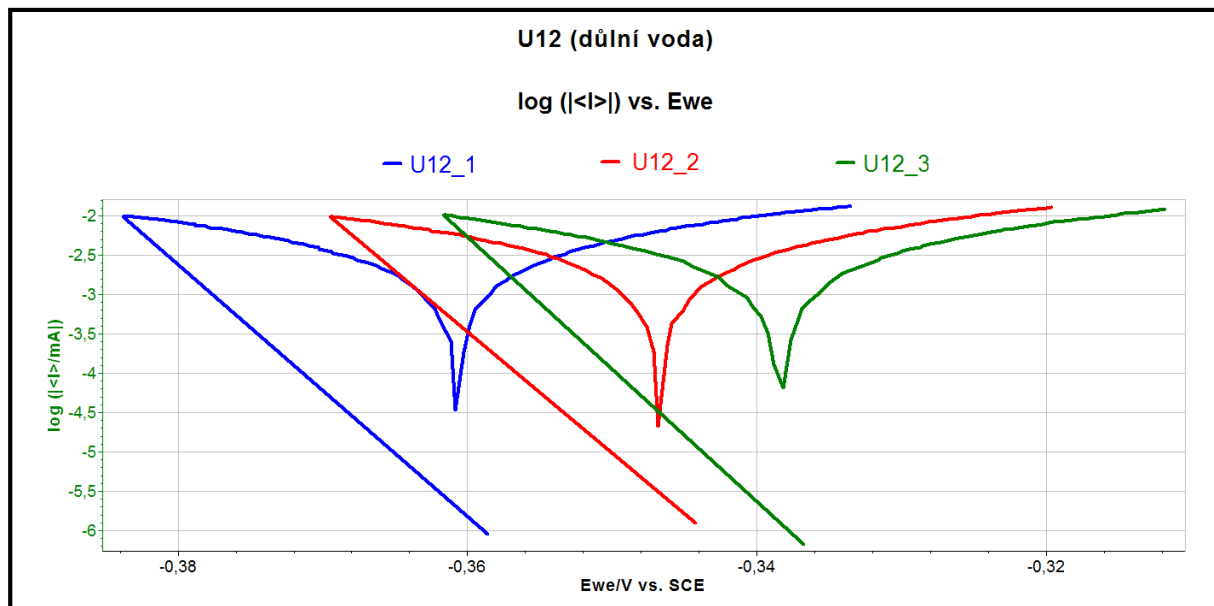
Typ slinutého karbidu	Obsah pojiva [%]	Pojivo	Velikost zrn [μm]
GF04	4	Co	0,8
U12	12	Co	0,8
CTU17R	8,5	Ni	0,5 – 0,8
N12	12	Ni	0,8
CTM17	6	Co	2,5 – 6
CTE20	10	Co	2,5 - 6

13.2 Naměřené polarizační křivky

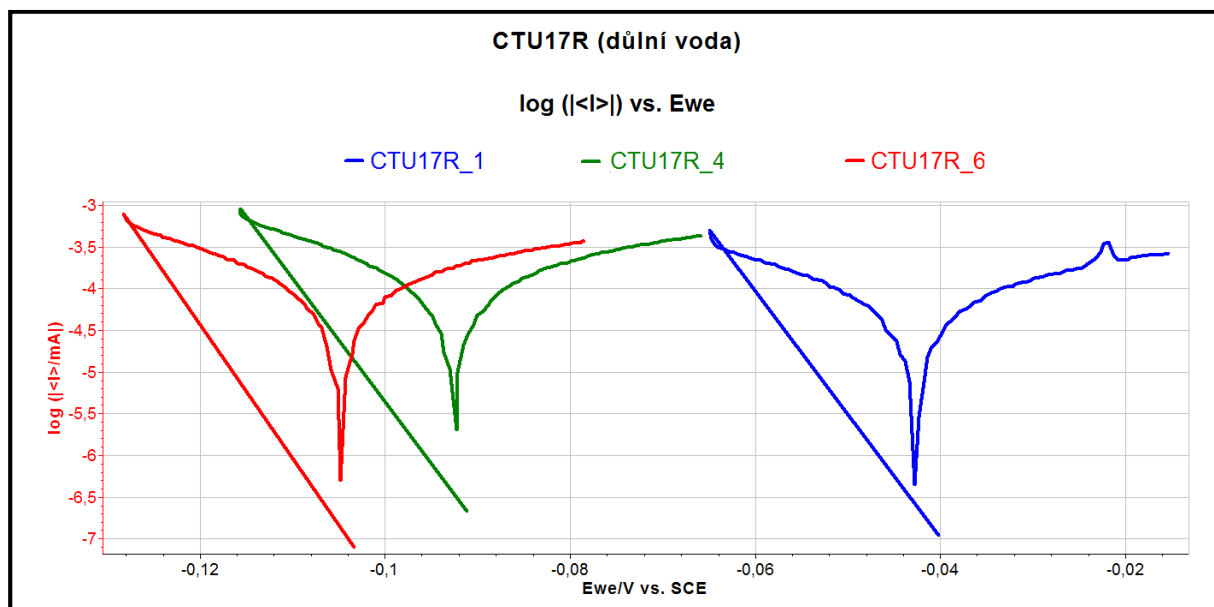
13.2.1 a) kyselé prostředí (důlní voda)



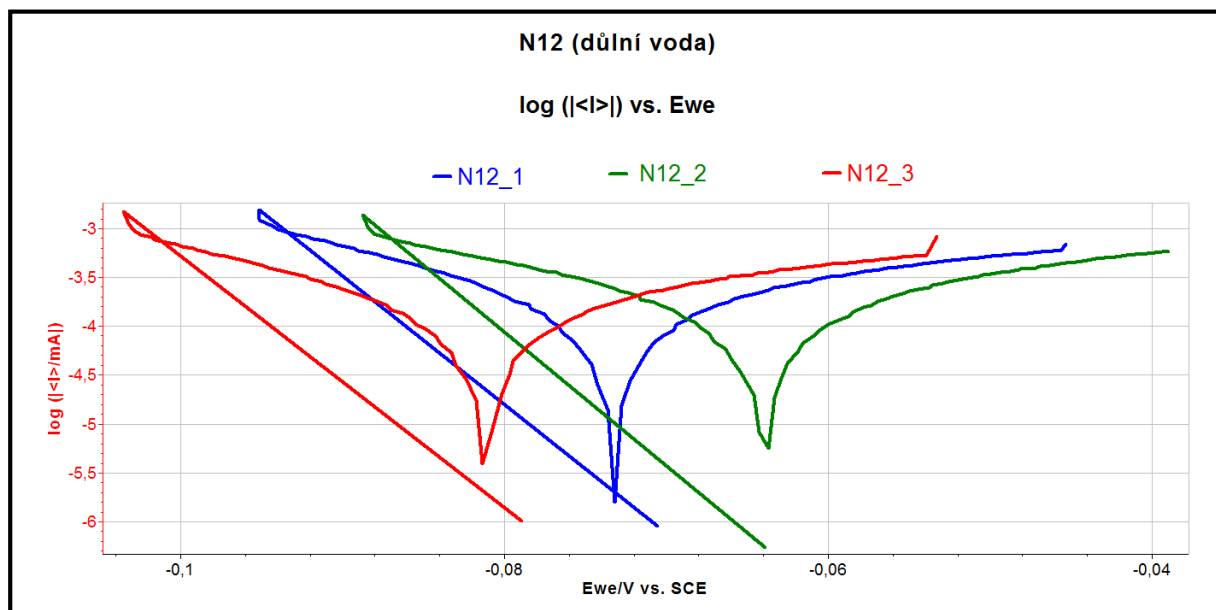
Obr. 28 Polarizační křivky GF04 (důlní voda)



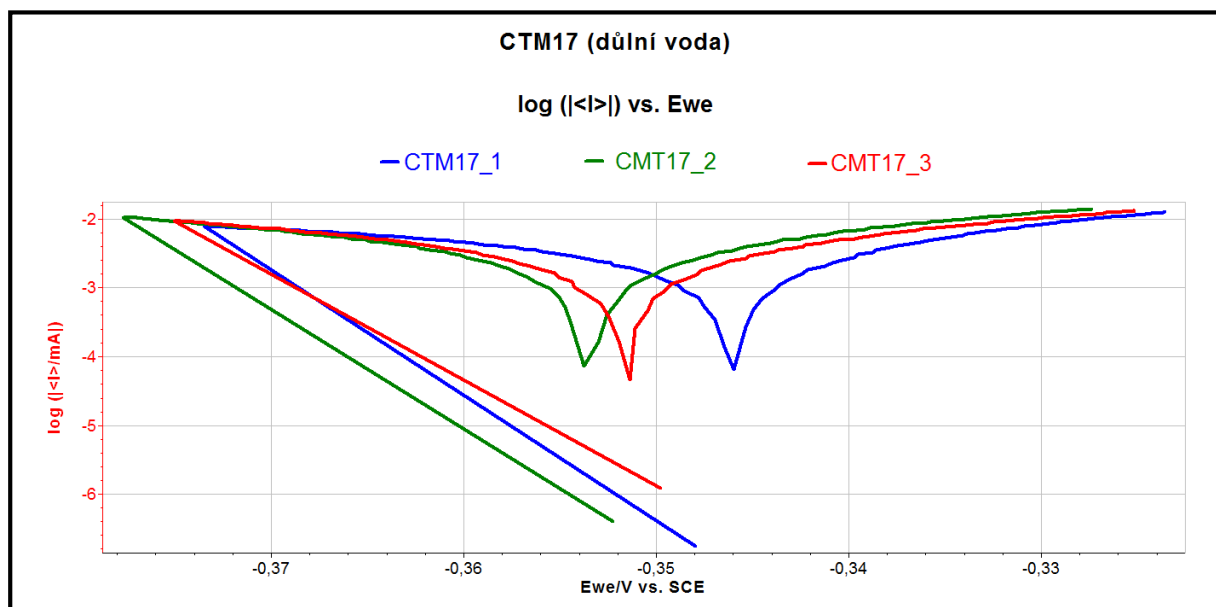
Obr. 29 Polarizační křivky U12 (důlní voda)



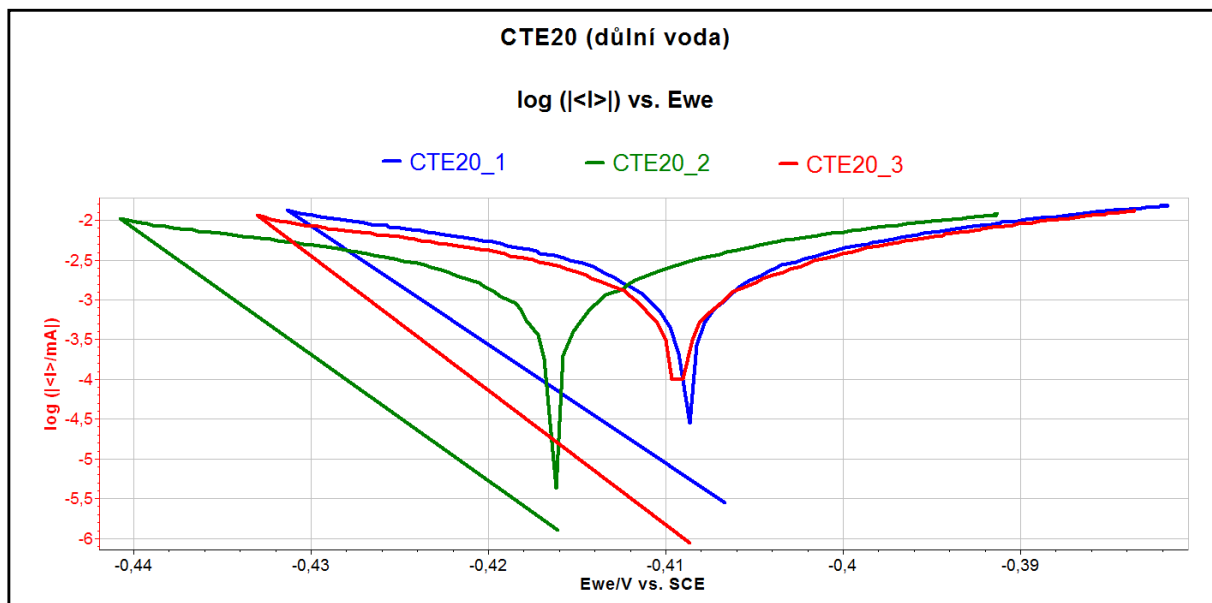
Obr. 30 Polarizační křivky CTU17R (důlní voda)



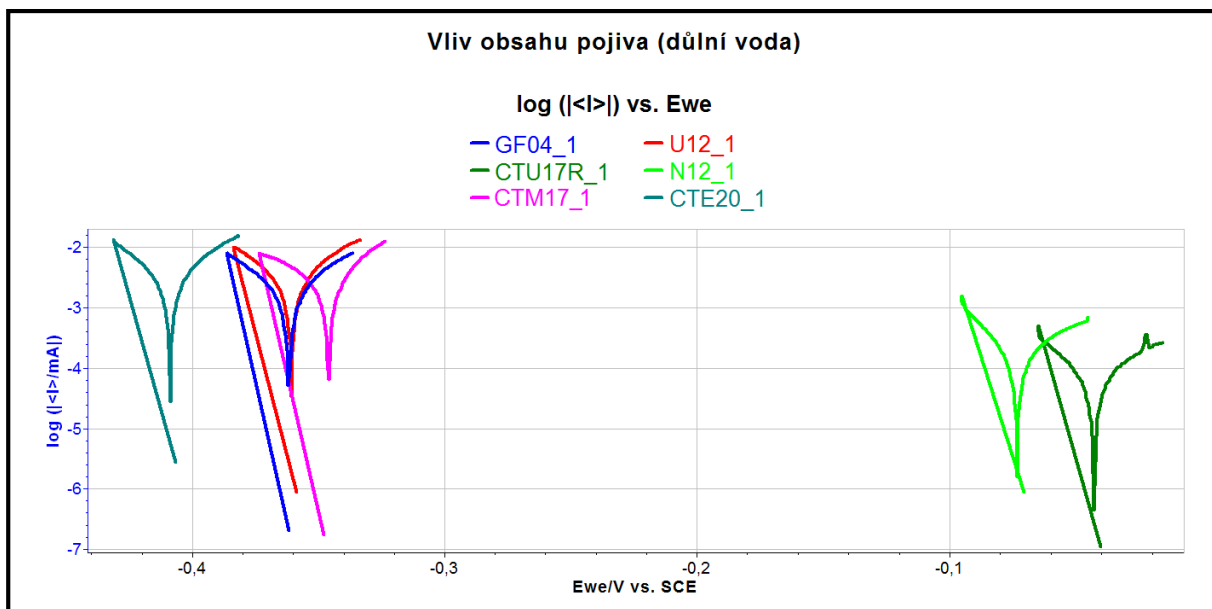
Obr. 31 Polarizační křivky N12 (důlní voda)



Obr. 32 Polarizační křivky CTM17 (důlní voda)



Obr. 33 Polarizační křivky CTE20 (důlní voda)



Obr. 34 Souhrn polarizačních křivek pro vliv obsahu pojiva (důlní voda)

Tab. 20 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro GF04 (důlní voda)

GF04			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-361,741	3416	7,637
2	-359,019	4088	6,380
3	-329,560	3056	8,535
Průměrná hodnota	-350,107	3520	7,517

Tab. 21 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro U12 (důlní voda)

U12			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-358,894	2303	11,328
2	-343,849	2382	10,951
3	-336,937	2475	10,538
Průměrná hodnota	-346,59	2386,667	10,939

Tab. 22 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTU17R (důlní voda)

CTU17R			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-40,457	92141	0,283
2	-90,951	51949	0,502
3	-103,483	60749	0,429
Průměrná hodnota	-78,297	68279,667	0,405

Tab. 23 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro N12 (důlní voda)

N12			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-70,500	36067	0,723
2	-63,995	38566	0,676
3	-79,108	42159	0,619
Průměrná hodnota	-71,201	38930	0,672

Tab. 24 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTM17 (důlní voda)

CTM17			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-348,734	2655	9,82426
2	-352,940	2196	11,8791
3	-350,346	2367	11,0219
Průměrná hodnota	-350,673	2406	10,90842

Tab. 25 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTE20 (důlní voda)

CTE20			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-406,643	2025	12,883
2	-416,369	2626	9,934
3	-408,744	2545	10,250
Průměrná hodnota	-410,585	2398,667	11,022

13.2.2 Vyhodnocení obsahu pojiva (důlní voda)

- Naměřené polarizační křivky jsou zobrazeny na obrázcích 28 až 34. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu (R_p), korozního proudu (I_{kor}) a naměřené hodnoty korozního potenciálu (E_{kor}) jsou uvedeny v tabulkách 20 až 25.

a) Vzorky s kobaltovým pojivem a velikostí částic 0,5-0,8[μm] (GF04 a U12)

- Lepších hodnot dosáhly slinuté karbidy s 4% obsahu kobaltového pojiva (GF04) s průměrnou hodnotou $R_p = 3520[\Omega]$ a $I_{kor} = 7,517 [\mu A]$.
- Vzorky slinutých karbidů s 12% obsahu kobaltového pojiva (U12) dosáhly průměrných hodnot $R_p = 2386,667[\Omega]$ a $I_{kor} = 10,939 [\mu A]$.

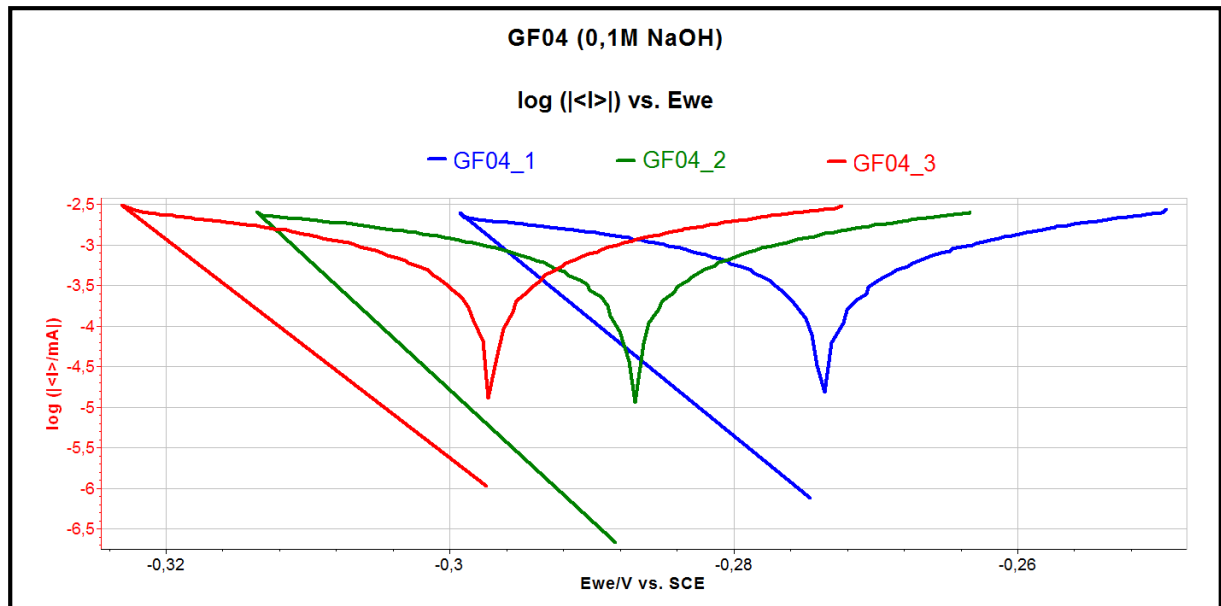
b) Vzorky s kobaltovým pojivem a velikostí částic 2,5-6[μm] (CTM17 a CTE20)

- Došlo k naměření téměř stejných průměrných hodnot R_p a I_{kor} pro oba typy slinutého karbidu
- U slinutých karbidů s 6% obsahu kobaltového pojiva (CTM17) byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 2406[\Omega]$ a $I_{kor} = 10,90842 [\mu A]$.
- U slinutých karbidů s 10% obsahem pojiva (CTE20) byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 2398,667 [\Omega]$ a $I_{kor} = 11,022 [\mu A]$.

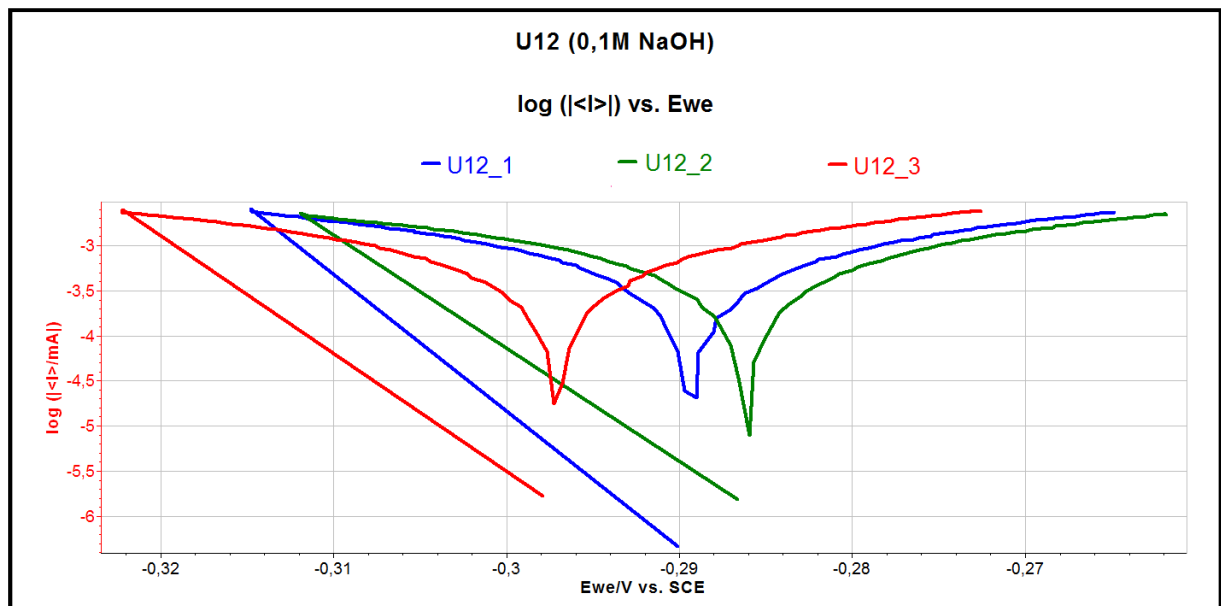
c) Vzorky s niklovým pojivem (CTU17R a N12)

- U slinutých karbidů s 8,5% obsahu pojiva (CTU17R) byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 68279,667[\Omega]$ a $I_{kor} = 0,405[\mu A]$.
- U slinutých karbidů s 12% obsahu pojiva (CTE20) byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 38930 [\Omega]$ a $I_{kor} = 0,672[\mu A]$.

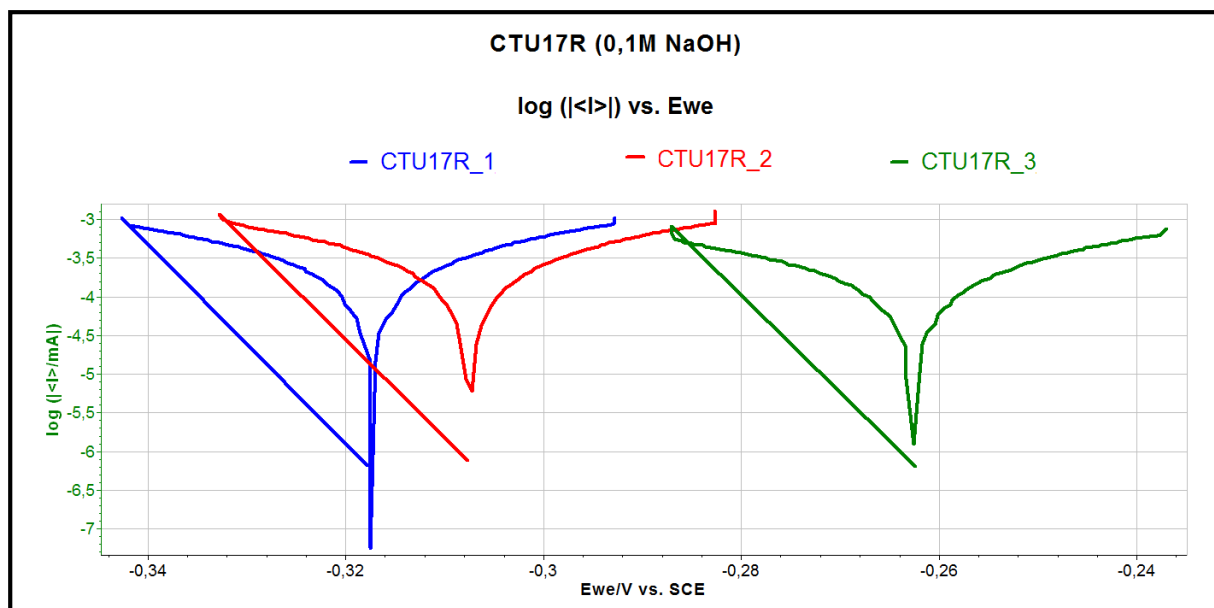
13.2.3 b) alkalické prostředí (0,1M NaOH)



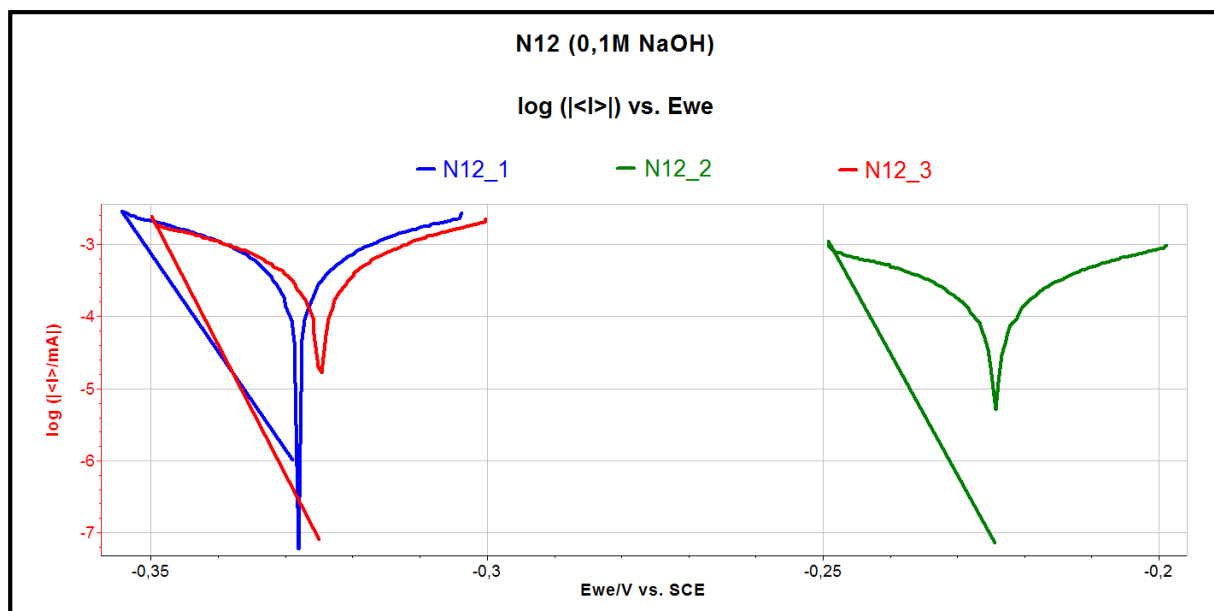
Obr. 35 Polarizační křivky GF04 (0,1M NaOH)



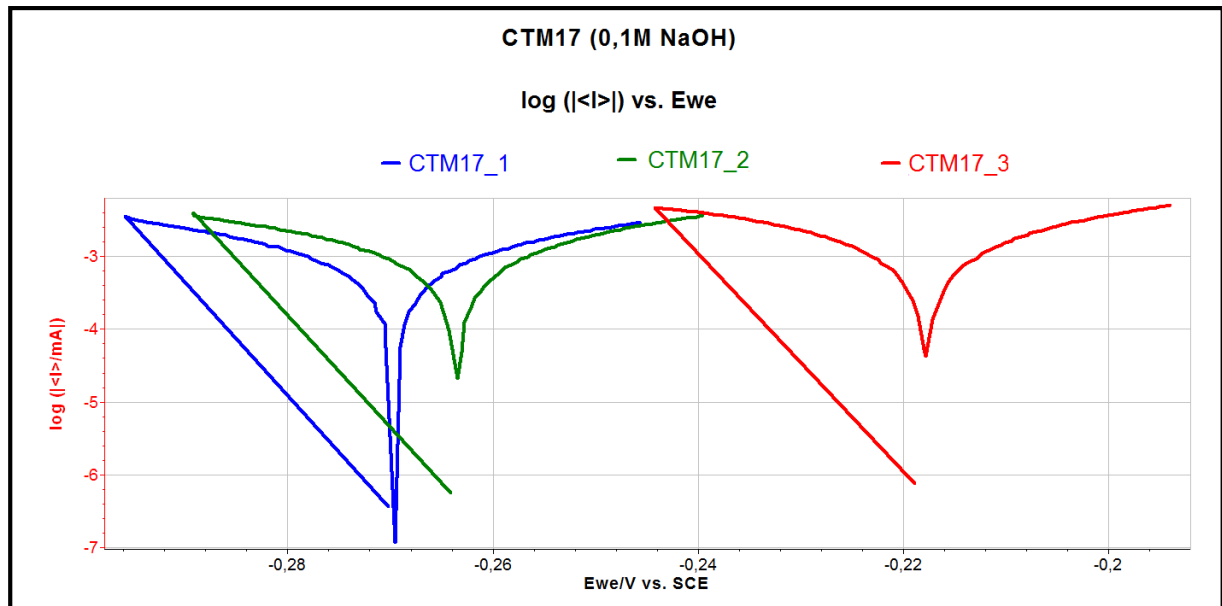
Obr. 36 potenciální křivky U12 (0,1M NaOH)



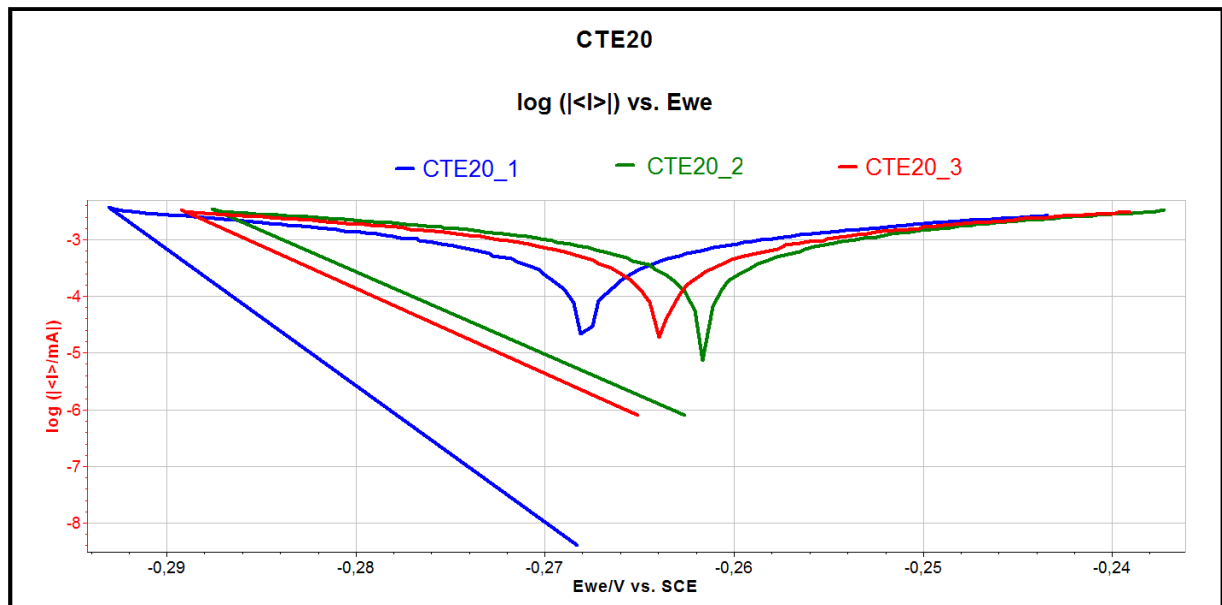
Obr. 37 Polarizační křivky CTU17R (0,1M NaOH)



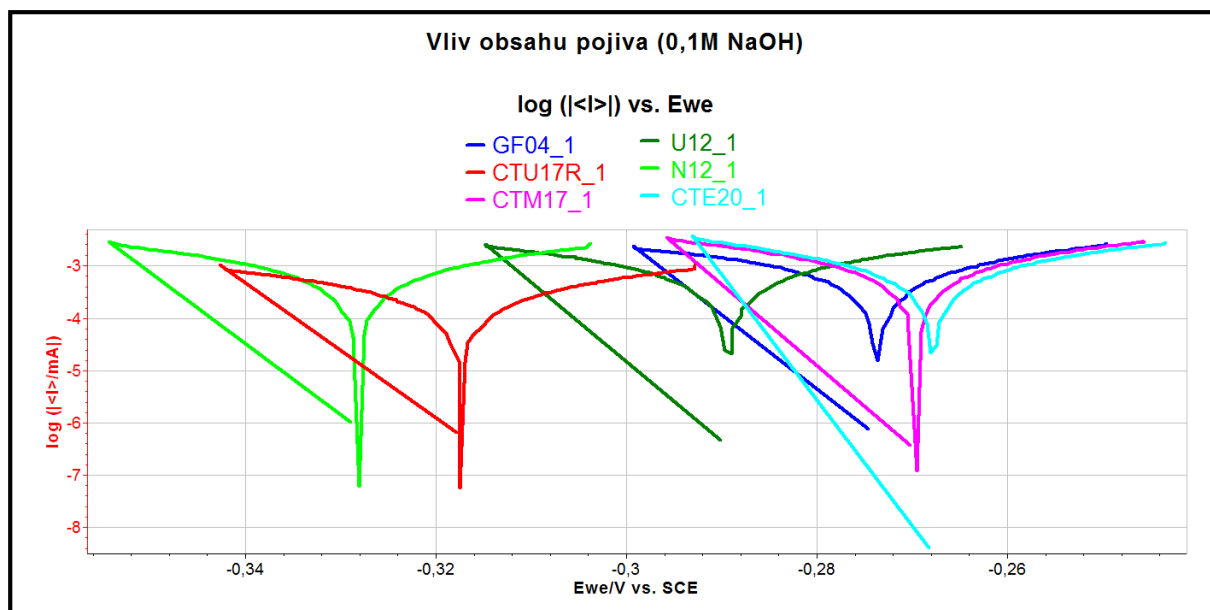
Obr. 38 Polarizační křivky N12 (0,1M NaOH)



Obr. 39 Potenciální křivky CTM17 (0,1M NaOH)



Obr. 40 Potenciální křivky CTE20 (0,1M NaOH)



Obr. 41 Souhrn polarizačních křivek pro vliv obsahu pojiva (0,1M NaOH)

Tab. 26 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro GF04 (0,1M NaOH)

GF04			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-274,748	10808	2,41377
2	-288,503	10415	2,50468
3	-297,763	9241	2,82302
Průměrná hodnota	-287,005	10154,667	2,58049

Tab. 27 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro U12 (0,1M NaOH)

U12			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-290,283	11082	2,5341
2	-287,156	11442	2,280
3	-298,169	10588	2,46393
Průměrná hodnota	-291,869	11037,333	2,42601

Tab. 28 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTU17R (0,1M NaOH)

CTU17R			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-317,880	29939	0,871331
2	-307,752	28848	0,904294
3	-262,813	44527	0,585864
Průměrná hodnota	-296,148	34438	0,787163

Tab. 29 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro N12 (0,1M NaOH)

N12			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-328,961	10880	2,39765
2	-224,7	30614	0,852137
3	-325,321	13305	1,96069
Průměrná hodnota	-292,994	18266,333	1,73683

Tab. 30 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTM17 (0,1M NaOH)

CTM17			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-270,805	8599	3,03364
2	-264,596	7193	3,62693
3	-219,099	5280	4,94108
Průměrná hodnota	-251,5	7024	3,86722

Tab. 31 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTE20 (0,1M NaOH)

CTE20			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μA]
1	-268,765	8983	2,904
2	-262,751	8174	3,19157
3	-264,595	8473	3,07898
Průměrná hodnota	-265,370	8543,333	3,05818

13.2.4 Vyhodnocení obsahu pojiva (0,1M NaOH)

- Naměřené polarizační křivky jsou zobrazeny na obrázcích 35 až 41. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu (R_p), korozního proudu (I_{kor}) a naměřené hodnoty korozního potenciálu (E_{kor}) jsou uvedeny v tabulkách 26 až 31.

a) Vzorky s kobaltovým pojivem a velikostí částic 0,5-0,8[μm] (GF04 a U12)

- Při porovnání vzorků slinutých karbidů s různým obsahem kobaltového pojiva v alkalickém prostředí (0,1M NaOH) dosáhly oba typy slinutých karbidů obdobných hodnot.
- Lepších hodnot dosáhly slinuté karbidy s 12% obsahu kobaltového pojiva (U12) s průměrnou hodnotou $R_p = 11037,333$ [Ω] a $I_{kor} = 2,42601$ [μA].
- Vzorky slinutých karbidů s 4% obsahu kobaltového pojiva (GF04) dosáhly průměrných hodnot $R_p = 10154,667$ [Ω] a $I_{kor} = 2,58049$ [μA].

b) Vzorky s kobaltovým pojivem a velikostí částic 2,5-6[μm] (CTM17 a CTE20)

- Došlo k naměření téměř stejných průměrných hodnot R_p a I_{kor} pro oba typy slinutého karbidu
- U slinutých karbidů s 10% obsahu kobaltového pojiva (CTE20) byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 8543,333$ [Ω] a $I_{kor} = 3,05818$ [μA].
- U slinutých karbidů s 6% obsahem pojiva (CTM17) byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 7024$ [Ω] a $I_{kor} = 3,86722$ [μA].

c) Vzorky s niklovým pojivem (CTU17R a N12)

- U slinutých karbidů s 8,5% obsahu pojiva (CTU17R) byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 34438$ [Ω] a $I_{kor} = 0,787163$ [μA].
- U slinutých karbidů s 12% obsahu pojiva (N12) byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 18266,333$ [Ω] a $I_{kor} = 1,73683$ [μA].

14 Přehled průměrných hodnot Rp pro jednotlivé slinuté karbidy

a) kyselé prostředí (důlní voda)

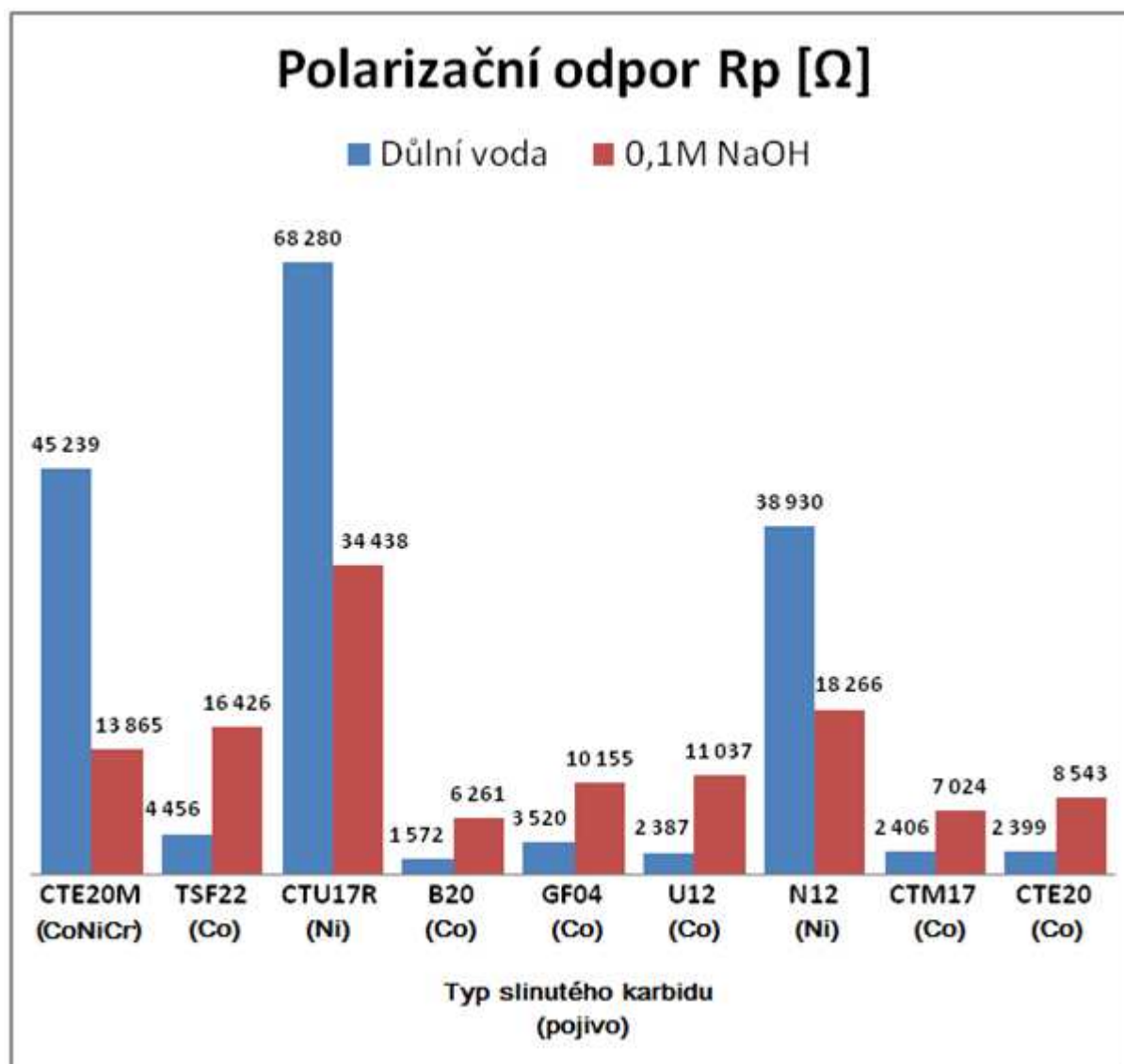
Tab. 32 Průměrné hodnoty Rp pro jednotlivé druhy slinutých karbidů (důlní voda)

Typ SK	CTE20M	TSF22	CTU17R	B20	GF04	U12	N12	CTM17	CTE20
Prům. Rp [Ω]	45238,667	4455,667	68279,667	1572,333	3520	2386,667	38930	2406	2398,667

b) alkalické prostředí (0,1M NaOH)

Tab. 33 Průměrné hodnoty Rp pro jednotlivé druhy slinutých karbidů (0,1M NaOH)

Typ SK	CTE20M	TSF22	CTU17R	B20	GF04	U12	N12	CTM17	CTE20
Prům. Rp [Ω]	13865,333	16426,333	34438	6261	10154,667	11037,333	18266,333	7024	8543,333



Obr. 42 Polarizační odpor pro jednotlivé druhy slinutých karbidů, pro dvě různá korozní prostředí

15 Vliv zbytkových napětí

Jako doplňkový test k předchozím testům byl zvolen korozní test, kde byla sledována závislost zbytkových napětí na korozní vlastnosti slinutého karbidu.

Jako materiál byl pro tento test zvolen slinutý karbid CTE22. Jedná se o slinutý karbid WC-CO s 11% kobaltového pojiva.

15.1 Příprava vzorků

V případě vzorků se jednalo o plaketky tloušťky 5mm, které byly nařezány z tyče slinuté karbidu a následně přebroušeny. Polovina vzorků byla po přebroušení vakuově žhána. Parametry vakuového žhání jsou uvedeny v tabulce 34. Pro všechny vzorků byla změřena zbytková napětí. Hodnoty pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce 35, kde hodnoty zbytkového napětí σ_L uvádějí velikost zbytkového napětí měřeného ve směru broušení a hodnoty σ_T udávají velikost zbytkového napětí měřeného kolmo na směr broušení.

Tab. 34 Parametry vakuového žhání

Vakuové žhání	
Teplota	800°C
Výdrž na teplotě	120 min
Rychlost ohřevu	5 °C/min
Ochlazování	v peci
Stupeň vakua	10 ⁻¹ Pa

15.2 Měření zbytkových napětí

Měření zbytkových napětí ve vzorku bylo provedeno na rentgenovém difraktometru Panatical X'Pert Pro MPD.

Parametry:

a) Nastavení rentgenové hlavice

Primární svazek

- Chromová rentgenka – cca0,229nm, 40kV, 30mA
- Hloubka vnikání 5 μ m
- Pinhole/křížové clony 2x4mm

b) Nastavení detektoru difraktovaného záření

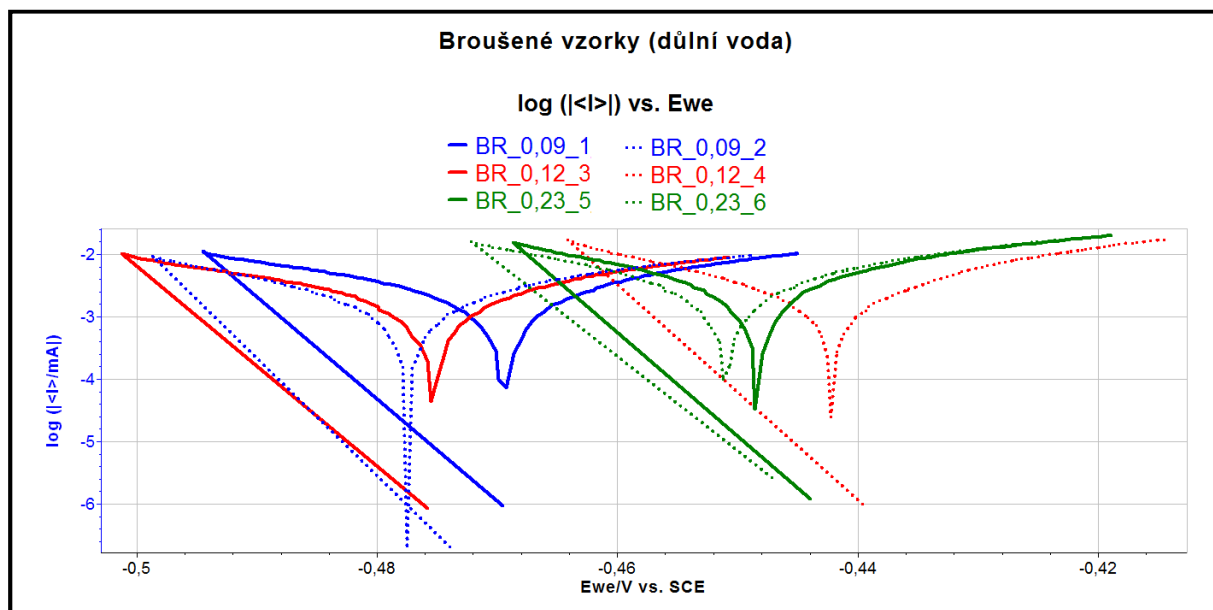
Difraktovaný svazek

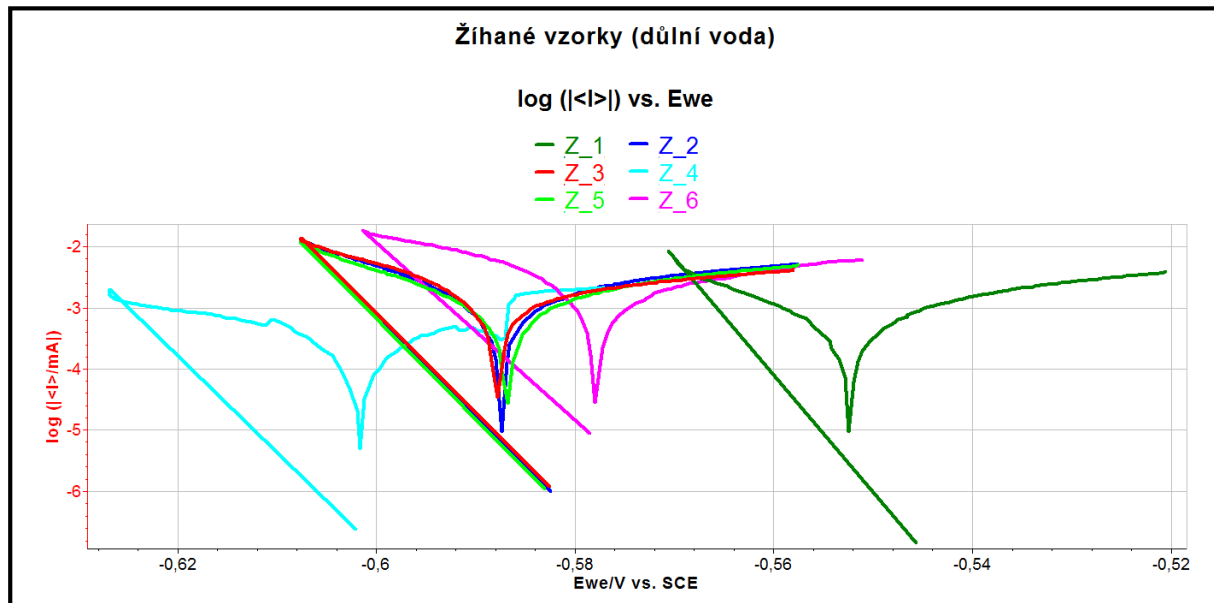
- Beta filtr z vanadové folie
- Programovatelné clony – 2mm
- Sollerovy clony 0,04rad
- Proporcionální Xe detektor

Tab. 35 Zbytková napětí

Zbytková napětí			
Zpracování vzorků	Vzorek	$\sigma_L \pm \Delta\sigma_L$ [MPa]	$\sigma_T \pm \Delta\sigma_T$ [MPa]
Vzorky broušené	1	-1153±48	-1873±96
	2	-1175±55	-1645±69
	3	-1399±54	-1807±80
	4	-1118±45	-1852±60
	5	-1210±43	-1550±46
	6	-1352±108	-663±114
Vzorky broušené a následně vakuově žíhané	1	-214±37	-280±67
	2	-222±47	-309±64
	3	-384±78	-381±67
	4	-168±34	-209±70
	5	-369±42	-154±51
	6	-178±37	-312±54

15.3 Naměřené polarizační křivky





Obr. 44 Žíhané vzorky (důlní voda)

Tab. 36 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro broušené vzorky (důlní voda)

Broušené vzorky			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-470,066	2781	9,37939
2	-474,115	3157	8,26357
3	-476,211	3198	8,15665
4	-439,439	2194	11,8897
5	-444,060	1662	15,6993
6	-446,910	1775	14,6993
Průměrná hodnota	-458,467	2461,167	68,0879

Tab. 37 Číselné vyjádření naměřených hodnot pro žíhané vzorky (důlní voda)

Žíhané vzorky			
	E_{kor} [mV/SCE]	R_p [Ω]	I_{kor} [μ A]
1	-545,725	7502	3,47744
2	-582,676	3517	7,41647
3	-582,831	3670	7,10867
4	-602,211	17490	1,49155
5	-582,774	4458	5,85181
6	-578,706	2402	10,8600
Průměrná hodnota	-579,153	6506,5	6,03432

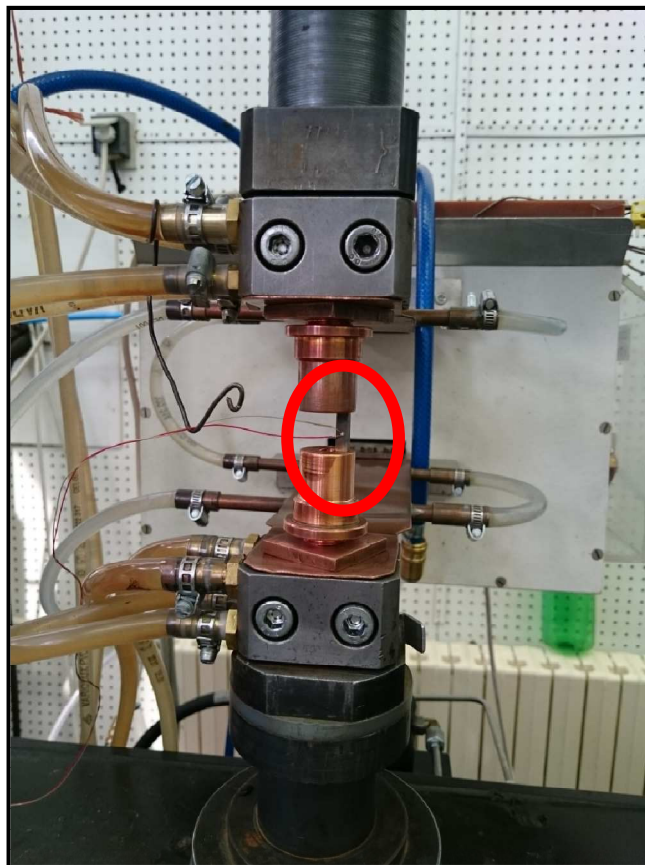
15.4 Vyhodnocení vlivu zbytkových napětí (důlní voda)

- Naměřené polarizační křivky jsou zobrazeny na obrázcích 43 a 44. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu (R_p), korozního proudu (I_{kor}) a naměřené hodnoty korozního potenciálu (E_{kor}) jsou uvedeny v tabulkách 36 a 37.
- U broušených vzorků byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 2461,167 \text{ } [\Omega]$ a $I_{kor} = 68,0879 \text{ } [\mu A]$.
- U žíhaných vzorků byly naměřeny průměrné hodnoty $R_p = 6506,5 \text{ } [\Omega]$ a $I_{kor} = 6,03432 \text{ } [\mu A]$.

16 Teplotní degradace slinutých karbidů

16.1 Nárazové teplotní zatížení

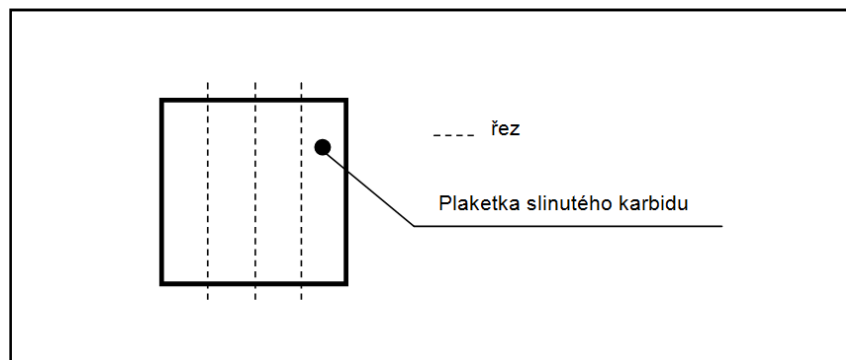
Nárazové teplotní zatížení bylo zvoleno pro simulaci reálného ohřevu slinutých karbidů použitých na břitové destičky obráběcích nástrojů. Během tohoto testu byly vzorky rychle ohřívány pomocí indukčního ohřevu. Následné rychlé ochlazení vzorků bylo zajištěno pomocí vodou chlazených čelistí, mezi kterými byl vzorek v indukčním stroji upnut. Obrázek upnutého vzorku během indukčního ohřevu je zachycen na obrázku 45. Celý teplotní proces byl řízen a zaznamenávám počítačovým softwarem.



Obr. 45 Indukční ohřev

16.2 Příprava vzorků

Jako materiál vzorků byl zvolen slinutý karbid označení K20. Jedná se o slinutý karbid WC-CO s 10% kobaltového pojiva. Vzorky byly připraveny rozřezáním plaketek slinutého karbidu čtvercového průřezu, s hranou o délce 14mm, tloušťce 5mm, na 4 přibližně stejně velké vzorky (obrázek 46).



Obr. 46 Příprava vzorku pro indukční ohřev

16.3 Režimy ohřevu

Režimy ohřevů byly voleny tak, aby umožňovaly prokázat jak vliv výše teploty, tak vliv výdrže na teplotě. Parametry režimů ohřevu pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce 38 a v tabulce 39.

Tab. 38 Teplotní režimy pro 600°C

600°C	
Vzorek	Výdrž na teplotě [min]
1	0
2	5
3	10

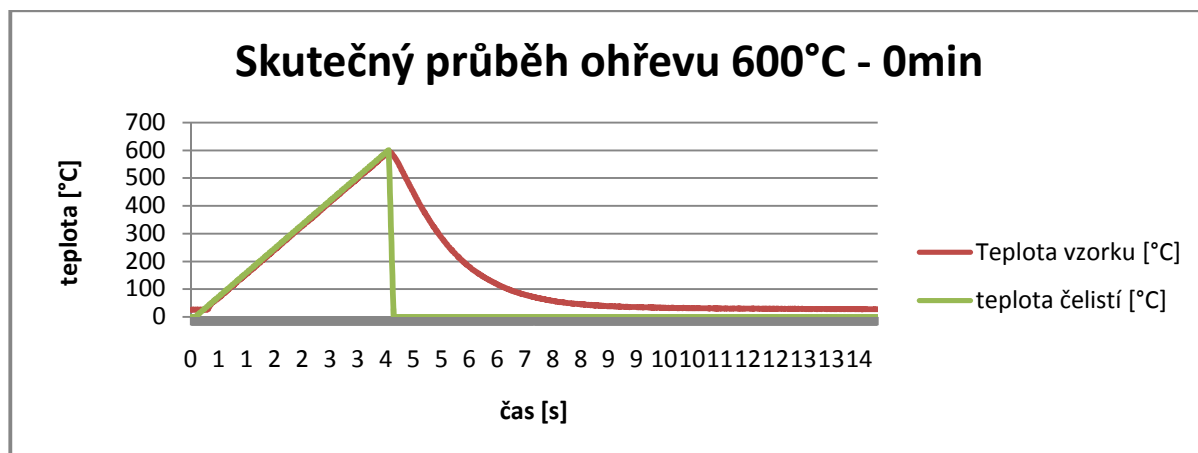
Tab. 39 Teplotní režimy pro 700°C

700°C	
Vzorek	Výdrž na teplotě [min]
4	0
5	5
6	10

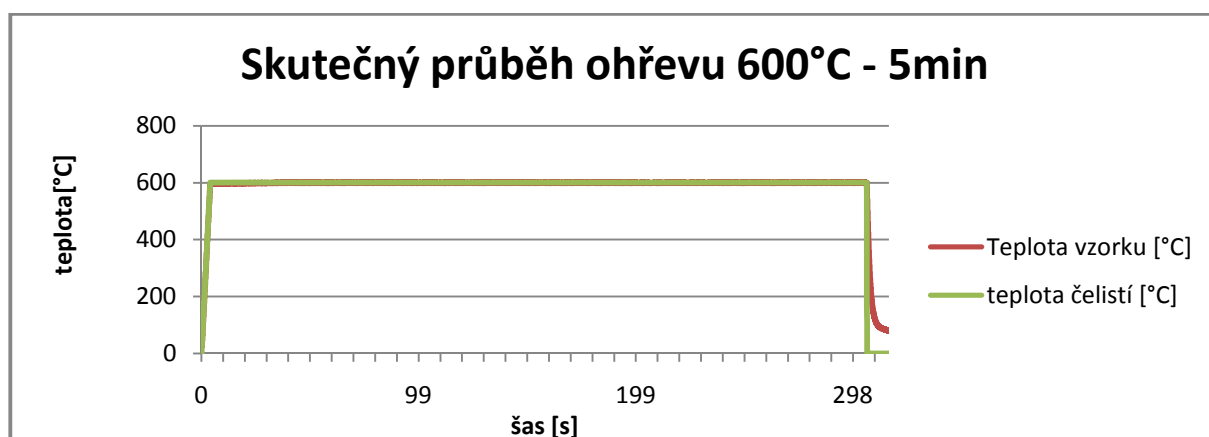
16.4 Skutečné průběhy teplot teplotního ohřevu

Na obrázcích 46 až 51 jsou skutečné průběhy ohřevu, které byly zaznamenány řídicím systémem.

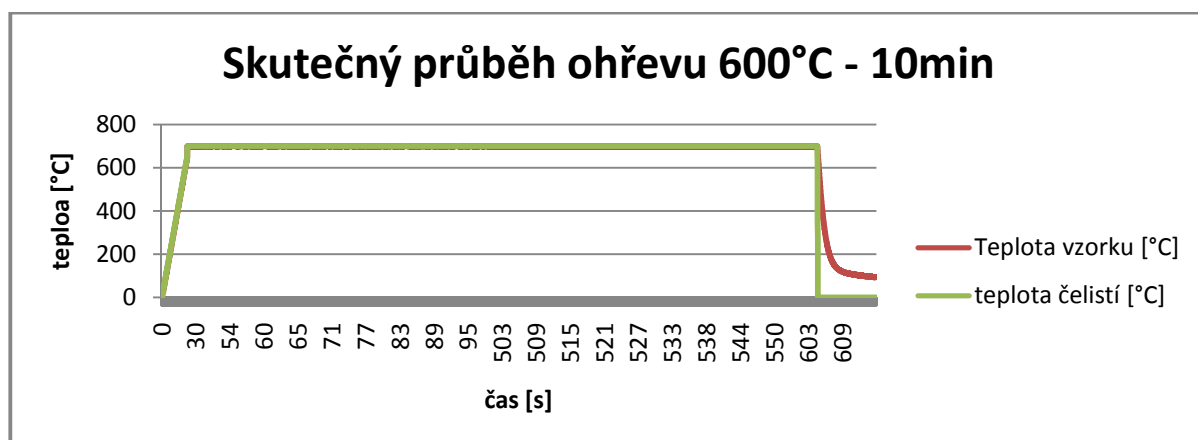
a) pro ohřev na 600°C



Obr. 47 Průběh ohřevu 600°C, 0min

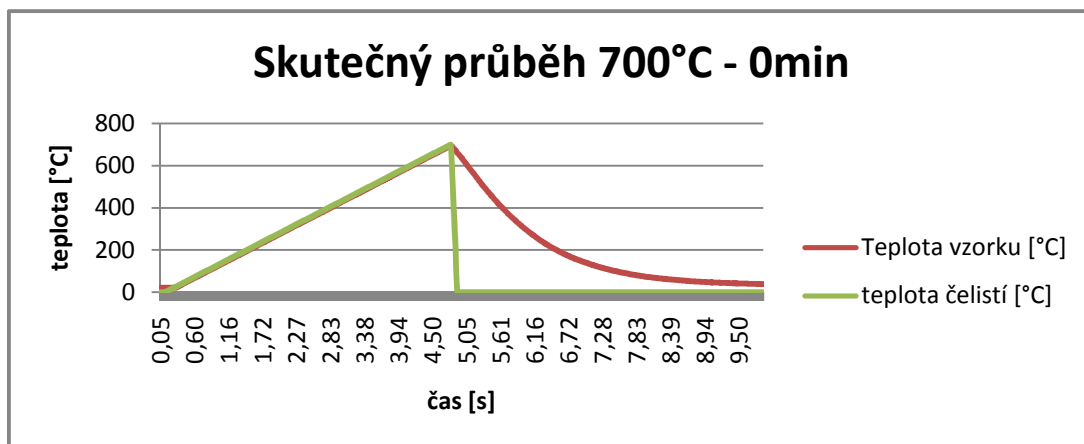


Obr. 48 Průběh ohřevu 600°C, 5 min

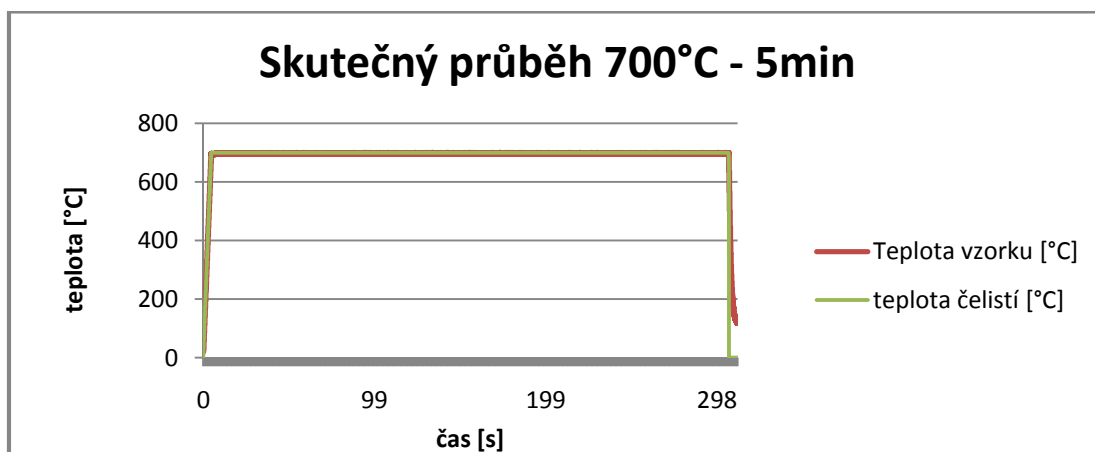


Obr. 49 průběh ohřevu 600°C, 10min

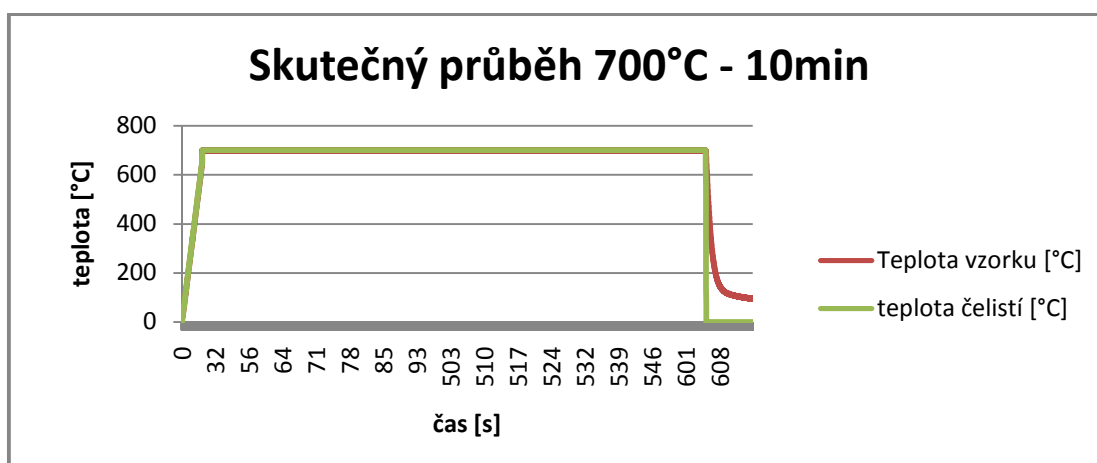
b) pro ohřev na 700°C



Obr. 50 Skutečný průběh ohřevu 700°C, 0min



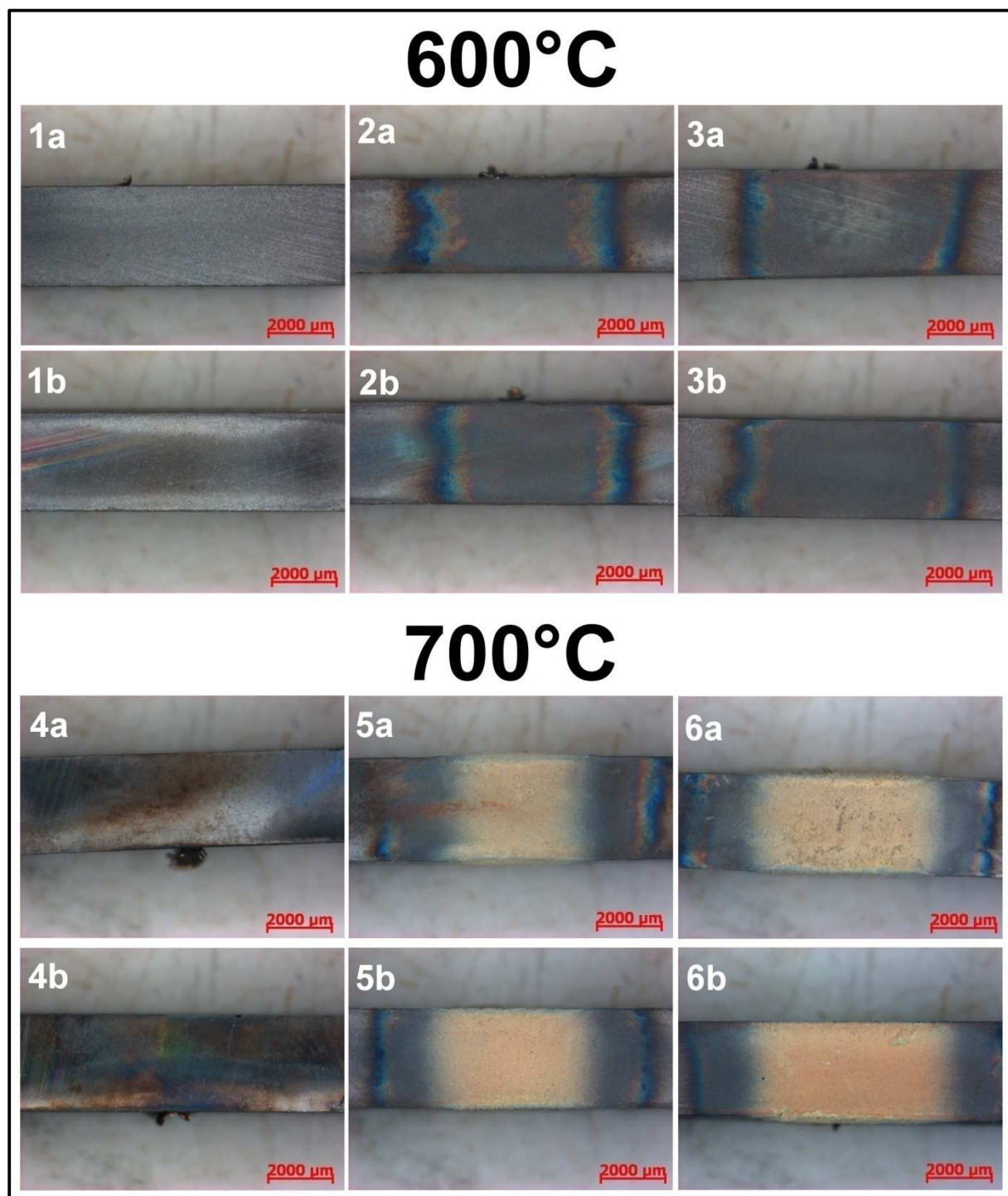
Obr. 51 Skutečný průběh ohřevu 700°C, 5min



Obr. 52 Skutečný průběh ohřevu 700°C, 10min

16.5 Vzorky po nárazovém tepelném zatížení

Na obrázku 53 jsou vyobrazeny vzorky po provedeném indukčním ohřevu.



Obr. 53 Vzorky po rázovém indukčním ohřevu

16.6 Prvková analýza povrchu

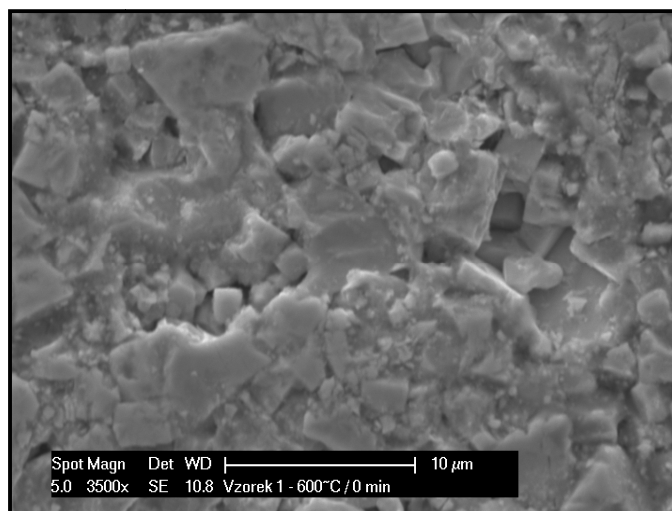
16.6.1 Ohřev 600°C, prodleva na teplotě 0min

a) Analýza plochy

Analýzovaná plocha je zobrazena na obrázku 54. Hodnoty, které byly na této ploše naměřeny, jsou uvedeny v tabulce 40.

Tab. 40 Naměřené hodnoty pro plochu zobrazenou na obrázku 54

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
8,7	0,25	91,01



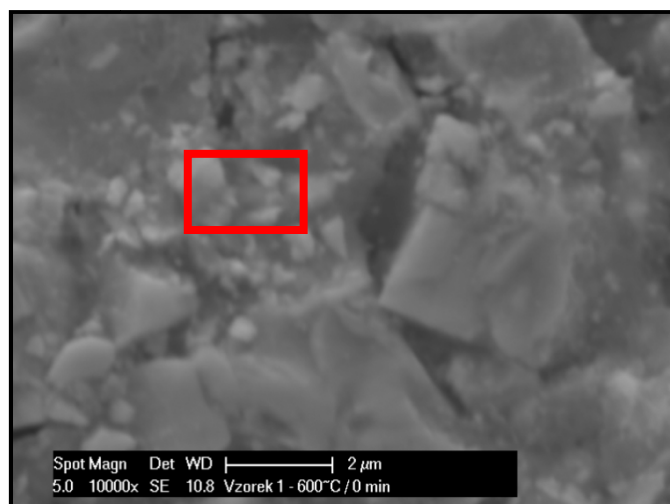
Obr. 54 měřená plocha - 600°C, 0min - 3500x

b) Analýza vybrané oblasti

Analýza povrchu byla provedená v oblasti malých částí, vyznačené na obrázku 55, kde bylo očekávané zastoupení kobaltu. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 41.

Tab. 41 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast znázorněnou na obrázku 55

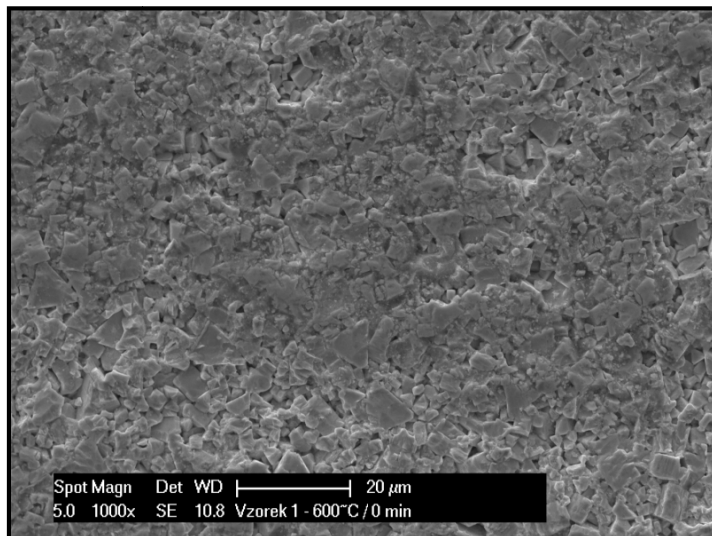
O [%]	Co [%]	W(C) [%]
14,2	0,5	85,3



Obr. 55 Měřená oblast - 600, 0min - 10000x

c) Celkový pohled na analyzovaný povrch

Celkový pohled na analyzovaný povrch vzorku – obrázek 56.



Obr. 56 Celkový pohled na analyzovaný povrch - 600°C, 0min - 1000x

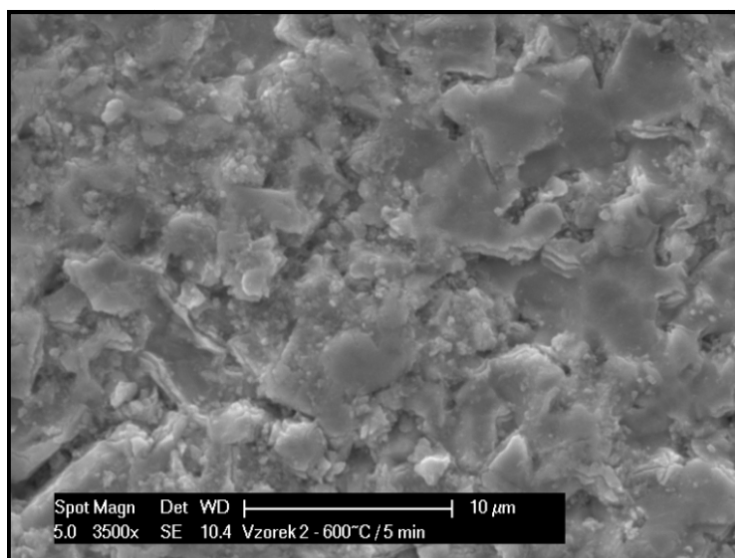
16.6.2 Ohřev 600°C, prodleva na teplotě 5min

a) Analýza plochy

Analyzovaná plocha je zobrazena na obrázku 57, naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 42.

Tab. 42 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast znázorněnou na obrázku 57

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
16,6	0,4	83,0



Obr. 57 Měřená plocha - 600°C, 5min – 3500x

b) Analýza vybrané oblasti

Při analýze povrchu v oblasti malých částic (mezi původními karbidickými částicemi), vyznačené na obrázku 58 plochou A, byly naměřeny hodnoty uvedené v tabulce 43.

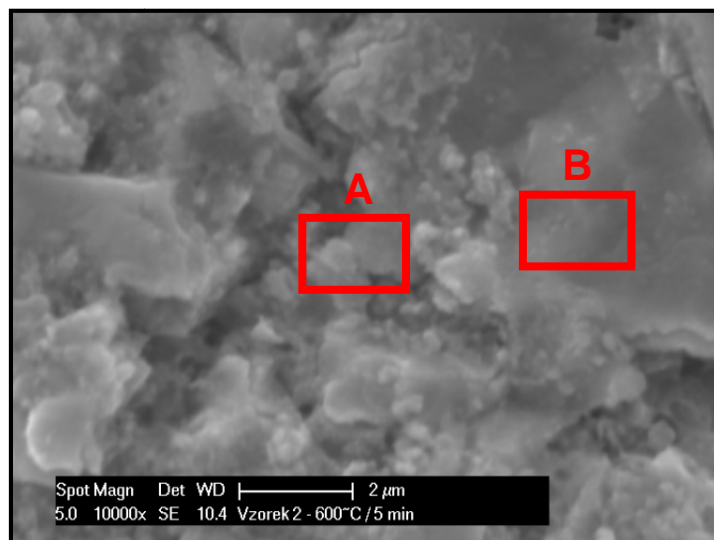
Tab. 43 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast A znázorněnou na obrázku 58

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
17,2	0,8	82,0

V místě hladkého povrchu WC vyznačeného na obrázku 58 plochou B, byly naměřeny hodnoty uvedené v tabulce 44.

Tab. 44 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast B znázorněnou na obrázku 58

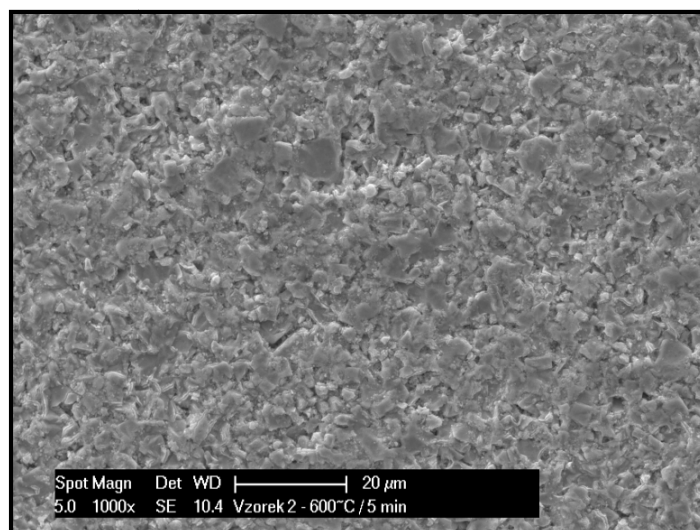
O [%]	Co [%]	W(C) [%]
12,3	0,14	87,56



Obr. 58 Měřené oblasti - 600°C, 5min – 10000x

c) Celková pohled

Celkový pohled na analyzovaný povrch vzorku – obrázek 59.



Obr. 59 Celkový pohled na analyzovaný povrch 600°C, prodleva 5min - 1000x

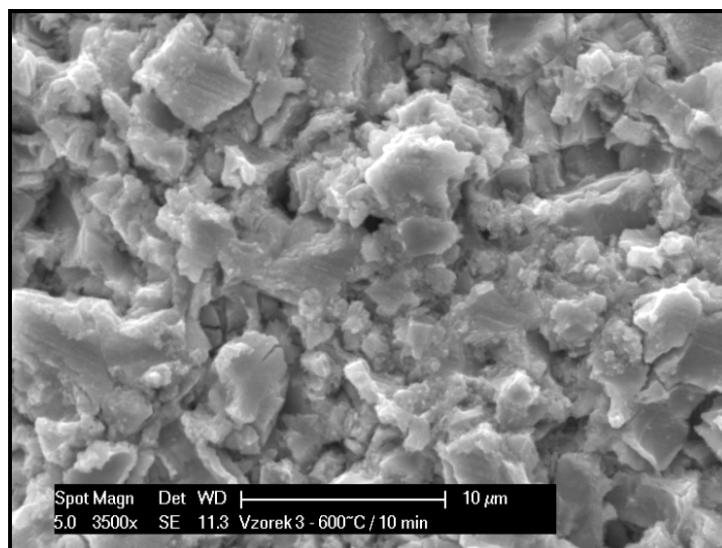
16.6.3 Ohřev 600°C, prodleva na teplotě 10min

a) Analýza plochy

Analyzovaná plocha je zobrazena na obrázku 60. Hodnoty, které byly naměřeny, jsou uvedeny v tabulce 45.

Tab. 45 Naměřené hodnoty pro plochu vyobrazenou na obrázku 60

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
16,6	0,6	82,7



Obr. 60 měřená plocha - 600°C, 10min - 3500x

b) Analýza vybraných oblastí

Hodnoty naměřené v oblasti původního zrna WC, která je v obrázku 61 vyznačena oblastí A, jsou zaznamenány v tabulce 46.

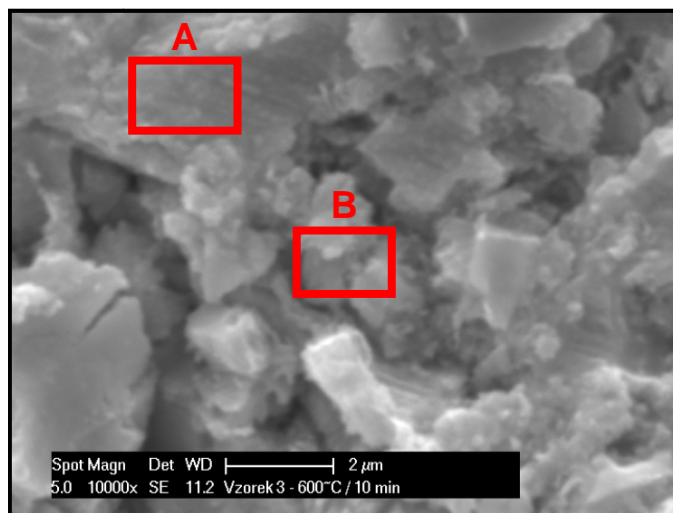
Tab. 46 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast A znázorněnou na obrázku 61

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
18,2	0,5	81,3

Hodnoty naměřené v oblasti malých částic vyznačené na obrázku 61 oblastí B, jsou uvedeny v tabulce 47.

Tab. 47 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast B znázorněnou na obrázku 61

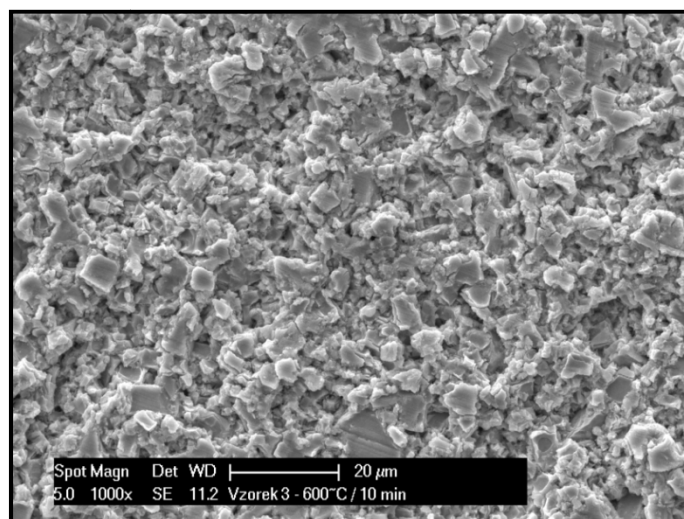
O [%]	Co [%]	W(C) [%]
16,4	0,4	83,1



Obr. 61 Měřené oblasti - 600°C, 10min - 100000x

c) Celkový pohled

Celkový pohled na analyzovaný povrch vzorku – obrázek 62.



Obr. 62 Celkový pohled na analyzovaný povrch 600°C, prodle 10min - 1000x

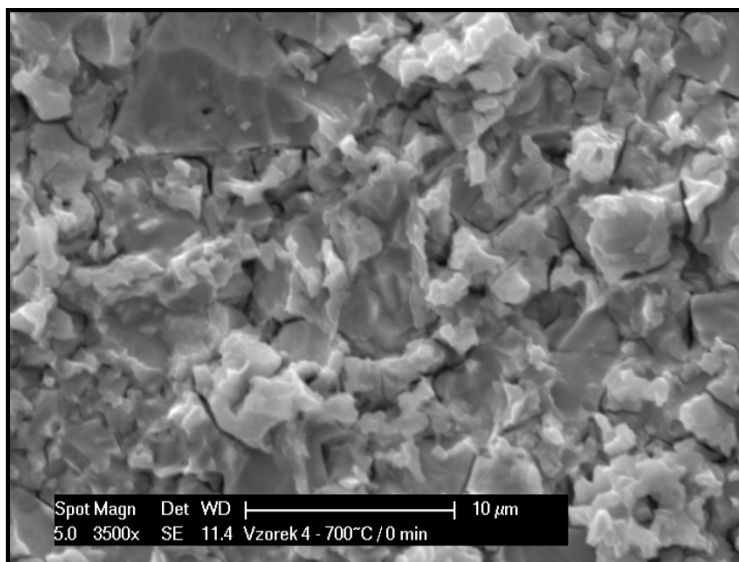
16.6.4 Ohřev 700°C, prodleva na teplotě 0min

a) Analýza plochy

Analyzovaná plocha je zobrazena na obrázku 63, naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 48:

Tab. 48 Naměřené hodnoty pro plochu znázorněnou na obrázku 63

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
10,8	1,3	87,9



Obr. 63 Měřená plocha - 700°C, 0min - 3500x

b) Analýza vybrané oblasti

Naměřené hodnoty pro oblast A, znázorněnou na obrázku 64, jsou uvedeny v tabulce 49.

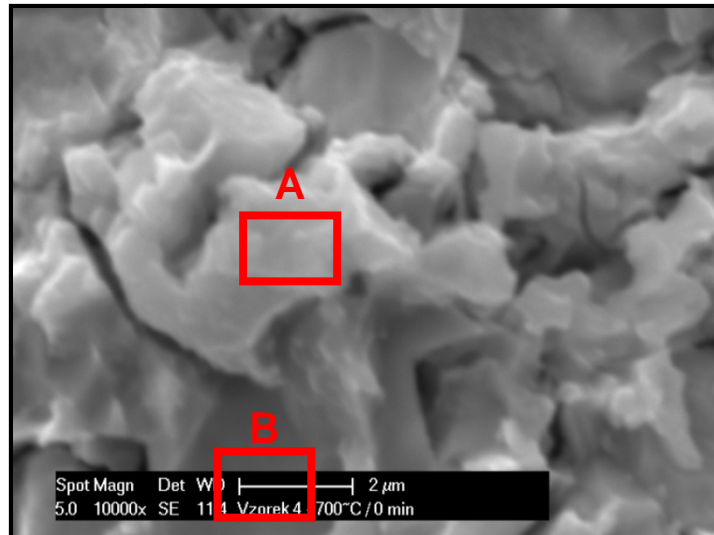
Tab. 49 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast A znázorněnou na obrázku 64

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
23,0	3,4	73,6

Hodnoty naměřené v oblasti B, zobrazené na obrázku 64, jsou uvedeny v tabulce 49.

Tab. 50 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast B znázorněnou na obrázku 64

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
0,84	0,31	98,8



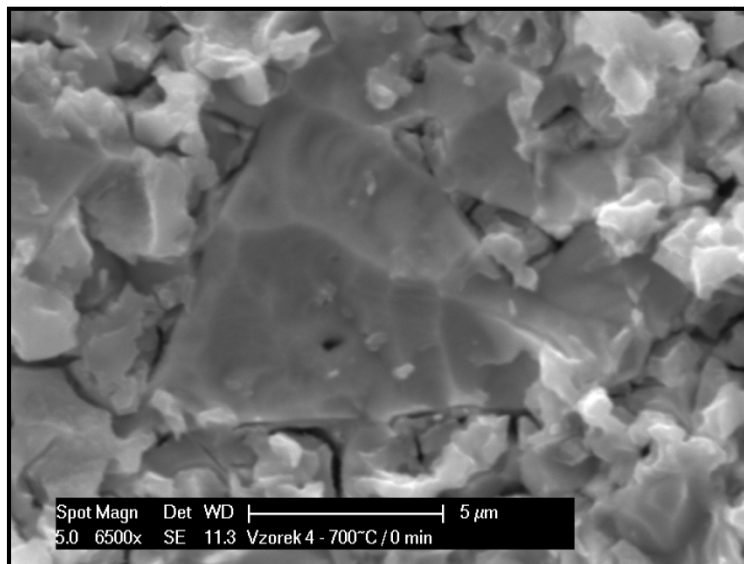
Obr. 64 Ohřev 700°C, 0min - 10000x

c) Analýza v oblasti velkého karbidu,

V oblasti velkého karbidu (obrázek 65), byly naměřeny hodnoty, které jsou zobrazeny v tabulce 51.

Tab. 51 Naměřené hodnoty pro oblast velkého karbidu, zobrazenou na obrázku 65

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
2,3	0,33	97,8



Obr. 65 Oblast velkého karbidu 700°C, 0min – 6500x

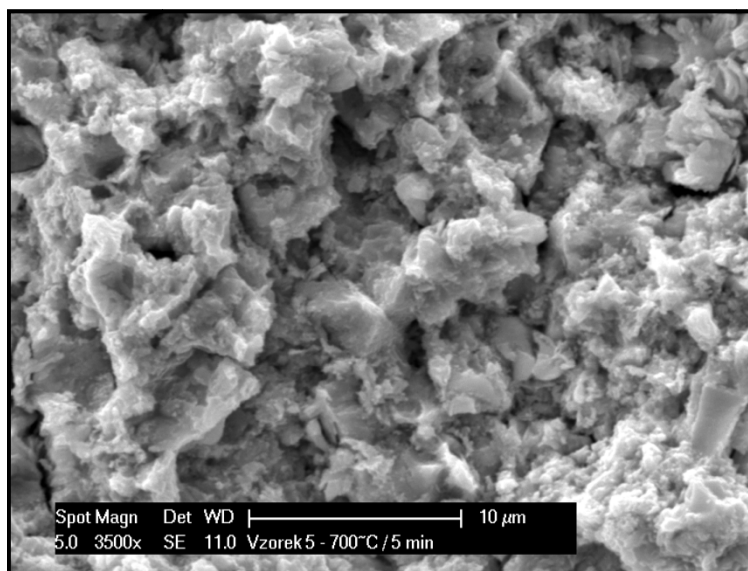
16.6.5 Ohřev 700°C, prodleva na teplotě 5min

a) Analýza plochy

Naměřené hodnoty pro plochu vyobrazenou na obrázku 66, jsou uvedeny v tabulce 52.

Tab. 52 Hodnoty naměřené pro plochu zobrazenou na obrázku 66

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
16,8	0,71	82,5



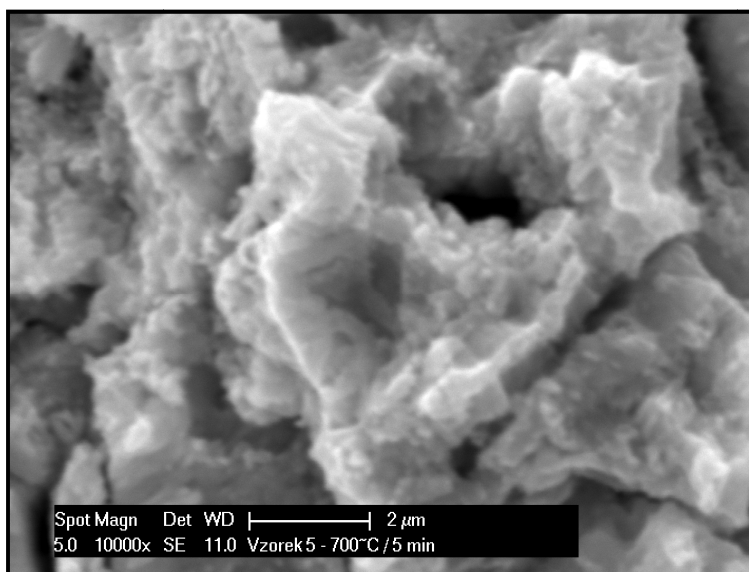
Obr. 66 Měřená plocha - 700°C, 5min - 3500x

b) Analýza vybrané oblasti

Naměřené hodnoty v oblasti znázorněné na obrázku 67, jsou uvedeny v tabulce 53.

Tab. 53 hodnoty naměřené v oblasti znázorněné na obrázku 67

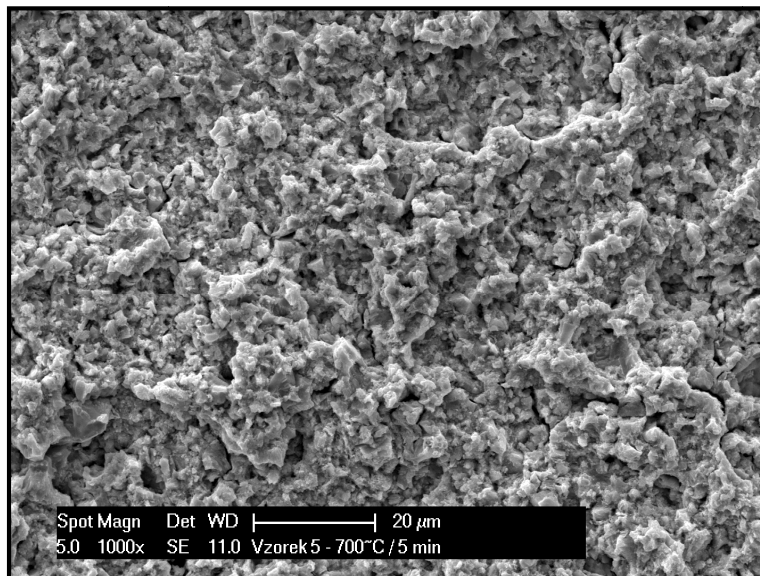
O [%]	Co [%]	W(C) [%]
21,8	0,4	77,8



Obr. 67 Vybraná oblast vzorku - 700°C,5min - 10000x

c) **Celkový pohled**

Celkový pohled na plochu analyzovaného vzorku je zobrazen na obrázku 68.



Obr. 68 Celkový pohled na analyzovaný povrch vzorku - 700°C, prodleva 5min - 1000x

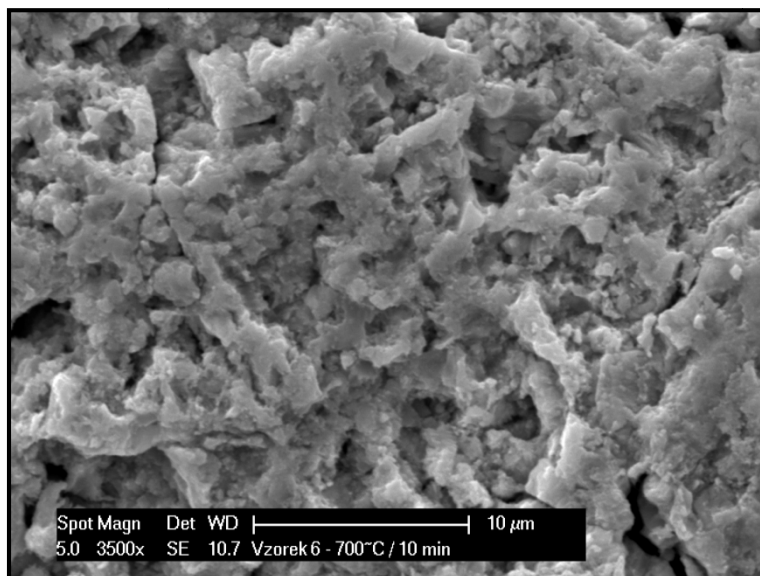
16.6.6 Ohřev 700°C; prodleva na teplotě 10min

a) **Analýza plochy**

Naměřené hodnoty pro plochu vyobrazenou na obrázku 69, jsou uvedeny v tabulce 54.

Tab. 54 Naměřené hodnoty pro plochu zobrazenou na obrázku 69

O [%]	Co [%]	W(C) [%]
17,0	1,0	82,0



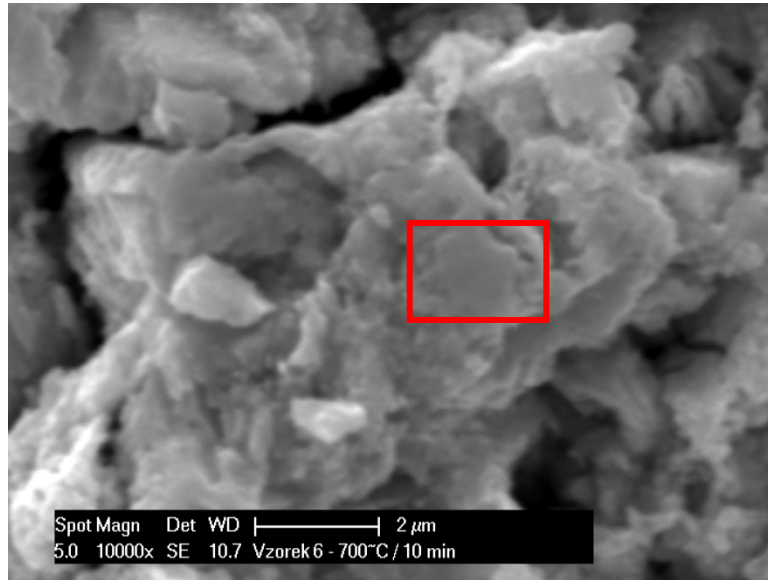
Obr. 69 Měřená plocha - 700°C, 10min - 3500x

b) Analýza vybrané oblasti

Naměřené hodnoty pro oblast vyznačenou na obrázku 70, jsou zobrazeny v tabulce 55.

Tab. 55 Naměřené hodnoty pro oblast znázorněnou na obrázku 70

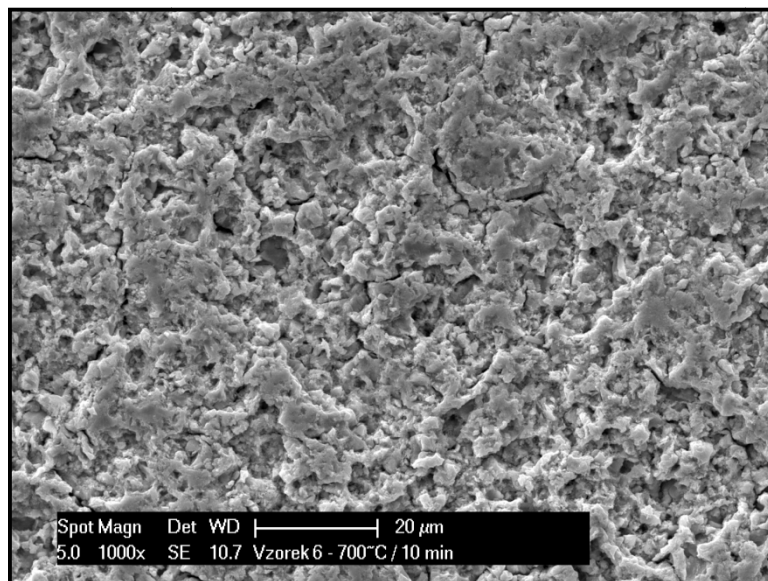
O [%]	Co [%]	W(C) [%]
17,1	0,74	82,2



Obr. 70 Oblast velkého karbidu - 700°C, 10min - 10000x

c) Celkový pohled na povrch

Celkový pohled na povrch analyzovaného vzorku je zobrazen na obrázku 71. Na obrázku jsou dobře patrné trhliny a zachovalé zrno WC.



Obr. 71 Celkový pohled na povrch vzorku - 700°C, 10min - 1000x

16.7 Vyhodnocení

Při tepelném ohřevu bylo jako první napadeno kobaltové pojivo, které již během intenzivního ohřevu na teplotu 600°C s minimální prodlevou na teplotě, téměř úplně vymizelo. Při prvkové analýze plochy vzorku (obrázek 54) bylo naměřeno pouze 0,25% Co. Vyšší zastoupení kobaltu se nepotvrdilo ani v oblasti malých částic (obrázek 55), kde v prostoru mezi původními zrny WC bylo naměřeno pouze 0,5% Co.

Zajímavostí bylo, že při intenzivním ohřevu na vyšší teploty na 700°C při minimální prodlevě na teplotě bylo v oblasti A na obrázku 64 byl naměřen vyšší obsah Co a to 3,4%. Tento procentuální nárůst Co není vysvětlen.

Při 5min výdrží na teplotě 700°C došlo k úplně změně povrchu – obrázek 68.

Při delší výdrží - 10min na teplotě 700°C, byly na vzorcích dobře patrné povrchové trhliny (obrázek 68 a 71).

17 Diskuze výsledků

17.1 Vliv pojiva

Naměřené hodnoty (důlní voda)

Slinuté karbidy s niklovým pojivem (CTU17R) s průměrnou hodnotou

- $R_p = 68279,66 [\Omega]$ a $I_{kor} = 0,405 [\mu A]$.

Slinutých karbidy s komplexním pojivem CoNiCr (CTE20M)

- $R_p = 45238,667 [\Omega]$ a $I_{kor} = 5,595032 [\mu A]$.

Slinuté karbidy obsahující kobaltové pojivo (TSF22)

- $R_p = 4446,333 [\Omega]$ a $I_{kor} = 6,058 [\mu A]$

Naměřené hodnoty (0,1M NaOH)

Slinuté karbidy s niklovým pojivem (CTU17R)

- $R_p = 34438 [\Omega]$ a $I_{kor} = 0,787163 [\mu A]$.

slinuté karbidy s kobaltovým pojivem (TSF22)

- $R_p = 16422 [\Omega]$ a $I_{kor} = 1,60916 [\mu A]$.

Slinutých karbidy s komplexním CoNiCr pojivem (CTE20M)

- hodnot $R_p = 13865,333 [\Omega]$, $I_{kor} = 2,003 [\mu A]$.

V případě působení kyselého korozního prostředí (uměle vytvořené důlní vody) byl vidět význam vliv druhu pojiva na korozní vlastnosti slinutých materiálů. Slinuté karbidy s niklovým pojivem dosahovaly řádově vyšších hodnot než slinuté karbidy obsahující kobaltové pojivo. Slinuté karbidy obsahující komplexí pojivo dosahovaly také řádově vyšších hodnot než slinuté karbidy obsahující kobaltové pojivo, ale slinuté karbidy obsahující niklové pojivo dosahovaly ještě vyšších hodnot.

V případě působení alkalického korozního roztoku (0,1M NaOH) nebyly rozdíly naměřených hodnot tak rozdílné, jako v případě kyselého korozního roztoku. Nejvyšších naměřených

hodnot opět dosáhly slinutí karbidy s niklovými pojivy. Druhých nejvyšších naměřených hodnot dosáhly slinuté karbidy obsahující kobaltové pojivo. U slinutých karbidů obsahujících komplexní pojivo byly v alkalickém prostředí naměřeny nejnižší hodnoty.

17.2 Vliv velikosti částic

Naměřené hodnoty (důlní voda)

slinuté karbidy s částicemi o velikostech 0,2-0,5[μm] (TSF22)

- $R_p = 4455,667[\Omega]$ a $I_{kor} = 6,048[\mu\text{A}]$

slinutých karbidů s velikostí částic o rozměrech částic 3-6[μm] (B20)

- $R_p = 1572,333[\Omega]$ a $I_{kor} = 16,867[\mu\text{A}]$

Naměřené hodnoty (0,1M NaOH)

slinuté karbidy s částicemi o velikostech 0,2-0,5[μm] (TSF22)

- $R_p = 16426,333 [\Omega]$ a $I_{kor} = 1,60927 [\mu\text{A}]$

slinutých karbidů s velikostí částic o rozměrech částic 3-6[μm] (B20)

- $R_p = 6261 [\Omega]$ a $I_{kor} = 4,43288 [\mu\text{A}]$

Při působení kyselého prostředí byl zaznamenán vliv velikosti zrna na korozní vlastnosti slinutých karbidů s kobaltovým pojivem. Lepších výsledků bylo dosaženo u slinutých karbidů s menší velikostí částic. Tento výsledek potvrdil předpoklad, že s klesající velikostí částic roste korozní odolnost slinutých karbidů s kobaltovým pojivem. Což je způsobeno rozpouštěním W a C do kobaltového pojiva v blízkém okolí WC/Co rozhraní v průběhu slinování. Jelikož u slinutých karbidů s klesající velikostí částic roste koncentrace W a C v pojivu, roste i korozní odolnost těchto slinutých karbidů.

Při působení alkalického korozního prostředí na slinuté karbidy byl také zaznamenán vliv velikosti část slinutých karbidů na jejich korozní odolnost. I v tomto případě byly naměřeny vyšší hodnoty pro slinuté karbidy s menší velikostí zrna. V tomto případě však byl zaznamenán růst naměřených hodnot korozní odolnosti. Nárůstem korozní odolnosti byl potvrzen předpoklad, že v alkalickém korozním prostředí došlo k pasivaci kobaltového pojiva oxidy (které byly v kyselém prostředí ihned rozpuštěny) a v důsledku tohoto procesu došlo následně k přednostnímu napadení WC.

17.3 Vliv množství pojiva

A) Naměřené hodnoty (důlní voda)

a) Vzorky s kobaltovým pojivem a velikostí částic 0,5-0,8[μm] (GF04 a U12)

slinuté karbidy s 4% obsahu kobaltového pojiva (GF04)

- $R_p = 3520[\Omega]$ a $I_{kor} = 7,517 [\mu\text{A}]$

slinuté karbidy s 12% obsahu kobaltového pojiva (U12)

- $R_p = 2386,667[\Omega]$ a $I_{kor} = 10,939 [\mu\text{A}]$

b) Vzorky s kobaltovým pojivem a velikostí částic 2,5-6[μm] (CTM17 a CTE20)

slinuté karbidy s 6% obsahu kobaltového pojiva (CTM17)

- $R_p = 2406[\Omega]$ a $I_{kor} = 10,90842 [\mu\text{A}]$

slinuté karbidy s 10% obsahu pojiva (CTE20)

- $R_p = 2398,667 [\Omega]$ a $I_{kor} = 11,022 [\mu\text{A}]$

c) Vzorky s niklovým pojivem (CTU17R a N12)

slinuté karbidy s 8,5% obsahu niklového pojiva (CTU17R)

- $R_p = 68279,667[\Omega]$ a $I_{kor} = 0,405[\mu\text{A}]$

slinuté karbidů s 12% obsahu niklového pojiva (CTE20)

- $R_p = 38930 [\Omega]$ a $I_{kor} = 0,672[\mu\text{A}]$

Naměřené hodnoty (0,1M NaOH)

a) Vzorky s kobaltovým pojivem a velikostí částic 0,5-0,8[μm] (GF04 a U12)

slinuté karbidy s 4% obsahu kobaltového pojiva (GF04)

- $R_p = 3520[\Omega]$ a $I_{kor} = 7,517 [\mu\text{A}]$

slinuté karbidy s 12% obsahu kobaltového pojiva (U12)

- $R_p = 2386,667[\Omega]$ a $I_{kor} = 10,939 [\mu\text{A}]$

b) Vzorky s kobaltovým pojivem a velikostí částic 2,5-6[μm] (CTM17 a CTE20)

slinuté karbidy s 6% obsahu kobaltového pojiva (CTM17)

- $R_p = 2406[\Omega]$ a $I_{kor} = 10,90842 [\mu\text{A}]$

slinuté karbidy s 10% obsahem pojiva (CTE20)

- $R_p = 2398,667 [\Omega]$ a $I_{kor} = 11,022 [\mu\text{A}]$

c) Vzorky s niklovým pojivem (CTU17R a N12)

slinuté karbidy s 8,5% obsahu pojiva (CTU17R)

- $R_p = 68279,667[\Omega]$ a $I_{kor} = 0,405[\mu\text{A}]$

slinutých karbidů s 12% obsahu pojiva (CTE20)

- $R_p = 38930 [\Omega]$ a $I_{kor} = 0,672[\mu\text{A}]$

Pro zjištění vlivu množství pojiva na korozní vlastnosti slinutých karbidů s kobaltovým pojivem, byly vzorky rozděleny na dvě skupiny a vzorky s velikostí částic 0,5-0,8 [μm] a na vzorky s velikostí částic 2,5-6 [μm]. Toto rozdělení bylo provedeno z důvodu, aby bylo možné zjištění vliv množství pojiva na korozní vlastnosti slinutých karbidů i v závislosti na velikosti jejich zrna.

S výsledků, které byly naměřené v kyselém prostředí (uměle vytvořená důlní voda) byly naměřeny vyšší hodnoty korozní odolnosti u slinutých karbidů s nižším množstvím pojiva. Tento výsledek byl zdůvodněn přednostním napadením kobaltového pojiva.

Dále bylo zjištěno, že vliv množství pojiva na korozní odolnost slinutých byl mnohem výraznější u slinutých karbidů s nižší velikostí částic.

Pro slinuté karbidy s niklovým pojivem vystavené kyselému prostředí byla stanovena stejná závislost korozní odolnosti na množství pojiva. I v tomto případě byly naměřeny vyšší hodnoty korozní odolnosti pro slinuté karbidy s nižším množstvím pojiva.

Při zjišťování korozní odolnosti slinutých karbidů s kobaltovým pojivem v závislosti na množství pojiva v alkalickém korozním prostředí byla zjištěna opačná závislost, než v případě působení kyselého prostředí. U vzorků s vyšším množstvím pojiva byly naměřeny vyšší hodnoty korozní odolnosti než v případě slinutých karbidů s nižším množstvím pojiva. Tento je byl zdůvodněn předpokladem, podle kterého v alkalickém prostředí došlo k pasivaci kobaltového pojiva a následně byly přednostně napadány WC.

Vliv množství pojiva v alkalickém prostředí pro slinuté karbidy s niklovým pojivem však zůstává stejný jako v případě kyselého prostředí.

17.4 Vlivu zbytkových napětí

Naměřené hodnoty (důlní voda)

Pro broušené vzorky byly naměřeny průměrné hodnoty

- $R_p = 2461,167 \text{ } [\Omega]$ a $I_{kor} = 68,0879 \text{ } [\mu A]$

Pro žíhaných vzorky byly naměřeny průměrné hodnoty

- $R_p = 6506,5 \text{ } [\Omega]$ a $I_{kor} = 6,03432 \text{ } [\mu A]$

Při zjišťování vlivu zbytkových napětí na korozní odolnost slinutých karbidů v kyselém prostředí (důlní voda), byly naměřeny vyšší hodnoty korozní odolnosti u vzorků slinutých karbidů, které byly po broušení následně ještě vakuově žíhány. Zlepšení hodnot korozní odolnosti slinutých karbidů, které byly po broušení následně vakuově žíhány, však mohlo být způsobeno snížením volné entalpie vzorku, což mohlo způsobilo snížení korozního napadení vzorku.

17.5 Teplotní degradace

Při tepelném ohřevu bylo jako první napadeno kobaltové pojivo, které již během intenzivního ohřevu na teplotu $600^\circ C$ s minimální prodlevou na teplotě, téměř úplně vymizelo. Při prvkové analýze plochy vzorku bylo naměřeno pouze 0,25% Co. Vyšší zastoupení kobaltu se nepotvrdilo ani v oblasti malých částic (obrázek 55), kde v prostoru mezi původními zrny WC bylo naměřeno pouze 0,5% Co.

Zajímavostí bylo, že při intenzivním ohřevu na vyšší teploty na $700^\circ C$ při minimální prodlevě na teplotě bylo v oblasti A na obrázku 64 byl naměřen vyšší obsah Co a to 3,4%. Tento procentuální nárůst Co není vysvětlen.

Při 5min výdrží na teplotě $700^\circ C$ došlo k úplně změně povrchu – obrázek 68.

Při delší výdrží - 10min na teplotě $700^\circ C$, byly na vzorcích již dobře patrné povrchové trhlin.

18 Závěr

Korozní vlastnosti testovaných slinutých karbidů byly v největší míře ovlivněny druhem pojiva. Slinuté karbidy s niklovým pojivem vykazovaly při stejném obsahu pojiva a stejné velikosti zrna jako karbidy s kobaltovým pojivem, řádově vyšší korozní odolnost, bez ohledu na použité korozní prostředí (uměle vytvořená důlní voda/ 0,1M NaOH).

Slinuté karbidy s komplexním pojivem – s pojivem s přísady chromu a niklu dosahovaly vyšší korozní odolnosti než slinuté karbidy s kobaltovým pojivem, nedosahovaly však hodnot korozní odolnosti slinutých karbidů s pojivem niklovým.

Bylo potvrzeno, že množství pojiva má vliv na korozní vlastnosti slinutých karbidů. Zde je důležité si uvědomit, v jakém korozním prostředí se slinuté karbidy vyskytují.

V kyselém prostředí, které v našem případě bylo zastoupeno uměle vytvořenou důlní vodou s hodnotou pH5, s klesajícím množstvím pojiva docházelo ke zvýšení korozní odolnosti slinutých karbidů. Tato závislost byla pravděpodobně způsobena nižším korozním potenciálem Co pojiva oproti WC, které bylo v kyselém roztoku přednostně napadáno.

Pro alkalické prostředí byl pravděpodobně potvrzen předpoklad, při kterém docházelo k pasivaci kobaltového pojiva oxidy (které byly v kyselém prostředí ihned rozpuštěny) a korozním prostředím byl přednostně napadán WC.

S rostoucím množstvím kobaltového pojiva klesá množství WC, který je přednostně napadán. Z tohoto důvodu byla u alkalického korozního prostředí prokázána opačná závislost vlivu množství kobaltového pojiva na korozní odolnosti slinutých karbidů, oproti závislosti v kyselém prostředí.

U slinutých karbidů s niklovým pojivem byla také prokázána závislost korozní odolnosti na množství pojiva. S klesajícím množstvím niklového pojiva, které bylo podle předpokladu v kyselém korozním prostředí přednostně napadáno, docházelo k růstu korozní odolnosti.

V případě slinutých karbidů s niklovým pojivem však v případě působení alkalického korozního prostředí nedochází k pasivaci pojiva, a proto byla závislost vlivu množství pojiva na korozní odolnost slinovaného karbidu z kyselého prostředí zachována i v tomto druhu korozního prostředí.

Dále bylo zjištěno, že závislost korozní odolnosti slinutých karbidů na množství pojiva roste, s klesající velikostí částic slinutých karbidů.

Dále byl ověřen vliv velikosti částic na korozní odolnost slinutých karbidů. S klesající velikostí částic byl prokázán růst korozní odolnosti, což může být dle předpokladu způsobeno rozpouštěním W a C kobaltovém pojivu. Obsah W a C v pojivu roste s klesající velikostí částic slinutého karbidu. Tyto prvky dle předpokladu obohacují úzké oblasti pojiva v blízkém okolí WC/Co rozhraní a s rostoucí koncentrací W a C v pojivu dochází ke zvýšení množství fcc mřížky Co v matici pojiva.

V důsledku termodynamické stabilizace Co fcc mřížkou, roste odolnost slinutých karbidů proti korozi s klesající velikostí částic.

Náhlým tepelným zatížením slinutého karbidu WC-Co na teplotu 600°C došlo prakticky ihned k téměř úplnému vymizení kobaltu. Při náhlém tepelném zatížení slinutého karbidu na teplotu 700°C s delší dobou výdrže na teplotě, zůstal obsah kobaltu vyšší než při náhlém ohřevu na teplotu 600°C. Při delším setrvání na teplotě 700°C (5min) došlo k úplné změně povrchu slinutého karbidu. Při setrvání na teplotě 700°C po dobu 10min byly již na povrchu patrné povrchové trhliny, avšak zrno WC zůstalo zachováno.

Při zjišťování vlivu zbytkových napětí na korozní odolnost slinutých karbidů v kyselém prostředí (důlní voda), byly naměřeny vyšší hodnoty korozní odolnosti u vzorků slinutých karbidů, které byly po broušení následně ještě vakuově žháný. Zlepšení hodnot korozní odolnosti slinutých karbidů, které byly po broušení následně vakuově žháný, však mohlo být způsobeno snížením volné entalpie vzorku, což mohlo způsobit snížení korozního napadení vzorku.

19 Seznam Obrázků

Obr. 1 Druhy korozního napadení	6
Obr. 2 Diagram potenciál E – pH pro soustavu železo – voda (25°C)	9
Obr. 3 Rovnovážný potenciál kovu	13
Obr. 4 Uspořádání různé krystalové struktury v matici Co pojiva	18
Obr. 5 Princip iontového čištění – dopad ionizované částice a odprášení nečistot.....	21
Obr. 6 Stav povrchu slinutého karbidu po iontovém čištění při různých parametrech	22
Obr. 7 Extrapolace korozní proudové hustoty ze závislosti E – log j	23
Obr. 8 Klasická Tafelova analýza	26
Obr. 9 Zkušební vzorek	30
Obr. 10 Tříelektrodové zapojení	30
Obr. 11 Reálný test měření polarizačních křivek	31
Obr. 12 Dosažení rovnovážného stavu.....	31
Obr. 13 Potenciostat SP-150	32
Obr. 14 Polarizační křivky CTE20M (důlní voda)	33
Obr. 15 Polarizační křivky TSF22 (důlní voda).....	33
Obr. 16 Polarizační křivky CTU17R (důlní voda).....	34
Obr. 17 Souhrn polarizačních křivek pro vliv pojiva (důlní voda)	34
Obr. 18 Polarizační křivky CTE20M (0,1M NaOH)	36
Obr. 19 Polarizační křivky TSF22 (0,1M NaOH).....	36
Obr. 20 Polarizační křivky CTU17R (0,1M NaOH).....	37
Obr. 21 Souhrn polarizačních křivek pro vliv pojiva (0,1M NaOH)	37
Obr. 22 Polarizační křivky B20 (důlní voda).....	39
Obr. 23 Polarizační křivky TSF22 (důlní voda).....	39
Obr. 24 Souhrn polarizačních křivek pro vliv velikosti částic (důlní voda)	40
Obr. 25 Polarizační křivky B20 (0,1M NaOH).....	41
Obr. 26 Polarizační křivky TSF22 (0,1M NaOH).....	41
Obr. 27 Souhrn polarizačních křivek pro vliv velikosti částic (0,1M NaOH)	42
Obr. 28 Polarizační křivky GF04 (důlní voda)	43
Obr. 29 Polarizační křivky U12 (důlní voda).....	44
Obr. 30 Polarizační křivky CTU17R (důlní voda).....	44
Obr. 31 Polarizační křivky N12 (důlní voda).....	45
Obr. 32 Polarizační křivky CTM17 (důlní voda).....	45
Obr. 33 Polarizační křivky CTE20 (důlní voda)	46
Obr. 34 Souhrn polarizačních křivek pro vliv obsahu pojiva (důlní voda).....	46
Obr. 35 Polarizační křivky GF04 (0,1M NaOH)	49
Obr. 36 potenciální křivky U12 (0,1M NaOH).....	49
Obr. 37 Polarizační křivky CTU17R (0,1M NaOH).....	50
Obr. 38 Polarizační křivky N12 (0,1M NaOH).....	50
Obr. 39 Potenciální křivky CTM17 (0,1M NaOH).....	51
Obr. 40 Potenciální křivky CTE20 (0,1M NaOH).....	51
Obr. 41 Souhrn polarizačních křivek pro vliv obsahu pojiva (0,1M NaOH).....	52
Obr. 42 Polarizační odpor pro jednotlivé druhy slinutých karbidů, pro dvě různá korozní prostředí.....	55
Obr. 43 Broušené vzorky (důlní voda).....	57
Obr. 44 Žíhané vzorky (důlní voda).....	58
Obr. 45 Indukční ohřev	59
Obr. 46 Příprava vzorku pro indukční ohřev.....	60
Obr. 47 Průběh ohřevu 600°C, 0min.....	61

Obr. 48 Průběh ohřevu 600°C, 5 min.....	61
Obr. 49 průběh ohřevu 600°C, 10min.....	61
Obr. 50 Skutečný průběh ohřevu 700°C, 0min.....	62
Obr. 51 Skutečný průběh ohřevu 700°C, 5min.....	62
Obr. 52 Skutečný průběh ohřevu 700°C, 10min.....	62
Obr. 53 Vzorky po rázovém indukčním ohřevu.....	63
Obr. 54 měřená plocha - 600°C, 0min - 3500x.....	64
Obr. 55 Měřená oblast - 600, 0min – 10000x.....	64
Obr. 56 Celkový pohled na analyzovaný povrch - 600°C, 0min - 1000x.....	65
Obr. 57 Měřená plocha - 600°C, 5min – 3500x.....	65
Obr. 58 Měřené oblasti - 600°C, 5min – 10000x.....	66
Obr. 59 Celkový pohled na analyzovaný povrch 600°C, prodleva 5min - 1000x.....	66
Obr. 60 měřená plocha - 600°C, 10min - 3500x.....	67
Obr. 61 Měřené oblasti - 600°C, 10min - 100000x.....	68
Obr. 62 Celkový pohled na analyzovaný povrch 600°C, prodleva 10min - 1000x.....	68
Obr. 63 Měřená plocha - 700°C, 0min - 3500x.....	69
Obr. 64 Ohřev 700°C, 0min - 10000x.....	70
Obr. 65 Oblast velkého karbidu 700°C, 0min – 6500x.....	70
Obr. 66 Měřená plocha - 700°C, 5min - 3500x.....	71
Obr. 67 Vybraná oblast vzorku - 700°C,5min - 10000x.....	71
Obr. 68 Celkový pohled na analyzovaný povrch vzorku - 700°C, prodleva 5min - 1000x.....	72
Obr. 69 Měřená plocha - 700°C, 10min - 3500x.....	72
Obr. 70 Oblast velkého karbidu - 700°C, 10min - 10000x.....	73
Obr. 71 Celkový pohled na povrch vzorku - 700°C, 10min - 1000x.....	73

20 Seznam Tabulek

Tab. 1	Hodnoty standardních potenciálů vybraných kovů (vzhledem k standardní vodíkové elektrodě SHE) a elektrodoých reakcí	8
Tab. 2	Korozní odolnosti slinutých karbidů v závislosti na hodnotě pH	18
Tab. 3	Hodnoty pH pro jednotlivé druhy dřeva	20
Tab. 4	Kyselost březového dřeva v závislosti na délce skladování	20
Tab. 5	Seznam použitých slinutých karbidů	28
Tab. 6	Chemické složení uměle vytvořené důlní vody.	29
Tab. 7	Použité slinuté karbidy (vliv pojiva).....	33
Tab. 8	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTE20M (důlní voda).....	35
Tab. 9	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro TSF22 (důlní voda).....	35
Tab. 10	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTU17R (důlní voda)	35
Tab. 11	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTE20M (0,1M NaOH).....	38
Tab. 12	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro TSF22 (0,1M NaOH)	38
Tab. 13	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTU17R (0,1M NaOH)	38
Tab. 14	Použité slinuté karbidy (vliv velikosti částic).....	39
Tab. 15	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro B20 (důlní voda)	40
Tab. 16	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro TSF22 (důlní voda).....	40
Tab. 17	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro B20 (0,1M NaOH)	42
Tab. 18	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro TSF22 (0,1M NaOH)	42
Tab. 19	Použité slinuté karbidy (vliv obsahu pojiva).....	43
Tab. 20	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro GF04 (důlní voda).....	47
Tab. 21	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro U12 (důlní voda)	47
Tab. 22	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTU17R (důlní voda)	47
Tab. 23	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro N12 (důlní voda).....	47
Tab. 24	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTM17 (důlní voda)	47
Tab. 25	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTE20 (důlní voda)	48
Tab. 26	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro GF04 (0,1M NaOH).....	52
Tab. 27	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro U12 (0,1M NaOH)	52
Tab. 28	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTU17R (0,1M NaOH)	53
Tab. 29	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro N12 (0,1M NaOH)	53
Tab. 30	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTM17 (0,1M NaOH)	53
Tab. 31	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro CTE20 (0,1M NaOH)	53
Tab. 32	Průměrné hodnoty Rp pro jednotlivé druhy slinutých karbidů (důlní voda)	55
Tab. 33	Průměrné hodnoty Rp pro jednotlivé druhy slinutých karbidů (0,1M NaOH)	55
Tab. 34	Parametry vakuového žíhání	56
Tab. 35	Zbytková napětí.....	57
Tab. 36	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro broušené vzorky (důlní voda)	58
Tab. 37	Číselné vyjádření naměřených hodnot pro žíhané vzorky (důlní voda)	58
Tab. 38	Teplotní režimy pro 600°C	60
Tab. 39	Teplotní režimy pro 700°C	60
Tab. 40	Naměřené hodnoty pro plochu zobrazenou na obrázku 54.....	64
Tab. 41	Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast znázorněnou na obrázku 55	64
Tab. 42	Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast znázorněnou na obrázku 57	65
Tab. 43	Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast A znázorněnou na obrázku 58	66
Tab. 44	Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast A znázorněnou na obrázku 58	66
Tab. 45	Naměřené hodnoty pro plochu vyobrazenou na obrázku 60.....	67
Tab. 46	Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast A znázorněnou na obrázku 61	68
Tab. 47	Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast B znázorněnou na obrázku 61	68

Tab. 48 Naměřené hodnoty pro plochu znázorněnou na obrázku 63	69
Tab. 49 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast A znázorněnou na obrázku 64	69
Tab. 50 Naměřené hodnoty pro vyznačenou oblast B znázorněnou na obrázku 64	69
Tab. 51 Naměřené hodnoty pro oblast velkého karbidu, zobrazenou na obrázku 65	70
Tab. 52 Hodnoty naměřené pro plochu zobrazenou na obrázku 66.....	71
Tab. 53 hodnoty naměřené v oblasti znázorněné na obrázku 67	71
Tab. 54 Naměřené hodnoty pro plochu zobrazenou na obrázku 69.....	72
Tab. 55 Naměřené hodnoty pro oblast znázorněnou na obrázku 70	73

21 Zdroje

- [1] *NDT resource server: Corrosion* [online]. [cit. 2014-12-15]. Dostupné z: https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Physical_Chemical/Corrosion.htm
- [2] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy* [online]. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000 [cit. 2014-12-15]. Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>
- [3] STANISLAV LASEK, Stanislav. *Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava ZÁKLADY DEGRADAČNÍCH PROCESŮ* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2014-12-15]. Dostupné z: http://www.fmfi.vsb.cz/export/sites/fmfi/modin/cs/studijni-opory/resitelstvy-tym-3-materialove-izenyrstvi/zaklady-degradacnich-procesu/Lasek_Zaklady_degradacnich_procesu.pdf
- [4] PODSTATA KOROZNÍ ODOLNOSTI. [online]. s. 12 [cit. 2014-12-15]. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/files/podstata_korozni_odolnosti.pdf
- [5] NOVÁK, Pavel a Milan KOUŘIL. 1.1 Elektrochemická koroze kovů. [online]. s. 22 [cit. 2014-12-15]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_1.pdf
- [6] HELEBRANT, Aleš. 2.1 Základní mechanismy koroze anorganických nekovových materiálů. [online]. s. 7 [cit. 2014-12-15]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/2_1.pdf
- [7] KUČEROVÁ, Irena. 3.1 Mechanizmy koroze polymerů. [online]. s. 21 [cit. 2014-12-15]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_1.pdf
- [8] SUTTHIRUANGWONG, Sutha a Gregor MORI. INSTITUTE OF GENERAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY, University of Leoben, A-8700 Leoben, Austria. *Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions* [online]. 2003 [cit. 2014-12-15]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436803000271>
- [9] SUTTHIRUANGWONG, Sutha, Gregor MORI a Rolf KÖSTERS. *Science Direct: Passivity and pseudopassivity of cemented carbides* [online]. 2005 [cit. 2014-12-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436804000782>
- [10] CORREA, E.O., J.N. SANTOS a A.N. KLEIN. *Science Direct: Microstructure and mechanical properties of WC Ni–Si based cemented carbides developed by powder metallurgy* [online]. 2010 [cit. 2014-12-16]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436810000545>
- [11] HUMAN, A.M. a H.E. EXNER. *Science Direct: The relationship between electrochemical behaviour and in-service corrosion of WC based cemented carbides* [online].

[cit. 2014-12-16]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436896000145>

[12] *Federal carbide company: Corrosion Resistance of Tungsten Carbide Grades* [online].
[cit. 2014-12-16]. Dostupné z:
http://www.federalcarbide.com/corrosion_resistant_tungsten_carbide_grades.html

[13] Ateam: Předdepoziční procesy při výrobě tenkých vrstev. [online]. 2006, s. 7 [cit. 2014-12-16]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/podany_metal06.pdf

[14] KELLNER, F.J.J., H. HILDEBRAND a S. VIRTANEN. Science Direct: Effect of WC grain size on the corrosion behavior of WC-Co based hardmetals in alkaline solutions. [online]. 2009 [cit. 2014-12-16]. Dostupné z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263436809000341>

[15] NOVÁK, Pavel, Milan KOUŘIL, Jaroslav BYSTRIANSKÝ, Dalibor VOJTĚCH a Pavel NOVÁK ML. VSCHT. *1 Koroze a degradace kovových materiálů* [online]. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství [cit. 2015-05-21]. Dostupné z:
http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_0.pdf

[16] HOCHSTRASSER-KURZ, SABINE. *Mechanistic Study of the Corrosion Reactions on WC-Co Hardmetal in Aqueous Solution – An Investigation by Electrochemical Methods and Elemental Solution Analysis*. Dipl. Werkstoffingenieur ETH Zurich, 2006. Dostupné také z: <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:28567/eth-28567-01.pdf>. Disertační práce.

[17] MACHIO, C. N., D. S. KONADU, J. H. POTGIETER, S. POTGIETER-VERMAAK, a J. VAN DER MERWE. HINDAWI PUBLISHING CORPORATION. *Corrosion of WC-VC-Co Hardmetal in Neutral Chloride Containing Media* [online]. 2012 [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/506759/>

[18] VSCHT. *Stanovení korozní rychlosti elektrochemickými polarizačními metodami* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/document.php?docId=9567>

[19] GAMRY INSTRUMENTS. *Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/>

[20] BIO LOGIC. *SP-150 Value Oriented Research Grade Potentiostat/Galvanostat* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.bio-logic.info/instruments/potentiostat-sp-150/>