



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Eliška Veverková

Oxidační vlastnosti komplexně koncentrovaných slitin

Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Peter Minárik, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2020

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Touto cestou bych ráda poděkovala Matematicko-fyzikální fakultě, že díky studentskému fakultnímu grantu jsem měla možnost nahlédnout do dané problematiky. Také bych ráda poděkovala Ing. Vlastimilu Hotaři, Ph.D. za dodaná data, Doc. RNDr. Josefu Pešičkovi, CSc. za velmi zajímavé slitiny a Ing. Janě Kálalové za pomoc v laboratoři. Velké díky samozřejmě patří i mému vedoucímu RNDr. Peteru Minárikovi, PhD. za četné připomínky a konzultace. Mgr. Janě Tyle vděčím za nejlepší fyzikální základ a své lidské, kočičí i florální rodině za to, že mě během studia fyzicky i psychicky podporovala.

Název práce: Oxidační vlastnosti komplexně koncentrovaných slitin

Autor: Eliška Veverková

Katedra: Katedra fyziky materiálů

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Peter Minárik, Ph.D., Katedra fyziky materiálů

Abstrakt: Předložená práce je zaměřena na studium oxidačních vlastností dvou komplexně koncentrovaných slitin – FeAlCrMo a FeAlCrV. Metodou potenciodynamických testů bylo charakterizováno chování slitin ve dvou odlišných korozních roztocích (3,5% roztok NaCl a 0,5M roztok H₂SO₄), také byla studována jejich odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci. Všechny testy byly provedeny pro srovnání spolu s nerezovou ocelí. V práci byla zjištěna výborná korozní odolnost obou dvou slitin a to zejména v kyselém roztoku, kde předčily referenční nerezovou ocel. Oproti tomu schopnost odolávat vysokoteplotní oxidaci se projevila jako zcela nedostatečná. Především slitina FeAlCrV vykazuje katastrofické vlastnosti, nicméně ani odolnost slitiny FeAlCrMo není v porovnání s ocelí dobrá.

Klíčová slova: komplexně koncentrované slitiny, koroze, vysokoteplotní oxidace

Title: Oxidation properties of complex concentrated alloys

Author: Eliška Veverková

Department: Department of Physics of Materials

Supervisor: RNDr. Peter Minárik, Ph.D., Department of Physics of Materials

Abstract: The thesis is focused on the oxidation characteristics of two complex concentrated alloys – FeAlCrMo and FeAlCrV. Potentiodynamic polarisation tests were performed in order to characterize corrosion behavior of the alloys in two different corrosion media (aqueous solution of 3,5% NaCl and 0,5M H₂SO₄), in addition, high-temperature oxidation resistance was studied. All tests were performed also for stainless steel used as a benchmark. An excellent corrosion resistance of both alloys was discovered, especially in the acidic solution, the studied alloys even surpassed reference stainless steel. On the contrary, poor resistance to high-temperature oxidation was observed. Particularly FeAlCrV exhibited catastrophic properties and resistance of FeAlCrMo is also inferior to stainless steel.

Keywords: complex concentrated alloys, corrosion, high-temperature oxidation

Obsah

1	Teoretický úvod	2
1.1	Komplexně koncentrované slitiny	2
1.2	Charakteristické vlastnosti komplexně koncentrovaných slitin	3
1.3	Koroze	4
1.4	Vysokoteplotní oxidace	5
1.5	Zkoumaný materiál	6
2	Cíle práce a experimentální metody	8
2.1	Cíle práce	8
2.2	Potenciodynamické testy	8
2.3	Vysokoteplotní oxidační testy	10
2.4	Elektronová mikroskopie	11
3	Výsledky	12
3.1	Výchozí mikrostruktura	12
3.2	Potenciodynamické testy	12
3.3	Vysokoteplotní oxidace	15
4	Diskuze	27
5	Závěr	30
	Literatura	31
	Seznam obrázků	34
	Seznam tabulek	35
	Seznam použitých zkratk	36

1. Teoretický úvod

1.1 Komplexně koncentrované slitiny

Pojem komplexně koncentrované slitiny úzce souvisí s vysokoentropickými sloučeninami (High entropy alloys – HEA), které bývají definovány podle dvou různých kritérií [1]. Z hlediska složení by se měly vysokoentropické sloučeniny skládat z 5 a více prvků s koncentrací mezi 5 a 35 atomovými procenty [2]. Druhou možností je rozdělit sloučeniny dle konfigurační části jejich směsovací entropie, kterou určíme z Boltzmannova vzorce pro entropii ideálního plynu [3]:

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i, \quad (1.1)$$

kde R je molární plynová konstanta, x_i značí molární zlomek prvku i ve sloučenině obsahující celkem N prvků. Jako vysokoentropické sloučeniny pak nazveme ty s entropií $\Delta S > 1,61R$ ¹, středně entropické musí splňovat podmínku $0,69R < \Delta S < 1,61R$. Sloučeniny s nižší konfigurační entropií můžeme nazvat nízkoentropickými, patří sem klasické sloučeniny (oceli, titanové a hořčíkové slitiny atp.) [4]. Bereme-li v úvahu pouze ekvatomární sloučeniny, pak podle této definice vysokoentropické sloučeniny musí obsahovat alespoň 5 prvků.

Je nutné si uvědomit, že takto určená entropie ΔS odpovídá skutečné hodnotě pouze pro tuhý roztok za vysoké teploty. Pro reálné materiály a běžné teploty je konfigurační entropie nižší, protože polohy v mříži nejsou atomy obsazovány náhodně – již ve dvouprvkových sloučeninách mohou existovat preference sousedních atomů [3].

V průběhu let vznikly různé alternativní definice, obvykle s mírně odlišnými hraničními hodnotami (entropie či složení) [1]. Také existují sloučeniny, které nevyhovují pouze jedné z definic HEA (například 21prvková ekvatomární sloučenina splňuje požadavek na vysokou konfigurační entropii, požadavek na složení nikoliv). V této práci budeme za HEA považovat sloučeniny, které splňují alespoň jednu z definic.

V roce 2004 byly publikovány první výsledky, které se týkaly vysokoentropických slitin [5, 2]. Motivy těchto článků jsou odlišné – zatímco v prvním článku byl výzkum vedený touhou objevit nové perspektivní sloučeniny v dosud zcela neprozkoumaných oblastech fázového prostoru, druhý článek byl motivovaný představou, že vysoká konfigurační entropie povede ke vzniku jednofázového tuhého roztoku. V průběhu následujících let se výzkum okolo HEA soustředil především na hledání sloučenin tvořících tuhý roztok (přestože se taková podmínka v definicích vůbec nevyskytuje) [1, 6]. Toto kritérium je však značně omezující, proto vznikl nový pojem komplexně koncentrované slitiny (Complex concentrated alloys – CCA), který pokrývá širokou škálu sloučenin vyskytujících se ve středu fázového prostoru složení – tedy sloučeniny bez dominantního prvku. Zahrnuje všechny slitiny HEA i některé nevyhovující definici HEA, například čtyřprvkové ekvatomární sloučeniny. Tyto slitiny často vykazují složité mikrostruktury, které dále ovlivňují jejich vlastnosti [6].

¹Tato hodnota by měla dostatečně kompenzovat vzrůst entalpie [4], vizte kapitolu 1.2.2.

1.2 Charakteristické vlastnosti komplexně koncentrovaných slitin

V počátcích výzkumu HEA slitin byly (teoreticky) navrženy čtyři výrazné znaky: „cocktail-party“ efekt, efekt vysoké entropie (vedoucí ke vzniku jednofázového tuhého roztoku), výrazné deformace mřížky a pomalá difúze [4]. Pozdější výzkumy ukázaly, že se až na prvně jmenovaný znak jedná o hypotézy, které nejsou zcela pravdivé [1, 7]. CCA slitiny jsou podmnožinou HEA slitin, níže uvedené se tedy vztahuje i na ně, nicméně v době vzniku většiny článků ještě pojem CCA neexistoval, proto mluvíme o HEA.

1.2.1 Cocktail-party efekt

Tento termín vyjadřuje fakt, že v HEA slitinách není dominantní prvek a je téměř nemožné určit vlastnosti výsledné slitiny pouze z vlastností jednotlivých prvků, protože velkou roli hrají interakce mezi různými prvky [4]. Zároveň vzhledem k počtu prvků a tedy stupňům volnosti ve složení je obtížné určit, který prvek zodpovídá za danou vlastnost. Tento efekt není odvozený z předpokladů o HEA, ale nevyhnutelný důsledek jejich podstaty [1].

1.2.2 Efekt vysoké entropie

V počátcích výzkumu HEA slitin bylo zjištěno, že existuje široká škála 6 až 9prvkových sloučenin (vytvořených z tranzitivních kovů), které tvoří primární dendritickou fázi schopnou rozpouštět velké množství příměsí. Ve sloučeninách bylo pozorováno výrazně menší množství fází než maximum dané Gibbsovým pravidlem [5].

Z termodynamického hlediska je vznik fází v rovnovážném stavu určen minimalizací Gibbsovy volné energie. U sloučenin zavádíme pojem směšovací hodnota veličiny $\Delta X = X - X_0$, kde X je hodnota veličiny ve směsné fázi a X_0 hodnota veličiny pro mechanickou směs fází [3]. Pro Gibbsovu volnou energii můžeme psát:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.2)$$

Vznikla tedy hypotéza, že vysoká směšovací entropie ΔS dokáže překonat vliv směšovací entalpie ΔH , tento efekt by měl být větší s rostoucí teplotou [4].

Další výzkumy však ukázaly, že hodnota směšovací konfigurační entropie nemá dominantní vliv, ne vždy dostatečně kompenzuje vzrůst entalpie. Teoreticky předpovědět, zda bude pro sloučeninu výhodnější intermetalická fáze nebo tuhý roztok, je obtížné, o výsledku rozhodují poměrně malé rozdíly mezi hodnotami příslušných veličin ΔS a ΔH [1]. Tento závěr je podpořen i experimentálními daty, například pozorováním, že 16 a 20prvkové sloučeniny (kde se dá očekávat extrémní vliv entropie) obsahují více fází [5]. Další experiment s 5prvkovou sloučeninou CoCrFeMnNi (u které byl pozorován tuhý roztok), nahradil vždy jeden z prvků jiným prvkem (s podobným atomovým poloměrem, elektronegativitou i krystalovou strukturou), a žádná z nových sloučenin ve formě tuhého roztoku nebyla [8]. Právě neplatnost této hypotézy o vlivu entropie vedla ke vzniku pojmu CCA.

1.2.3 Výrazné deformace mřížky

HEA slitiny obsahují mnoho prvků, které mají různé atomové poloměry, což by mohlo vést k nepravidelnostem v krystalové mříži. Takto zdeformovaná mřížka by mohla vést ke zvýšení pevnosti a naopak snížení elektrické i tepelné vodivosti. Potvrzení této domněnky je problematické – pokud nejsou atomy rozmístěny náhodně, může být deformace mřížky méně výrazná. Také je obtížné určit míru deformace mřížky a tento jev případně izolovat a určit tak jeho vliv na fyzikální vlastnosti [1]. Podle jedné z mála prací, která vyhodnocovala míru deformace různých HEA samotná odlišnost atomových poloměrů nevede k výrazným deformacím mřížky, různé HEA slitiny se mírou deformace liší [9].

1.2.4 Pomalá difúze

Důsledkem rozdílů mezi atomovými poloměry a deformované mřížky může být snížená pohyblivost atomů, která ovlivňuje vytváření nanoprecipitátů a rozpad fází [4]. Podobně jako u předchozí vlastnosti však byly pozorovány a vyhodnoceny zejména tyto druhotné jevy, které ovlivňuje kromě rychlosti difúze i mnoho jiných faktorů [1]. Kritické zhodnocení těchto prací nepotvrzuje výrazně pomalejší difúzi v komplexně koncentrovaných slitinách [10].

1.2.5 Shrnutí

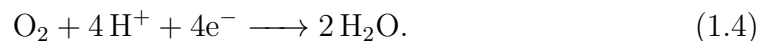
Ačkoliv pečlivé zhodnocení dosavadního výzkumu na poli HEA (potažmo CCA) nepotvrzuje předpovídané vlastnosti, které přilákaly pozornost ke sloučeninám bez dominantního prvku, neznamená to, že tyto slitiny nejsou perspektivní. Stále platí, že tento způsob vytváření sloučenin (tedy směs bez dominantního prvku) vede ke vzniku široké škály nových sloučenin, z nichž mnoho vykazuje přínosné vlastnosti. Například slitiny $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x = 0,1; 0,75; 1,75$) velmi dobře odolávají účinkům radiace [11]. Také mnoho CCA slitin v korozní odolnosti předčilo nerezovou ocel nebo velmi dobře odolávaly mořskému prostředí [12]. Tato práce je zaměřena právě na oxidační vlastnosti – chování při korozi a vysokoteplotní oxidaci.

1.3 Koroze

Koroze je reakce kovu s prostředím, při které dochází k chemické změně kovu a tudíž i k výrazným změnám jeho vlastností. Jedná se v podstatě o návrat kovu do termodynamicky stabilního stavu. Ponoříme-li kov do elektrolytu (vodivého roztoku), dojde ke dvěma procesům – anodické oxidaci kovu K (korozi):



a redukční (depolarizační) reakci, například při reakci u železa ve vodě:



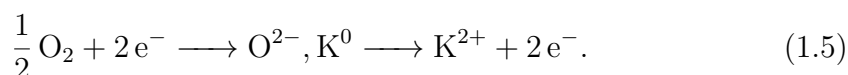
po určité době bez vnějších zásahů se rychlost obou reakcí vyrovná, dochází k ustálení tzv. korozního potenciálu E_{kor} . Snížíme-li potenciál (vnějšími zdroji),

převládne redukční reakce. Naopak při zvýšení potenciálu nad E_{kor} bude ději dominovat oxidace – tedy koroze – kovu. [13]

Hodnotou E_{kor} se určuje ušlechtilost kovu za daných podmínek (vybraný standardní roztok, teplota atd.). Čím je hodnota potenciálu vyšší, tím vyšší je jeho ušlechtilost. Tato hodnota však není jediným kritériem pro určení korozní odolnosti, důležitá je i schopnost kovu vytvářet nerozpustné sloučeniny bránící postupu koroze a rychlost chemického děje. [13] Další kritéria pro hodnocení korozní odolnosti spolu s popisem jedné z používaných metod – potenciodynamických testů – se nacházejí v kapitole 2.2 o experimentálních metodách.

1.4 Vysokoteplotní oxidace

K oxidaci kovů nedochází pouze v elektrolytech, ale i v přítomnosti oxidujících plynů, například CO_2 , SO_2 a nejčastěji kyslíku O_2 . Při kontaktu kovu K s plynem O_2 vznikají ionty kyslíku a kov oxiduje:



Na povrchu kovu jsou ionty kyslíku chemicky adsorbovány, vzniká vrstva oxidu:



Tyto reakce probíhají i při nízkých teplotách, vyšší teploty (v řádech stovek $^\circ\text{C}$) růst vrstvy oxidu urychlí. [14]

Rychlost růstu vrstvy závisí především na schopnosti aniontů (kyslíku) a kationtů (kovu) proniknout již vytvořenou vrstvou. Pro většinu kovů (železo, chrom, měď) je omezujícím prvkem průchod kationtů kovu z vrstvy, u žáruvzdorných materiálů je rychlost řízena především průnikem aniontů kyslíku do vrstvy. [14]

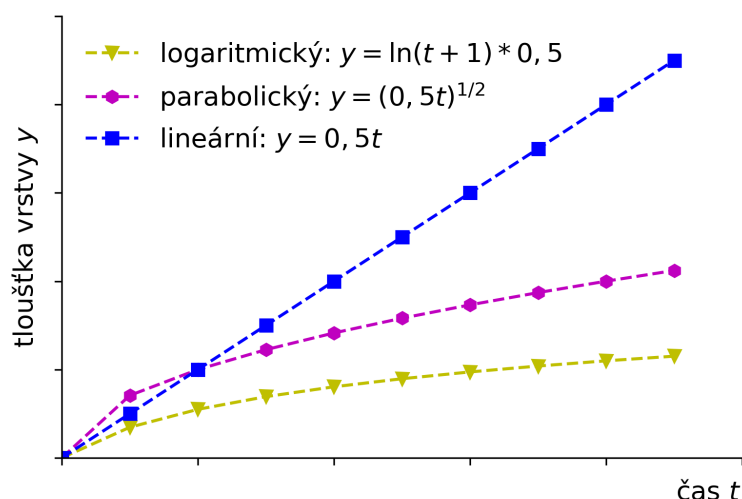
Kinetika vysokoteplotní oxidace se obvykle určuje sledováním hmotnostních přírůstků (které jsou úměrné šířce oxidu) kovu v závislosti na čase, po který je kov v kontaktu s plynem při dané teplotě. Časovou změnu tloušťky vrstvy oxidu lze většinou popsat jednou ze tří základních závislostí: lineární, parabolickou nebo logaritmickou. Typické křivky určené těmito závislostmi jsou na obrázku 1.1.

O lineární závislosti mluvíme, pokud je rychlost oxidace konstantní, pro tloušťku vrstvy y tedy platí: $y = at + y_0$, kde t značí čas, a koeficient úměrnosti a y_0 je tloušťka počáteční vrstvy (obvykle nulová). Kovy s lineární závislostí vytváří oxidy bez ochranné funkce. [14]

Při parabolické závislosti je rychlost oxidace nepřímo úměrná tloušťce vrstvy, platí tedy: $y^2 = at + konst$. Tato závislost značí vznik ochranných oxidů, je typická pro celou škálu kovů, například měď, železo, nikl a chrom. [14]

Pro nízké teploty a vrstvy s tloušťkou pod 1 000 Å je typická logaritmická závislost, tedy: $y = a \log(bt + 1)$, kde a a b jsou konstanty. V tomto případě je vývoj vrstvy limitován průchodností elektronů vrstvou oxidu. Tuto závislost vykazují například železo či hliník v počátečních stádiích oxidace. [15]

Hmotnostní přírůstek na jednotku plochy w je součin hustoty ρ oxidační vrstvy a její tloušťky y ($w[\text{g}/\text{cm}^2] = \rho[\text{g}/\text{cm}^3] \times y[\text{cm}]$), pro určení kinetiky vysokoteplotní oxidace tedy můžeme sledovat i časovou závislost hmotnostního přírůstku na jednotku plochy.



Obrázek 1.1: Základní typy růstu vrstvy oxidu

1.5 Zkoumaný materiál

Tato práce je zaměřena na slitiny FeAlCrV a FeAlCrMo, obě dvě jsou tvořeny 4 kovovými prvky v poměru blízkém ekvatomárnímu. Přesné složení určené metodou atomové absorpční spektroskopie je uvedeno v tabulce 1.1. FeAlCrV můžeme zařadit do skupiny 3d transition metals (skupina CCA tvořená slitinami, které obsahují alespoň 4 z prvků Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V). Dosud zkoumané CCA slitiny patří většinou právě do této skupiny [1]. FeAlCrMo nelze zařadit do žádné ustálené CCA skupiny. Vzhledem k výše zmíněnému cocktail-party efektu slitiny obsahující některé shodné prvky mohou mít diametrálně odlišné vlastnosti, proto uvádět charakterizaci „příbuzných“ sloučenin (či snad klasických sloučenin na bázi některého z prvků) je při rozsahu této práce nadbytečné.

	Fe [at. %]	Al [at. %]	Cr [at. %]	V [at. %]	Mo [at. %]
FeAlCrV	24,8 ± 0,3	23,3 ± 0,3	23,5 ± 0,3	28,4 ± 0,3	–
FeAlCrMo	25,0 ± 0,3	26,1 ± 0,3	24,3 ± 0,3	–	24,6 ± 0,3

Tabulka 1.1: Složení slitin [16]

Pro referenci jsme stejným testům podrobili i ocel AISI 304, jejíž nominální složení je (v atomových procentech): 69 % železo, 19 % chrom, 8 % nikl, 2 % mangan, 1,7 % křemík, 0,3 % uhlík [17]. Ocel je název pro skupinu slitin na bázi železa s různým obsahem uhlíku. Nerezové oceli navíc obsahují alespoň 11 hm. % chromu, který chrání jinak málo odolné železo před korozí, umožňuje vytvoření ochranné vrstvy bránící postupu koroze. [14]

Mechanické a strukturní vlastnosti použitých CCA slitin byly prozkoumány v práci [16], všechny informace o jejich mikrostruktuře a mechanických vlastnostech jsou získány z ní.

FeAlCrV vytváří zrna o velikosti stovek mikronů, mřížka je kubická prostorově centrovaná a obsahuje dva typy částic – V_2C a V_xCr_{1-x} ($0,8 < x < 0,1$). FeAlCrMo je ve formě jednofázového tuhého roztoku se zrnny velikosti asi 160 mi-

krometrů, která vykazují dendritickou substrukturu. Dendrity obsahují zejména molybden a zčásti železo, nemají ostré rozhraní.

Při pokojové teplotě mají slitiny velmi vysokou maximální pevnost v tlaku σ_{max} - pro FeAlCrV $\sigma_{max} \approx 1300$ MPa a FeAlCrMo $\sigma_{max} \approx 1480$ MPa. Pro ocel AISI 304 je udávaná hodnota v řádech stovek MPa, konkrétní hodnota je silně ovlivěná například mikrostrukturou nebo deformačním zpevněním, pohybuje se v rozmezí asi od $\sigma_{max} = 579$ MPa (vyžíhaný stav) do $\sigma_{max} = 1285$ MPa (po výrazném deformačním zpevnění) [18]. Mikrotvrdoost měřená podle Vickerse je pro FeAlCrV ≈ 513 HV, pro FeAlCrMo ≈ 535 HV. U oceli AISI 304 tvrdost opět silně závisí na zpracování, rozmezí je asi od 188 HV až k 419 HV [18]. Z uvedeného je zřejmé, že se jedná o mechanicky velmi odolné materiály. Další informace o těchto CCA slitinách lze najít v článku [16].

2. Cíle práce a experimentální metody

2.1 Cíle práce

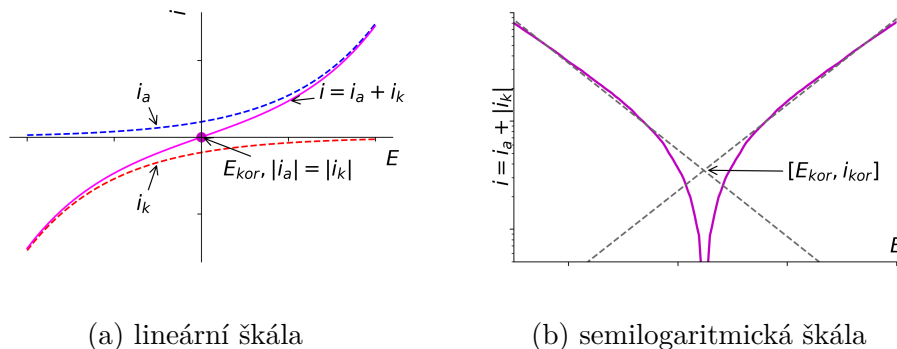
Cílem této bakalářské práce je popsat oxidační vlastnosti dvou 4prvkových CCA slitin – FeAlCrV a FeAlCrMo, konkrétně:

- Vyhodnotit odolnost vůči korozi metodou potenciodynamických testů.
- Analyzovat odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci a popsat povrch narušený oxidací.
- Porovnat chování CCA slitin v těchto testech s ocelí AISI 304.

Pro naplnění stanovených cílů byly použity metody, jejichž princip je popsán v této kapitole.

2.2 Potenciodynamické testy

Jednou z používaných metod pro hodnocení korozní odolnosti je potenciodynamický test, při kterém je kov v kontaktu s elektrolytem a potenciostatem se mění potenciál E kovu. Měří se proud I , ze kterého určíme proudovou hustotu i . Určená proudová hustota je součtem proudových hustot oxidačního (i_a , z definice kladná) a redukčního (i_k , z definice záporná) děje, které jsou samostatně neměřitelné, můžeme měřit pouze jejich součet. Typickou závislost vidíme na obrázku 2.1a. Při dosažení korozního potenciálu E_{kor} se vyrovnají rychlosti obou parciálních reakcí (anodické a katodické), tedy velikosti i_a a i_k jsou stejné: $i_a = -i_k = i_{kor}$; kde i_{kor} nazýváme výměnnou proudovou hustotou. Její velikost určuje rychlost koroze v aktivním stavu a pro její určení je nutné kov vychýlit z rovnovážného potenciálu E_{kor} , protože měření je dostupná pouze celková proudová hustota. [13]

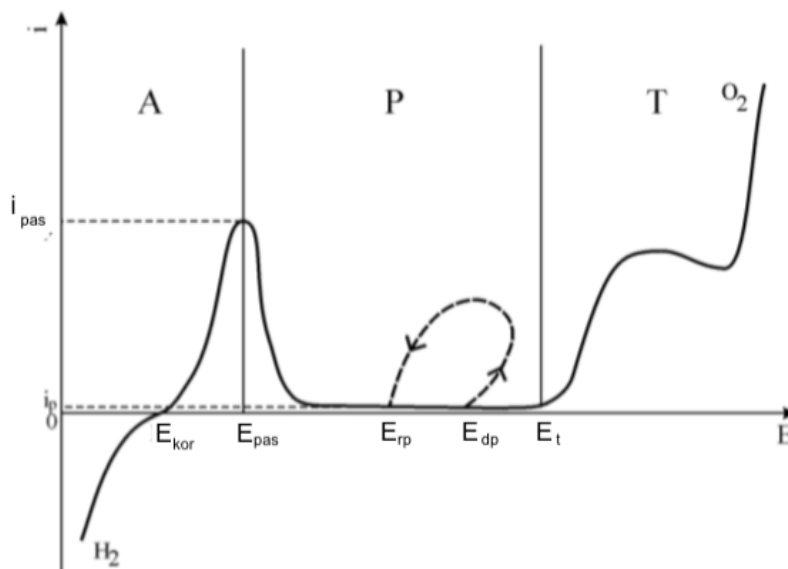


Obrázek 2.1: Polarizační křivka v oblasti okolo E_{kor}

Při hodnotách potenciálu dostatečně daleko od E_{kor} se celková proudová hustota blíží k i_a (pro potenciál vyšší než E_{kor}), respektive i_k (pro potenciál nižší než

E_{kor}) – na obrázku 2.1a vidíme, že křivka i se v pravé (resp. levé) části přimyká ke křivce i_a (resp. i_k). Parciální děje i_k a i_a mají v závislosti na přiloženém napětí exponenciální průběh. V semilogaritmickém měřítku tedy v oblastech vzdálených od E_{kor} můžeme křivku i nahradit dvěma úsečkami (reprezentující parciální děje) a z hodnoty jejich průsečíků určit korozní potenciál E_{kor} a výměnnou proudovou hustotu i_{kor} . [13] Tato metoda se nazývá Tafelova extrapolace, její princip je naznačen na obrázku 2.1b.

Obrázek 2.1 ukazuje pouze část křivky, kterou získáme z potenciodynamického testu. Pokud dále zvyšujeme potenciál, získáme křivku podobnou jako na obrázku 2.2. Některé kovy po dosažení určité proudové hustoty i_{pas} (při potenciálu E_{pas}) vytváří tuhé korozní produkty, vzniká tedy ochranná vrstva bránící postupu koroze, proudová hustota výrazně zpomaluje růst, může i klesat. Tato oblast nazýváme na aktivní část (ozn. A), nazývá se oblastí pasivity (P), při konstantní hodnotě proudové hustoty mluvíme o úplné pasivaci. Ochranná vrstva může být lokálně narušená, v těchto místech pak dochází k intenzivní korozi. To se projeví opětovným nárůstem proudové hustoty, v obrázku tomuto ději odpovídá potenciál E_{dp} . Při snížení potenciálu na E_{rp} může dojít k repasivaci, jak znázorňuje přerušovaná křivka. Při dalším zvyšování potenciálu začne od E_t proudová hustota opět růst, nastává oblast transpasivity (T), dochází k porušení struktury ochranné vrstvy. Nárůst proudové hustoty v této oblasti může být způsoben také rozkladem elektrolytu (např. vody: $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$). [13]

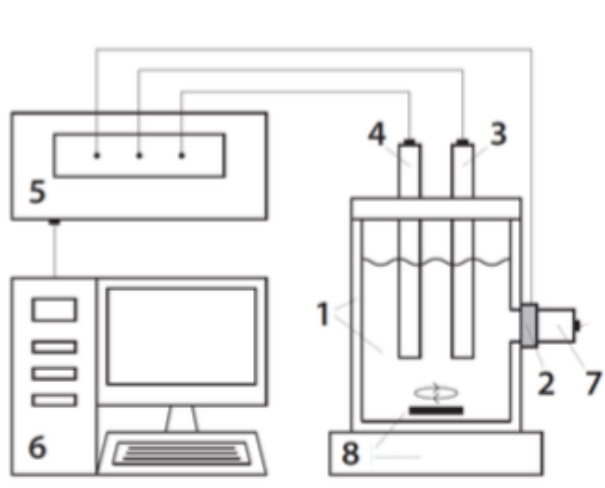


Obrázek 2.2: Úplná polarizační křivka oceli v roztoku H_2SO_4 [13]

2.2.1 Experimentální uspořádání

Pro provedení potenciodynamických testů jsme použili tříelektrodové zapojení, při kterém je v roztoku ponořena pracovní, referenční a pomocná elektroda. Na pracovní a pomocné elektrodě probíhá oxidace a redukce, mezi nimi měříme proud (či proudovou hustotu). Referenční elektroda je umístěna poblíž pracovní elektrody, slouží jako reference pro určení potenciálu pracovní elektrody, neprochází jí žádný proud.

Nákres měřicí aparatury je na obrázku 2.3. V cele naplněné korozním roztokem (1) je kruhový otvor, ve kterém je šroubem (7) připevněn vzorek (2), který funguje jako pracovní elektroda. V roztoku je dále ponořena referenční kalomelová¹ (3) a pomocná platinová elektroda (4), všechny elektrody jsou zapojeny do potenciostatu (5), který mění potenciál a měří procházející proud. V experimentu jsme použili potenciostat Autolab 128N. Jako korozní roztok jsme použili 3,5% roztok NaCl, případně 0,5M roztok H₂SO₄. Oba dva jsme připravili z deionizované vody. Roztok byl celou dobu míchán magnetickým míchátkem (8) rychlostí 300 rpm, test probíhal při pokojové teplotě.



Obrázek 2.3: Schéma použité aparatury [19]

Před spuštěním testu proběhla 30min stabilizace celé aparatury, kdy nebylo aplikováno žádné vnější napětí, došlo k ustálení korozního potenciálu E_{kor} . Po té proběhl samotný test, kdy bylo aplikováno napětí od - 0,25 V do 1,3 V vůči E_{kor} , s rychlostí 0,002 V za sekundu. Test byl zastaven, pokud proud I přesáhl hodnotu 10^{-3} A. Každý vzorek byl před upevněním do cely přeleštěn papírem o zrnitosti 1200, očištěn lihem a stlačeným CO₂. Všechny potenciodynamické testy proběhly za stejných laboratorních podmínek, pro každý vzorek v konkrétním roztoku jsme je opakovali alespoň třikrát.

2.3 Vysokoteplotní oxidační testy

Vzorky CCA slitin byly ve tvaru tenkých čtverců 5×5 mm s tloušťkou 0,8 mm, ocel ve tvaru tenkého disku s průměrem 12 mm a tloušťkou 1 mm. Všechny vzorky byly nejprve přeleštěny diamantovou suspenzí o zrnitosti 3 μ m. Testy probíhaly v laboratorním vzduchu v normálním tlaku a při teplotě 600 °C, 700 °C, 750 °C a 800 °C. Vzorky byly v korundových kelímcích umístěny do studené pece. Následně byly zahřáty na danou teplotu, po jejímž dosažení byly v peci ponechány po danou dobu (25 nebo 50 h). Poté ve vypnuté peci chladly, následně byly zvaženy a pokračoval test na dané teplotě (tedy celý test pro danou teplotu proběhl na jednom vzorku). Vzorky byly váženy na váze KERN ABJ 220-4NM s přesností 0,2 mg.

¹tvořená rtuť pokrytou chloridem rtuťným v přesyceném roztoku chloridu draselného

2.4 Elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop na rozdíl od optického mikroskopu nepoužívá viditelné světlo (jehož vlnová délka značně limituje rozlišení), ale proud elektronů, umožňuje tak zvětšení v řádech jednotek nanometrů a zvětšení až 1 000 000[20]. Zdroje elektronů se používají různé, konkrétně u použitého mikroskopu Quanta F200 je jím Schottkyho katoda – úzký wolframový hrot s nízkou výstupní prací. Emitované elektrony jsou urychleny napětím až do 30 kV, elektrony jsou fokusovány soustavou elektromagnetických čoček, vzniká tzv. primární svazek. Ten je následně vychylován cívkami, které umožňují skenování řádek po řádku po daném povrchu [20].

Obraz vzniká interakcí primárního svazku s povrchem vzorku. Část elektronů ve svazku se pružně odrazí, nazýváme je zpětně odraženými elektrony (BSE – back scattered electrons). Podíl zpětně odražených elektronů závisí zejména na atomovém čísle Z prvku, prvky s vyšším Z odráží více. Těžší prvky se tedy v detektoru BSE budou jevit světlejší (oproti lehčím prvkům), vzniká tzv. kompoziční kontrast. [21]. V signálu BSE můžeme pozorovat i jednotlivá zrna² díky tzv. orientačnímu kontrastu – elektrony dopadající téměř rovnoběžně s nízkoindexovou krystalografickou rovinou proniknou hlouběji (toto zrno se jeví tmavší), naopak při větším úhlu dopadu se odráží s vyšší intenzitou (světlejší zrno) [22].

Při nepružných srážkách elektrony ze svazku předají část své energie vzorku. Může dojít k excitaci elektronů z atomů vzorku, tyto vyražené elektrony nazýváme sekundárními (SE – secondary electrons). Jejich energie je maximálně 50 eV, pronikají tedy pouze z tenké oblasti pod povrchem, vzniká topografický kontrast. [20]

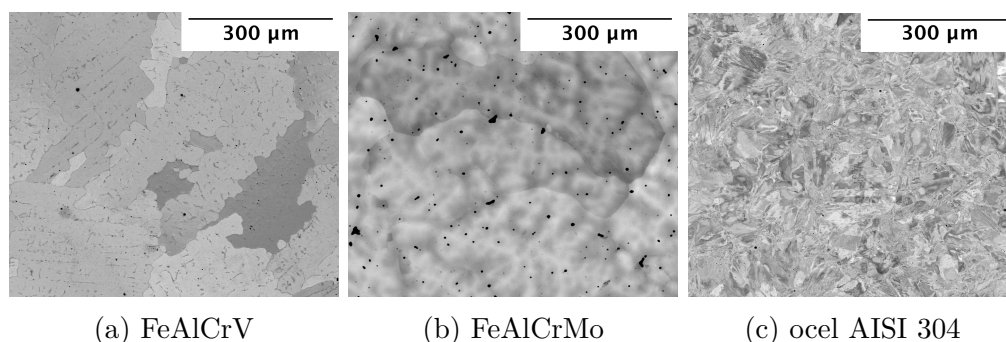
Při vyražení elektronu z vnitřní slupky atomu vzorku je vzniklé místo okamžitě obsazeno elektronem z vyšší slupky, který vyzáří energii ve formě fotonu. Jeho energie odpovídá energetickému rozdílu mezi hladinami a je charakteristická pro jednotlivé prvky – vzniká tzv. charakteristické rentgenové záření, které má čárové spektrum. Čáry ve spektru odpovídají jednotlivým přechodům elektronů do nižších energetických stavů. K detekci charakteristického záření se používá energeticky disperzní X-ray (EDX – energy dispersive x-ray) detektor schopný načíst současně celé spektrum (zde detektor EDX od firmy EDAX). Kvůli omezené přesnosti detektoru nezískáme čárové spektrum, ale píky, z jejich poloh porovnáním s tabelovanými hodnotami určíme kvalitativně složení vzorku. Můžeme provést i kvantitativní analýzu složení porovnáním velikostí ploch pod píky a započítáním korekcí – intenzita čar je totiž ovlivněna (kromě zastoupení prvku) i mnoha dalšími faktory (ztrátou energie primárního svazku průchodem vzorku, absorpcí vzorku, fluorescencí způsobenou nikoliv primárním svazkem, ale charakteristickým zářením jiného prvku atd.). Výrazný vliv má také velikost oblasti, ve které vzniká signál – charakteristické záření proniká i z velké oblasti pod povrchem, to znepřesňuje analýzu složení malých nebo tenkých objektů. [21]

²Zrna jsou krystalické objekty s různou vzájemnou krystalografickou orientací, ohraničené vysokoúhlovou hranicí.

3. Výsledky

3.1 Výchozí mikrostruktura

U zkoumaných slitin jsme kromě oxidačních testů provedli i kontrolu výchozí mikrostruktury. Ve skenovacím elektronovém mikroskopu jsme zjistili, že odpovídá mikrostruktuře slitin popsanych v práci, která zkoumala mechanické vlastnosti těchto slitin [16]. Na obrázcích 3.1 vidíme u obou slitin několik zrn, která jsou lépe patrné u slitiny FeAlCrV. Lamelární struktura v zrnech je tvořena V_2C a V_xCr_{1-x} ($0,8 < x < 0,1$). U FeAlCrMo pozorujeme dendritickou strukturu – dendrity jsou tvořené především molybdenem a zčásti železem. Černé částičky jsou nerozpuštěné hliníkové částice [16]. Mikrostruktura nerezové oceli je tvořená zrny s velikostí v řádu stovek mikrometrů, která jsou vysoce zdeformovaná.



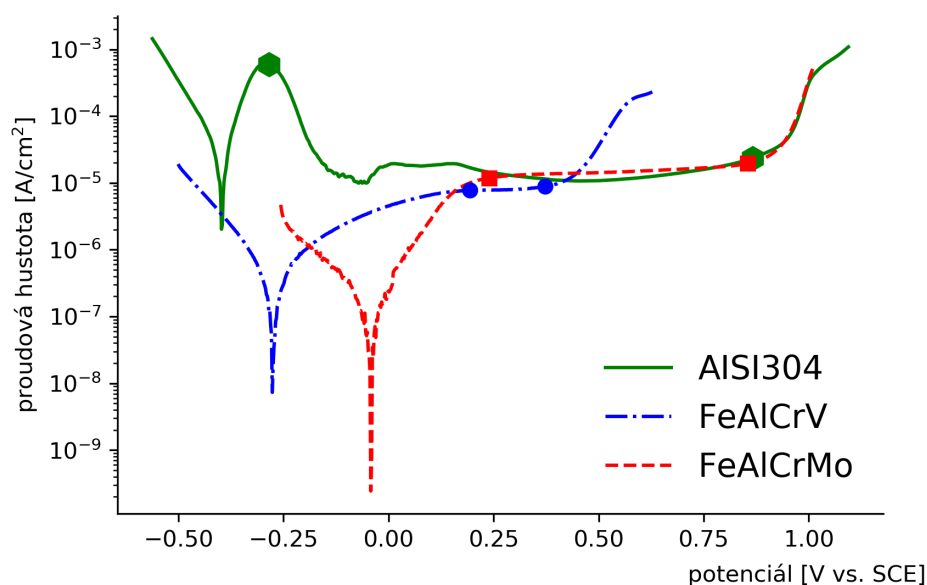
Obrázek 3.1: Původní mikrostruktura zkoumaných vzorků

3.2 Potenciodynamické testy

Naměřené křivky z potenciodynamických testů jsou vykresleny v grafech 3.2 a 3.3, oba dva grafy jsou vyneseny v semilogaritmické škále, aby bylo lehce identifikováno dosažení korozního potenciálu. Parametry určené z korozních křivek Tafelovou metodou a analýzou grafů jsou uvedeny v tabulkách 3.1 a 3.2, potenciál je určen vůči použité kalomelové elektrodě (označené SCE). Výsledky vykazovaly dobrou opakovatelnost, pro lepší čitelnost je graficky znázorněn vždy jen jeden reprezentativní test. Parametry určené z korozních křivek byly určeny jako průměr ze všech naměřených dat.

3.2.1 Korozní křivky v kyselém roztoku

V 0,5M roztoku H_2SO_4 (graf 3.2) mají obě dvě CCA slitiny kvalitativně podobnou křivku – po dosažení korozního potenciálu narůstá proudová hustota exponenciálně, poté růst zpomalí – dochází k pasivaci, proudová hustota je téměř konstantní. Oblast počátku pasivace je v grafu vyznačena, stejně tak jako přechod do transpasivační oblasti. Slitiny se výrazně liší délkou pasivní oblasti – pro FeAlCrMo je rozdíl mezi transpasivačním potenciálem a pasivačním potenciálem $\Delta E \approx 0,6 V$, zatímco pro FeAlCrV $\Delta E \approx 0,2 V$. Proud potřebný k vytvoření pasivní vrstvy i_{pas} je u FeAlCrMo v průměru asi o $5\mu A$ větší než u FeAlCrV. Slitina



Obrázek 3.2: Korozní křivky pro 0,5M roztok H_2SO_4

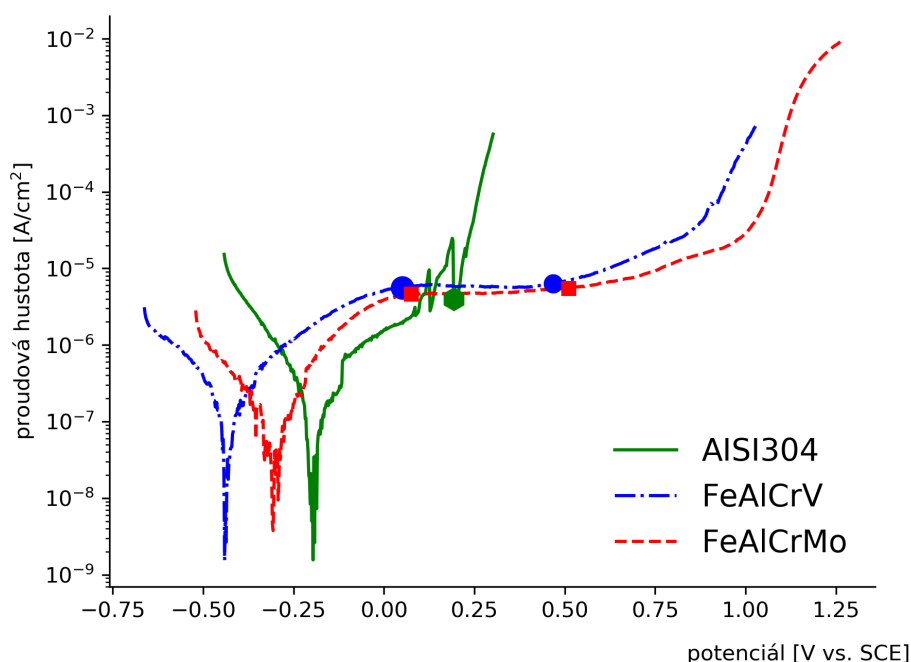
FeAlCrV má výrazně (o 0,2 V) nižší korozní potenciál než FeAlCrMo. Výměnná proudová hustota i_{kor} je vzhledem k chybě dané rozptylem naměřených hodnot a přesností přístroje prakticky stejná.

Ocel AISI304 má odlišný tvar korozní křivky – po dosažení korozního potenciálu proudová hustota sice exponenciálně roste, ale po pasivaci následuje prudký pokles proudové hustoty a to až pod hodnotu i_{kor} . Po dosažení minima nevzniká dokonalé plato, proudová hustota stále mírně klesá, nabývá podobných hodnot jako u slitiny FeAlCrMo. Rozdíl mezi transpasivačním potenciálem a pasivačním potenciálem je $\Delta E \approx 1,2$ V. Proudová hustota, při které se začíná vytvářet pasivní vrstva, je oproti CCA slitinám výrazně větší – vůči FeAlCrV je více než 100krát větší, vůči FeAlCrMo je větší asi 70krát. Ocel má oproti CCA slitinám nejmenší korozní potenciál (FeAlCrV má E_{kor} vyšší o 0,15 V, FeAlCrMo o 0,36 V) a zejména o dva řády větší výměnnou proudovou hustotu.

slitina	FeAlCrV	FeAlCrMo	Ocel AISI 304
E_{kor} [V vs. SCE]	$-0,25 \pm 0,03$	$-0,04 \pm 0,01$	$-0,397 \pm 0,002$
i_{kor} [$nA \cdot cm^{-2}$]	130 ± 60	100 ± 20	$(18 \pm 4) \cdot 10^3$
E_{pas} [V vs. SCE]	$0,19 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,02$	$-0,30 \pm 0,02$
i_{pas} [$nA \cdot cm^{-2}$]	$(7,7 \pm 0,7) \cdot 10^3$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(8,5 \pm 0,4) \cdot 10^5$
E_t [V vs. SCE]	$0,37 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,07$	$0,87 \pm 0,07$
i_t [$nA \cdot cm^{-2}$]	$(8,8 \pm 0,7) \cdot 10^3$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^4$

Tabulka 3.1: Parametry určené z potenciodynamických testů v 0,5M roztoku H_2SO_4

3.2.2 Korozní křivky v solném roztoku



Obrázek 3.3: Korozní křivky pro 3,5% roztok NaCl

V 3,5% roztoku NaCl je tvar křivek CCA slitin opět kvalitativně podobný – po dosažení korozní proudové hustoty narůstá proudová hustota exponenciálně a poté následuje pasivace, proudová hustota je konstantní. Délka pasivní oblasti je tentokrát prakticky stejná, $\Delta E \approx 0,4$ V. Proudová hustota potřebná k vytvoření pasivní vrstvy je u FeAlCrMo o trochu nižší, řádově jsou však stejné. Stejně jako v kyselém roztoku mají slitiny odlišný korozní potenciál (FeAlCrV opět menší) a prakticky stejnou výměnnou proudovou hustotu.

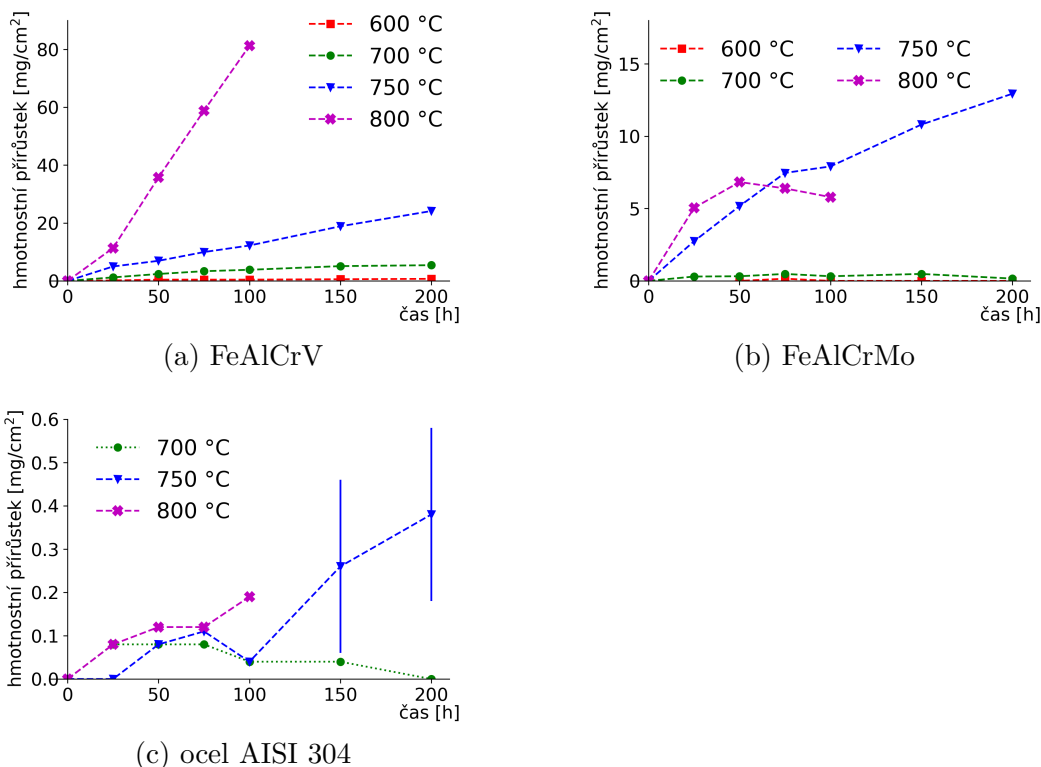
Ocel se od CCA slitin zejména tím, že nedošlo k pasivaci. Ocel má ze zkoumaných slitin nejvyšší korozní potenciál (FeAlCrV má E_{kor} nižší o 0,25 V, FeAlCrMo o 0,12 V), výměnná proudová hustota je však v rámci chyby měření prakticky stejná.

slitina	FeAlCrV	FeAlCrMo	Ocel AISI 304
E_{kor} [V vs. SCE]	$-0,44 \pm 0,03$	$-0,31 \pm 0,02$	$-0,19 \pm 0,02$
i_{kor} [$\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	70 ± 30	40 ± 20	30 ± 10
E_{pas} [V vs. SCE]	$0,05 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	–
i_{pas} [$\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$(5,6 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	–
E_t [V vs. SCE]	$0,47 \pm 0,04$	$0,51 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,02$
i_t [$\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$(6,3 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^3$

Tabulka 3.2: Parametry určené z potenciodynamických testů v 3,5% roztoku NaCl

3.3 Vysokoteplotní oxidace

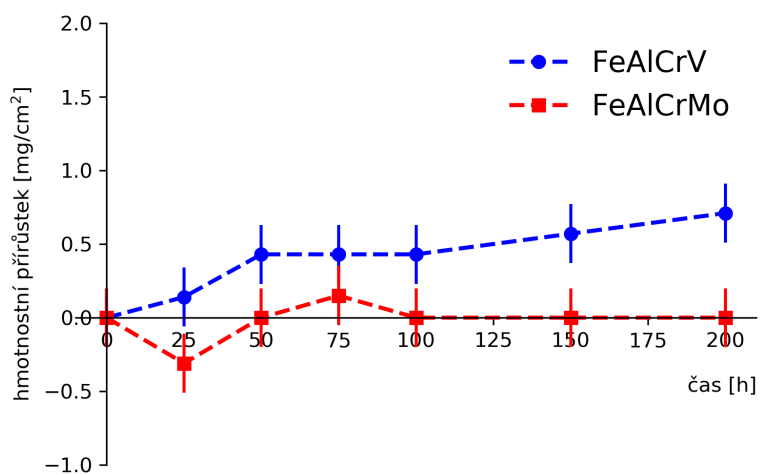
Postup oxidace u jednotlivých vzorků je vidět v grafech 3.4. U oceli jsou vyznačeny i chybové úsečky (pouze ve dvou bodech pro lepší čitelnost). Podrobný popis kinetiky je proveden pro jednotlivé teploty v následujících kapitolách. Typ závislosti byl určen podle [14]: byly vykresleny tři grafy (w : hmotnostní přírůstek na jednotku plochy, t : čas): w vs. t , w^2 vs. t a w vs. $\log(t)$ pro $t \gg 1$. Podle grafu, který lépe odpovídal přímce, byla určena závislost (tedy ve stejném pořadí lineární, parabolická, nebo logaritmická). Povrchy zoxidovaných vzorků jsou na snímcích z elektronového mikroskopu, které jsou doplněny výsledky EDX analýzy.



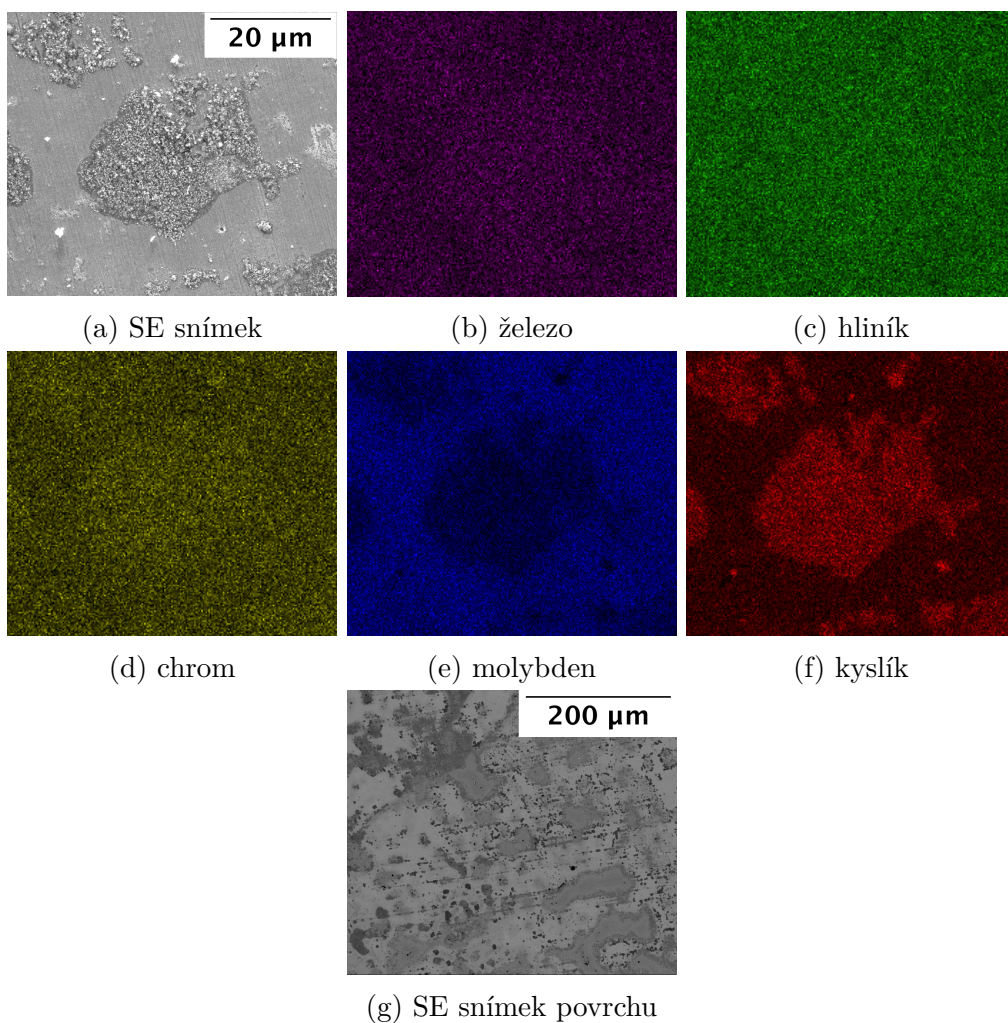
Obrázek 3.4: Růst vrstvy oxidů jednotlivých vzorků pro různé teploty. Grafy mají ve svislé ose různá měřítka

3.3.1 Oxidace při 600 °C

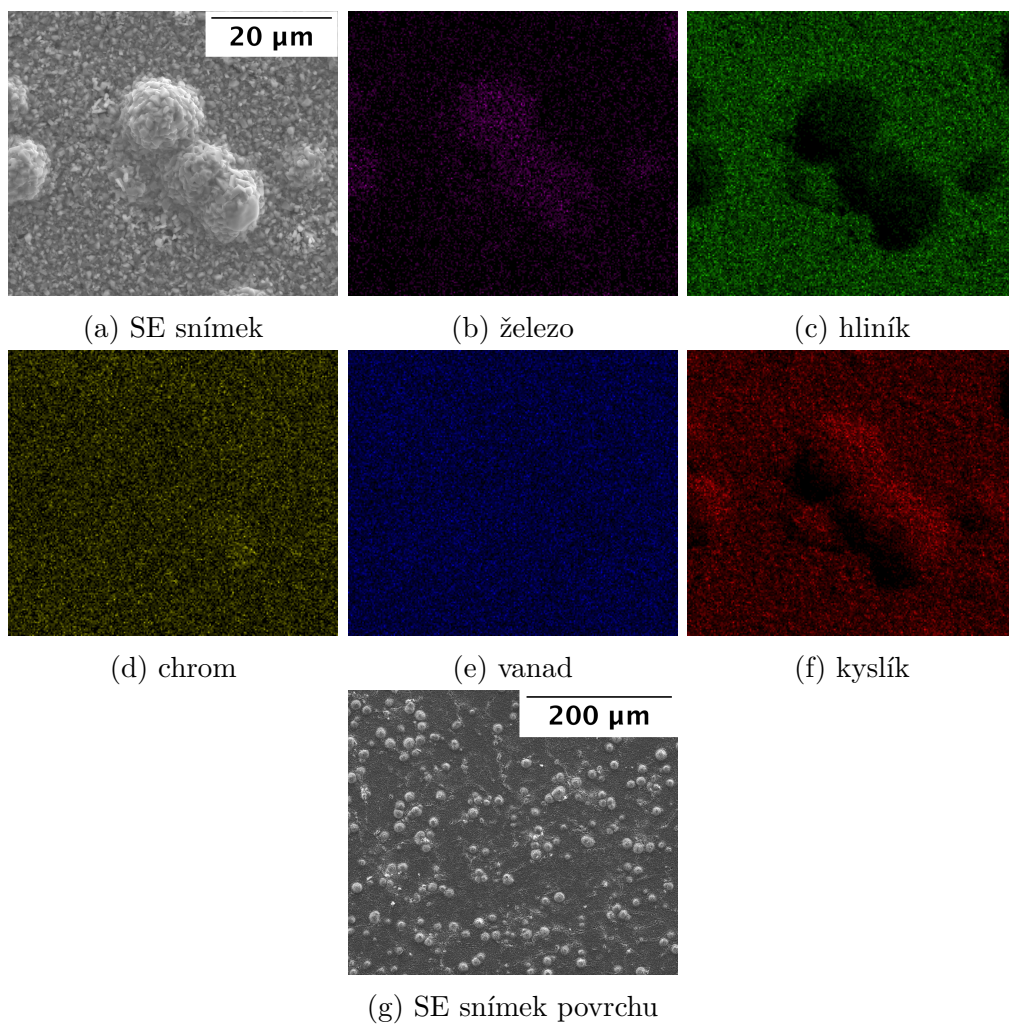
Testy při této teplotě byly provedeny až po testu při 700 °C, proto nebyla měřena ocel, jejíž přírůstky by pravděpodobně při tak nízké teplotě nebyly měřitelné. I u CCA slitin jsou hmotnostní přírůstky velmi malé, na hraně přesnosti použitých vah, jak vidíme v grafu 3.5. Vzorky si zachovaly tvar, nerozpádaly se. Na snímcích 3.6 z mikroskopu vidíme, že FeAlCrMo je pokrytý nesouvislou vrstvou – oxidy tvoří „ostrůvky“, ve kterých je oproti podkladu menší zastoupení molybdenu. Další prvky byly v podobných poměrech v ostrůvcích i podkladu. U FeAlCrV na obrázcích 3.7 pozorujeme souvislou vrstvu oxidu s výstupky, které se od podkladové vsrtvy liší složením. Kyslík je zastoupen rovnoměrně, ale výstupky obsahují více železa a naopak méně hliníku než podklad. Vanad a chrom jsou zastoupeny rovnoměrně.



Obrázek 3.5: Růst vrstvy oxidů při 600 °C



Obrázek 3.6: Snímky a analýza složení FeAlCrMo po oxidaci při 600 °C

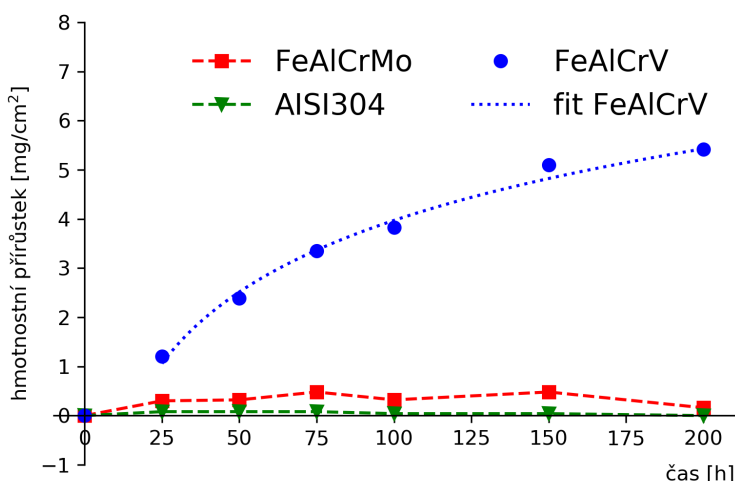


Obrázek 3.7: Snímky a analýza složení FeAlCrV po oxidaci při 600 °C

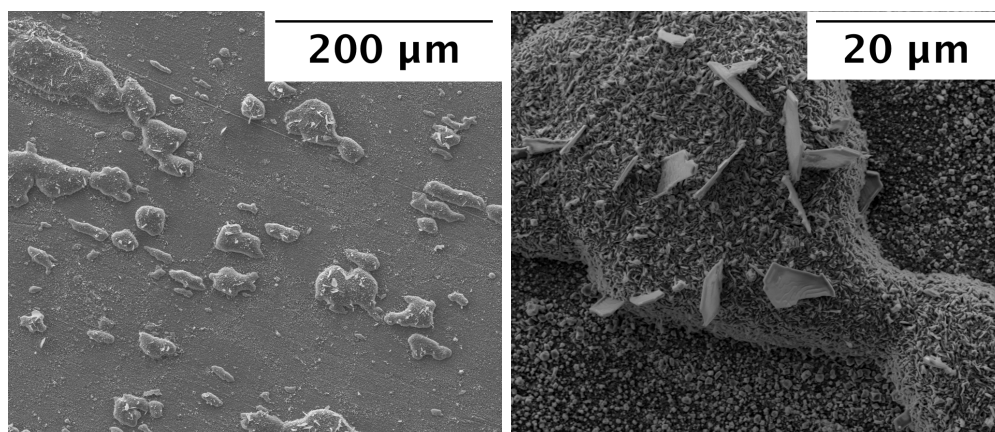
3.3.2 Oxidace při 700 °C

Při vyšší teplotě u FeAlCrV narůst vrstvy oxidů odpovídá logaritmické závislosti s rovnicí $w = 2,1 \log t - 5,7$. U FeAlCrMo jsou přírůstky maximálně $0,5 \text{ mg/cm}^2$, z naměřených dat nelze určit typ závislosti. Nejmenší přírůstky na hraně přesnosti vah – v řádech desetin mg/cm^2 vykazuje ocel AISI 304.

Na snímcích z elektronového mikroskopu vidíme u FeAlCrV rovnoměrné pokrytí vrstvou oxidů s proměnnou tloušťkou. Vrstva se od vzorku odlupuje a její topografie připomíná kalíšky. Jak je vidět z EDX analýzy, prvky nejsou ve vrstvě rozloženy rovnoměrně. Místa s různým složením však nijak nekorrespondují s topografickými útvary. Vzorek FeAlCrMo je pokrytý nesouvislou vrstvou, kterou tvoří především oxidy železa a chromu, v podkladu je naopak větší koncentrace molybdenu a hliníku. Na oceli pozorujeme ostrůvky s lamelami. Vzhledem k velmi nízkým přírůstkům a tedy zřejmě velmi tenké vrstvě oxidů nebyly provedeny EDX mapy. Pouze lokální EDX analýzou bylo zjištěno, že v ostrůvcích je výrazně nižší koncentrace železa než v podkladu.



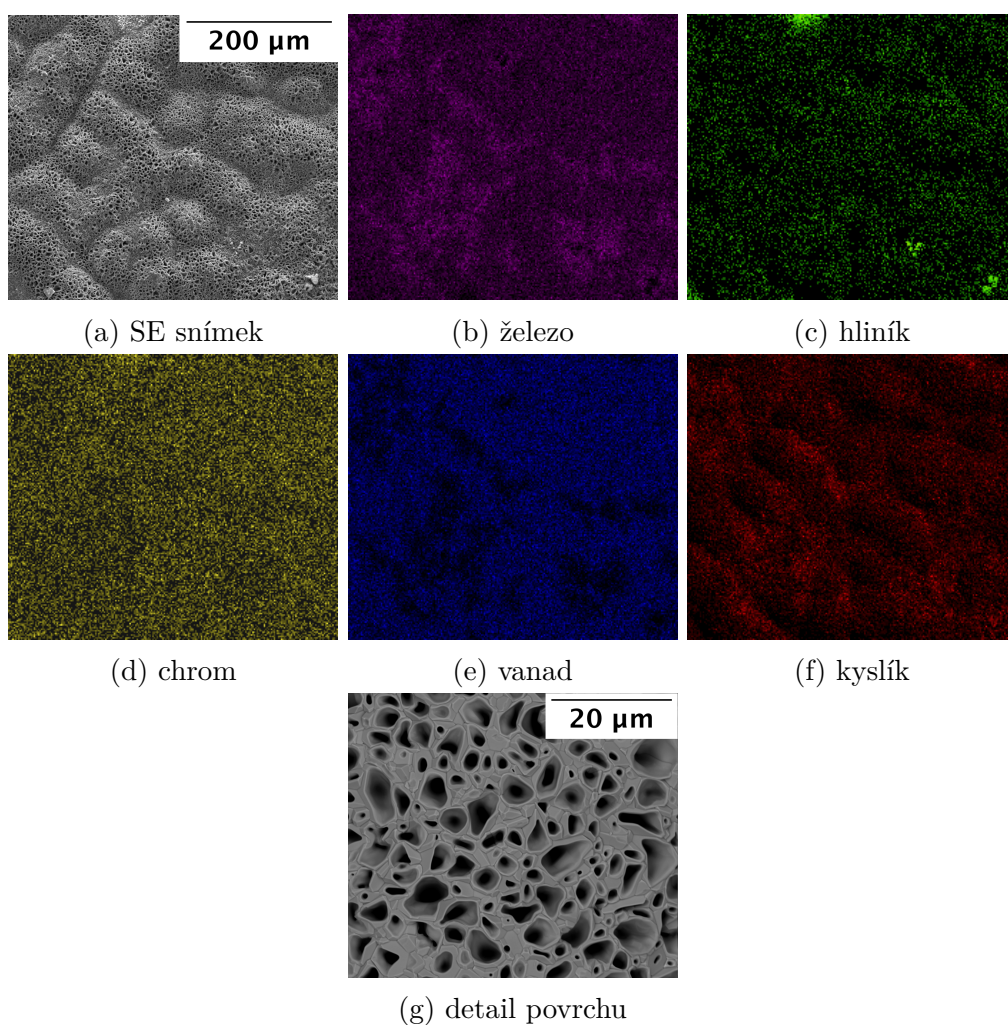
Obrázek 3.8: Růst vrstvy oxidů při 700 °C



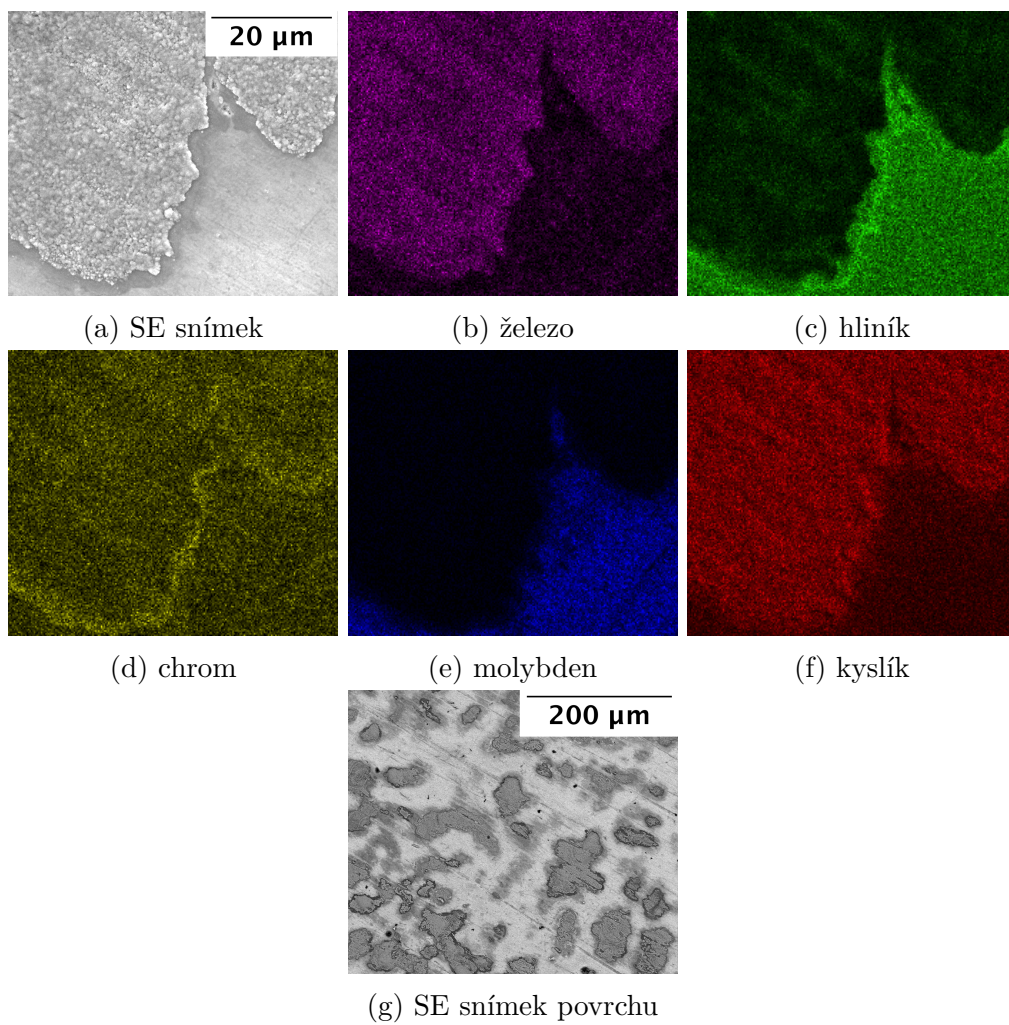
(a) povrch

(b) detail

Obrázek 3.9: Snímky oceli po oxidaci při 700 °C



Obrázek 3.10: Snímky a analýza složení FeAlCrV po oxidaci při 700 °C



Obrázek 3.11: Snímky a analýza složení FeAlCrMo po oxidaci při 700 °C

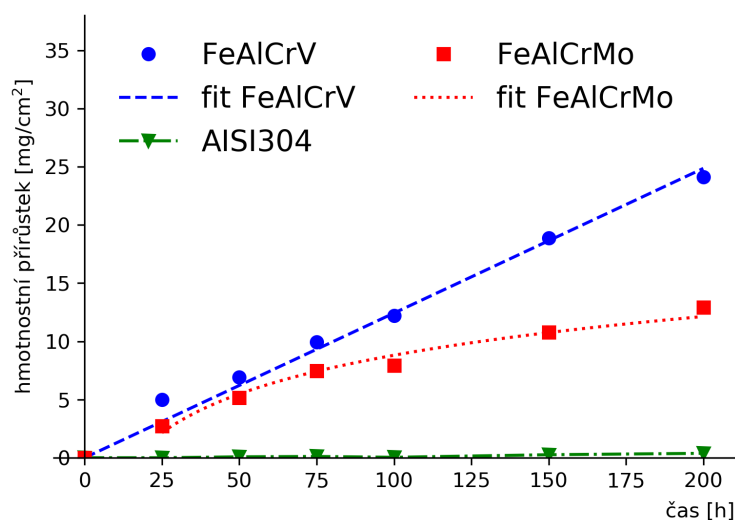
3.3.3 Oxidace při 750 °C

Při této teplotě už u obou CCA slitin pozorujeme významný nárůst hmotnosti. Chování slitiny FeAlCrV odpovídá lineární závislosti s rovnicí $w = 0,12t$, u slitiny FeAlCrMo je závislost logaritmická, $w = 4,8 \log t - 13,3$. Ocel má přírůstky zcela minimální, největší hodnota přírůstku (po 200 hodinách oxidace) je $0,4 \text{ mg/cm}^2$, to je opět na hranici přesnosti vah.

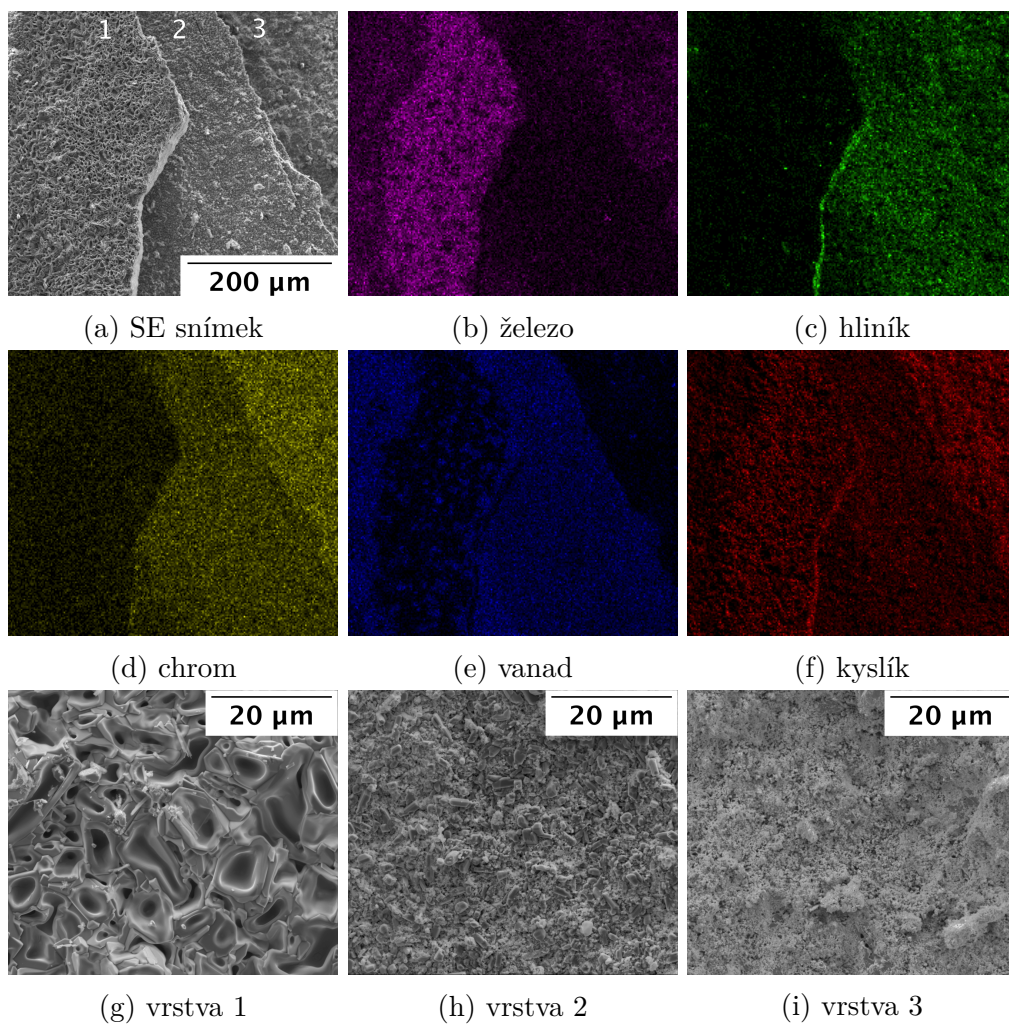
Na snímcích z elektronového mikroskopu vidíme u FeAlCrV, že oxidy vytváří tenké vrstvy, které se odlupují a liší se navzájem strukturou i složením. Horní vrstva (ozn. 1) je tvořena především oxidy železa a vanadu, má podobnou topografii jako vrstva vytvořená při 700 °C – kalíšky. Další vrstva (ozn. 2) se skládá především z oxidů vanadu, hliníku a chromu. Je tvořena drobnými krystalky s rozměry v řádu jednotek μm na podkladu, který připomíná strukturu mechu. Spodní vrstva (ozn. 3) je tvořena především oxidy hliníku a chromu, topograficky připomíná mech, je různě narušená.

Slitina FeAlCrMo je pokrytá souvislou vrstvou, ve které je především velmi malé zastoupení molybdenu, ostatní prvky jsou zastoupeny rovnoměrně. Vrstva topograficky připomíná strukturu mechu, v některých místech je narušená.

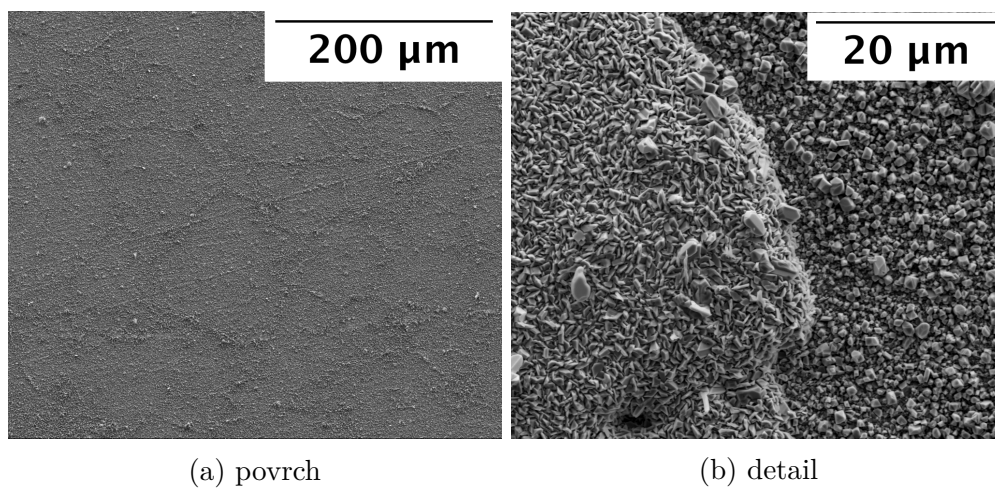
U oceli pozorujeme podklad tvořený krystalky s rozměry v řádu jednotek μm a výstupky strukturně podobnými jako při 700 °C, navíc lze na snímku pozorovat hranice zrn. Lokální EDX analýzou bylo zjištěno, že výstupky obsahují výrazně méně železa než podklad. Vrstva oxidů se neodlupuje.



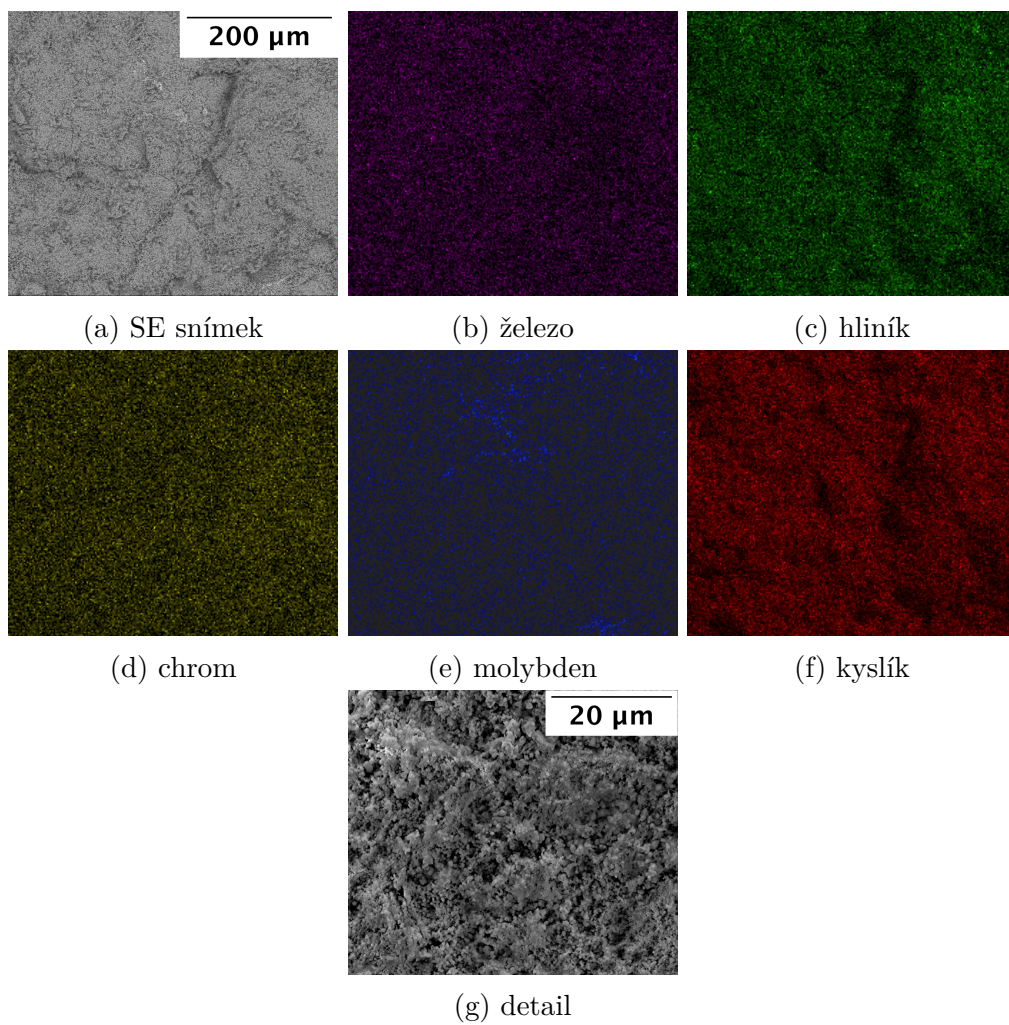
Obrázek 3.12: Růst vrstvy oxidů při 750 °C



Obrázek 3.13: Snímky a analýza složení FeAlCrV po oxidaci při 750 °C



Obrázek 3.14: Snímky oceli po oxidaci při 750 °C



Obrázek 3.15: Snímky a analýza složení FeAlCrMo po oxidaci při 750 °C

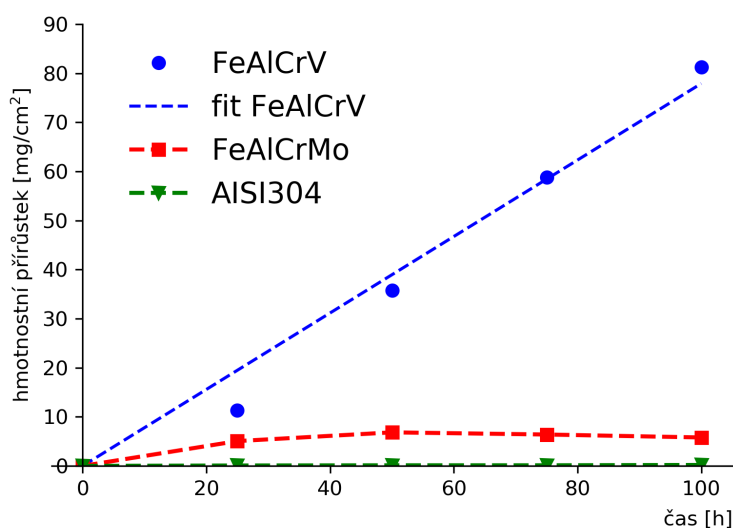
3.3.4 Oxidace při 800 °C

Při nejvyšší použité teplotě se vzorky CCA začaly rozpadat, proto byla doba oxidace zkrácena na 100 hodin. Kinetika oxidace FeAlCrV je opět lineární s rovnicí $w = 0,78t$. U FeAlCrMo nelze z těchto dat kvůli malému počtu naměřených bodů určit typ charakteristiky, chování je detailněji rozebráno v diskuzi. Ocel má opět přírůstky velmi malé, po 100 hodinách pouze $0,2 \text{ mg/cm}^2$, je pokryta přilnavou vrstvou.

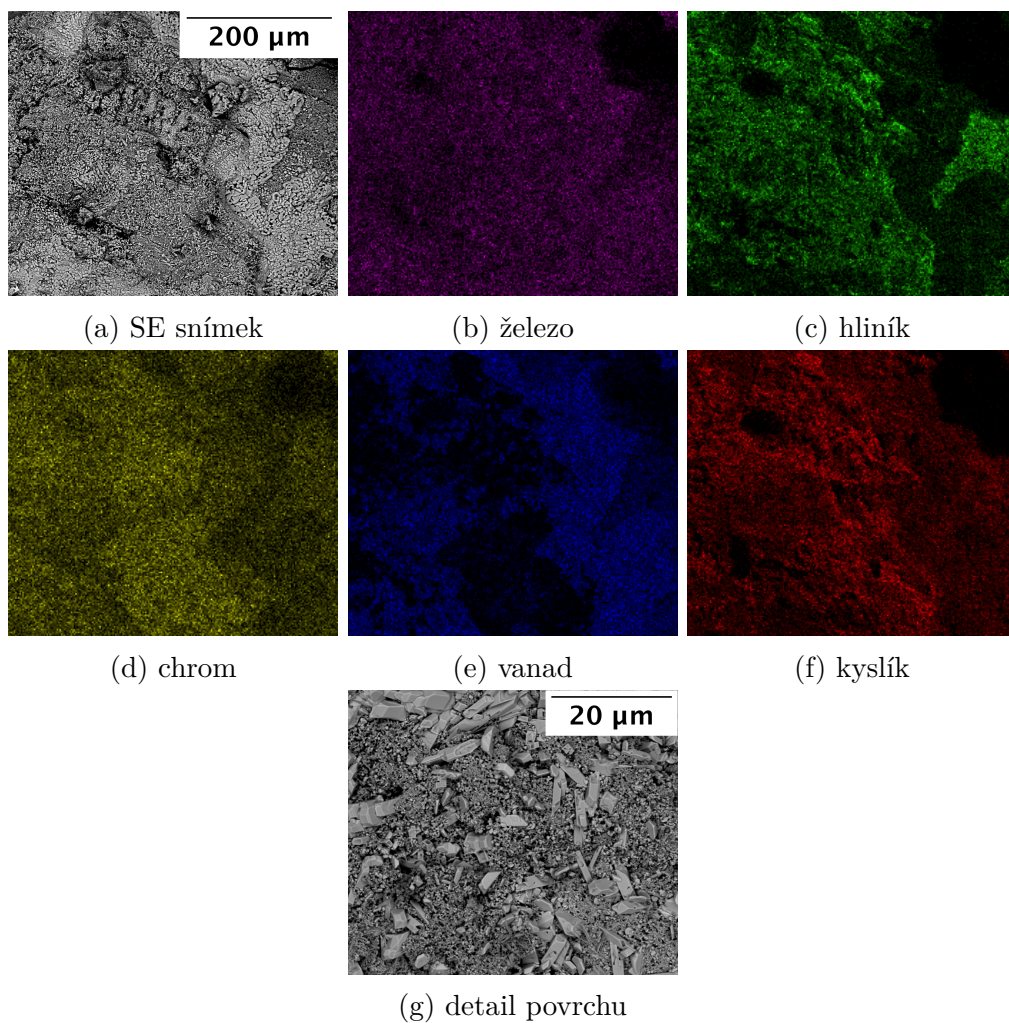
Na snímčích z mikroskopu vidíme u FeAlCrV nepravidelně rozmístěné krystalky nejčastěji ve tvaru kvádrů s výškou asi $5 \text{ }\mu\text{m}$ a šířkou zhruba $2 \text{ }\mu\text{m}$. Prvky nejsou rovnoměrně zastoupeny po šířce vrstvy, existují místa například s menší koncentrací vanadu nebo hliníku.

Vrstva FeAlCrMo je strukturně podobná jako při $750 \text{ }^\circ\text{C}$, je lokálně narušená, odlupuje se. Téměř neobsahuje molybden, ostatní prvky jsou zastoupeny víceméně rovnoměrně.

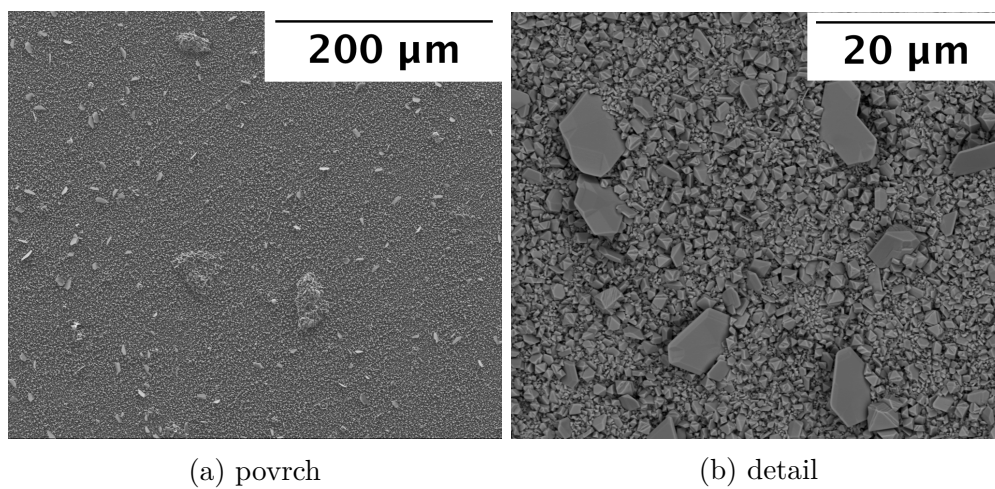
U oceli pozorujeme rovnoměrně rozmístěné lamely na podkladu krystalků (velikost opět v řádech jednotek μm), místy se nacházejí i výstupky podobné jako při $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Lamely jsou tvořeny především oxidy chromu, zatímco v podkladu jsou železo a chrom zastoupeny rovnoměrně. Hranice zrn již nejsou patrné.



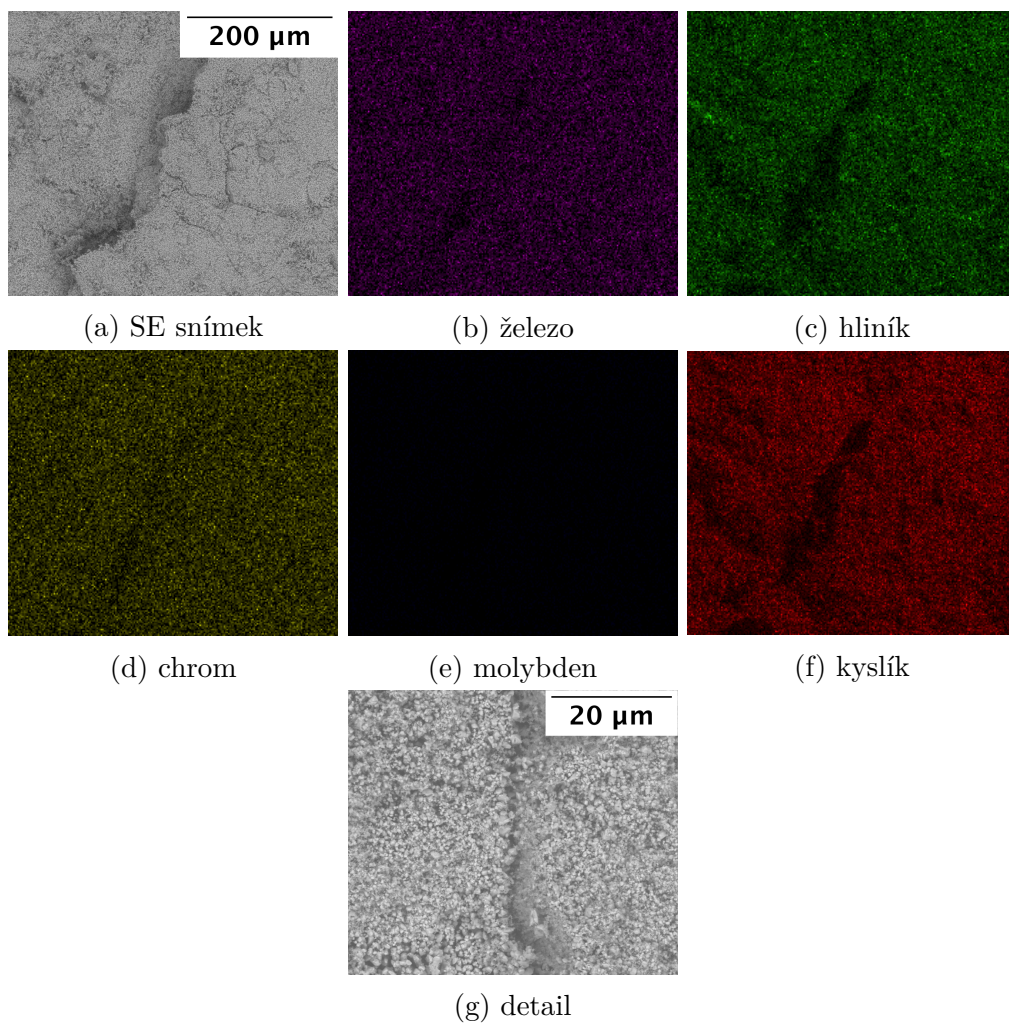
Obrázek 3.16: Růst vrstvy oxidů při $800 \text{ }^\circ\text{C}$



Obrázek 3.17: Snímky a analýza složení FeAlCrV po oxidaci při 800 °C



Obrázek 3.18: Snímky oceli po oxidaci při 800 °C



Obrázek 3.19: Snímky a analýza složení FeAlCrMo po oxidaci při 800 °C

4. Diskuze

Z charakteristik potenciodynamických testů můžeme zhodnotit chování z pohledu termodynamiky i kinetiky korozního děje. Korozní potenciál vyjadřuje termodynamickou stabilitu kovu, vyšší hodnota znamená vyšší elektrochemickou ušlechtilost. Pro kinetiku korozního děje je důležitá velikost výměnné proudové hustoty, která určuje rychlost koroze v aktivním stavu. Méně ušlechtilý kov může mít výměnnou proudovou hustotu mnohem nižší než ušlechtilý kov, a tedy být více odolný vůči korozi. [13]¹ V 0,5M H₂SO₄ roztoku je korozní potenciál oceli výrazně nižší než u obou CCA slitin, které jsou tedy elektrochemicky ušlechtlejší. Naměřená výměnná proudová hustota je u CCA slitin zhruba o dva řády nižší než u oceli, rychlost koroze CCA slitin je tedy výrazně menší než u oceli. V 3,5% roztoku NaCl má naopak ocel větší korozní potenciál než každá z CCA slitin, které jsou tedy méně ušlechtilé. Ovšem proudová hustota je pro CCA slitiny a ocel v rámci chyby měření shodná.

Z potenciodynamického testu lze také určit kritickou proudovou hustotu, při které vzniká pasivní vrstva, a pozorovat průběh pasivace. Právě schopnost vytvářet odolné pasivní vrstvy je nejdůležitější kritérium pro hodnocení elektrochemické stability kovů. Odolná pasivní vrstva by měla existovat v širokém rozmezí elektrodového potenciálu [14]. Lehčí přechod do pasivního stavu určuje nižší hodnota kritické proudové hustoty [13]. V 0,5M H₂SO₄ roztoku je tato hodnota u CCA slitin výrazně menší než u oceli – u FeAlCrV asi 100 krát, u FeAlCrMo zhruba 10krát. Oblast, kde existuje pasivní vrstva, je u oceli výrazně větší než u obou CCA slitin (2krát oproti FeAlCrMo, 6krát oproti FeAlCrV). Z tvaru potenciodynamické křivky CCA slitin lze soudit, že nedochází k bodové korozi. To jsme potvrdili pozorováním povrchu po potenciodynamickém testu v elektronovém mikroskopu – na vzorcích nebyly patrné stopy po bodové korozi ani žádné útvary v podobě oxidačních vrstev. V 3,5% roztoku NaCl se CCA slitiny na rozdíl od oceli pasivují a to již při poměrně nízkých hodnotách proudové hustoty. V elektronovém mikroskopu nebyly po potenciodynamickém testu u CCA slitin patrné žádné známky po bodové korozi.

Z uvedeného plyne, že CCA slitiny FeAlCrMo a FeAlCrV velmi dobře odolávají korozi v kyselém roztoku 0,5M H₂SO₄ a snáze přechází do pasivního stavu. Nejdelsí oblast pasivace má však ocel, proudová hustota v této oblasti dosahuje podobných hodnot jako FeAlCrMo. Slitina FeAlCrV vytváří ochrannou vrstvu sice při nejmenší proudové hustotě, ale oblast pasivace je výrazně nejkratší. V solném roztoku je odolnost vzhledem k hodnotám výměnné proudové hustoty podobná, CCA slitiny mají navíc schopnost pasivace, v tomto případě se délka pasivní oblasti a kritická proudová hustota příliš neliší. Ani v jednom z roztoků CCA slitiny nepodléhají bodové korozi.

Korozní odolnost posuzovaná podle hodnoty výměnné proudové hustoty se shoduje s přehledovým článkem o korozně odolných HEA slitinách (všechny obsahovaly v rovném poměru železo a chrom, lišily se množstvím příměsí nebo absencí hliníku, molybdenu, kobaltu, manganu, niklu a titanu) [23] – v kyselém prostředí 0,5M H₂SO₄ je výborná, v případě 3,5% roztoku NaCl je srovnatelná

¹Ušlechtilost kovu nebo rychlost koroze se vždy vztahují ke konkrétním podmínkám – roztoku, teplotě atp..

s nerezovými druhy oceli. Dobrá korozní odolnost CCA slitin je většinou spojována s vysokým obsahem pasivačních prvků (chrom, kobalt, nikl v celkovém množství asi 40 hm. %), naopak přítomnost sekundárních fází korozní chování oproti jednofázovým slitinám zhoršuje [12]. Je tedy zajímavé, že zkoumané CCA slitiny nevykazovaly příliš odlišné chování, přestože slitina FeAlCrMo byla tvořena jednofázovým roztokem a slitina FeAlCrV obsahovala částice sekundární fáze. Také jsme nepozorovali žádná preferenční místa pro vznik koroze (například nerozpuštěné hliníkové částice u FeAlCrMo atp.)

Ze sledování hmotnostních přírůstků můžeme zhodnotit rychlost oxidace slitin při vysokých teplotách. U slitiny FeAlCrV je dobře patrný vliv teploty na kinetiku vysokoteplotní oxidace – při 600 °C jsou přírůstky nepatrné, ale při zvýšení teploty na 700 °C roste vrstva podle logaritmického zákona, to je typické pro počáteční stádia oxidace [15]. Při teplotě 750 °C a 800 °C už je kinetika lineární, tedy slitina nevytváří ochrannou vrstvu [15]. Navíc jsme pozorovali, že vrstva se snadno odlupuje, při 800 °C se vzorek zcela rozpadá. Ve slitině vznikají vrstvy, které se navzájem liší složením, pro identifikaci konkrétních oxidů by však bylo potřeba provést další experimenty.

Slitina FeAlCrMo při teplotách pod 750 °C vykazuje velmi malé přírůstky, při teplotě 750 °C roste vrstva podle logaritmického zákona. Při teplotě 800 °C je hmotnostní přírůstek po 100 h oxidace oproti oceli asi 30krát větší, ale z tvaru křivky je zřejmé, že závislost není lineární, spíše parabolická nebo logaritmická. Na první pohled by se tedy mohlo zdát, že slitina vytváří ochrannou vrstvu. Vzorky se však rozpadaly a při 800 °C přírůstky mírně klesaly. Vzhledem k tomu, že vrchní vrstva oxidu téměř neobsahuje molybden, je vysoce pravděpodobné, že vznikal oxid MoO_3 , který sublimuje již při teplotách okolo 650 °C [24], a vysublimoval z povrchu vzorku.

Pro lepší náhled do situace můžeme uvážit typické oxidační chování jednotlivých prvků. Chrom a hliník jsou považovány za příměsi obecně zvyšující odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci, protože vytváří ochranné oxidy Cr_2O_3 a Al_2O_3 [14]. Železo vytváří různé oxidy, uvažujeme pouze FeO a Fe_3O_4 , pro zjednodušení rovnoměrně zastoupené, vrstva Fe_2O_3 bývá velmi tenká [25], takže ji neuvažujeme. U molybdenu bereme v úvahu zmíněný MoO_3 . Pokud zohledníme ekvatomární složení slitiny, pak by ve vrstvě oxidů na jeden mol Al_2O_3 připadaly dva moly MoO_3 . Kdyby pravděpodobnost vzniku oxidů byla u každého prvku stejná, pak by v průběhu oxidace na každých 16 atomů slitiny (4 atomy Fe, Al atd.) tvořících oxid připadalo 29 atomů kyslíku, které by tvořily hmotnostní přírůstek. Pokud se však oxid MoO_3 zcela odpařil, odpovídá změřený hmotnostní přírůstek hmotnosti kyslíku z oxidů Fe, Al a Cr (tedy 17 atomů kyslíku) zmenšenému o hmotnost 4 atomů molybdenu. V relativních atomových hmotnostech bychom tedy místo přírůstku 464 (29 atomů kyslíku) naměřili úbytek 112 (rozdíl rel. at. hmotností 17 atomů kyslíku a 4 atomů molybdenu). Úbytek (vůči předchozímu měřenému bodu) byl pozorován až po 75 a 100 h oxidace při 800 °C, celkově však byl pozorován nárůst hmotnosti. Nabízí se tedy několik možných vysvětlení – například že MoO_3 nevznikal se stejnou pravděpodobností jako ostatní oxidy, nebo sublimovala pouze část. Bez dalších testů však o průběhu oxidace víme velmi málo, odhadnutí vlivu není možné. Absence molybdenu v horní vrstvě oxidů byla pozorována i u slitiny MoWAlCrTi [26], možnost sublimace MoO_3 zde však nebyla diskutována.

Zatímco v případě koroze v roztocích se chování CCA slitin navzájem příliš nelišilo (a tedy nezáleželo na přítomnosti molybdenu či vanadu) a bylo buď srovnatelné nebo lepší než u oceli, tak jejich odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci je velmi špatná. Záměna molybdenu za vanad vede k přímo katastrofálnímu chování slitiny FeAlCrV při vysokých teplotách. Vysvětlením může být chování čistého vanadu – při oxidaci vytváří nepřilnavou vrstvu V_2O_5 , která se taví již při 675 °C. Tvorbě této vrstvy nezabrání ani přidání výrazného množství hliníku nebo chromu, které sice oxidaci zpomalí, ale nevytváří odolné vrstvy a odolnost slitiny je stále nedostatečná. [27] Zkoumaná slitina FeAlCrV po oxidaci při 750 °C v horní vrstvě oxidů obsahuje především právě vanad (a železo - to má tendenci vytvářet oxidy s četnými vakancemi, které umožňují kyslíku proniknout k ještě nezoxidovanému kovu [14]), které tedy zřejmě nezabraňují postupu oxidace. Podobné „překvapivé“ chování bylo pozorováno u ekvatomární CCA slitiny MoWAlCrTi, kde místo očekávané ochranné vrstvy Al_2O_3 či Cr_2O_3 vznikla porézní vrstva smíšená z různých oxidů, která vedla k velké rychlosti oxidace [26].

Ačkoliv tedy článek [16] jasně ukázal výborné mechanické vlastnosti i při vysokých teplotách, provedené testy odhalily, že slitiny v těchto podmínkách současně podléhají masivní oxidaci a použití těchto slitin při vysokých teplotách je značně omezené.

5. Závěr

Studovali jsme oxidační vlastnosti CCA slitin FeAlCrMo a FeAlCrV a porovnali jsme je s vlastnostmi nerezové oceli AISI 304. Z provedených testů vyplývá:

- Obě dvě CCA slitiny vykazují výrazně pomalejší postup koroze v kyselém prostředí než ocel. CCA slitiny rovněž snáze přechází do pasivního stavu, ale pasivační oblast je nejdelší u oceli, nejkratší naopak u FeAlCrV.
- Rychlost koroze CCA slitin a oceli v solném roztoku je podobná, CCA slitiny se na rozdíl od oceli pasivují, průběh pasivace mají velmi podobný.
- Odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci je u obou slitin výrazně horší než u oceli – zejména u slitiny FeAlCrV, která od teploty 750 °C nedokáže vytvářet ochrannou vrstvu, vrstvy oxidů se oddělují od vzorku. U slitiny FeAlCrMo sice oxidace postupuje výrazně pomaleji než u FeAlCrV, přesto je postup oxidace výrazně rychlejší než u oceli, zhodnocení komplikuje možnost zkreslení výsledků měření kvůli sublimaci MoO₃.

Literatura

- [1] MIRACLE, D. B. a SENKOV, O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122:448–511, 2017. DOI 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [2] YEH, J.-W., CHEN, S.K., LIN, S.J., GAN, J.Y., CHIN, T.S., SHUN T.T., TSAU, C.H. a CHANG, S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5):299–303, 2004. DOI 10.1002/adem.200300567.
- [3] SPRUŠIL, B. *Termodynamika pevných látek*. Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1982.
- [4] YEH, J.-W. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 31(6):633–648, 2006. DOI 10.3166/acsm.31.633-648.
- [5] CANTOR, B., CHANG, I.T.H., KNIGHT, P. a VINCENT, A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials science and engineering a-Structural materials properties microstructure and processing*, 375-377:213–218, 2004. DOI 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [6] GORSSE, S., COUZINIÉ, J.-P. a MIRALCE, D.B. From high-entropy alloys to complex concentrated alloys. *Comptes Rendus Physique*, 19(8):721–736, 2018. DOI 10.1016/j.crhy.2018.09.004.
- [7] PICKERING, E. J. a JONES, N. G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *International Materials Reviews*, 61(3):183–202. DOI 10.1080/09506608.2016.1180020.
- [8] OTTO, F., YANG, Y., BEI, H. a GEORGE, E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 61(7):2628–2638. DOI 10.1016/j.actamat.2013.01.042.
- [9] SONG, H., TIAN, F., HU, Q.-M., VITOS, L., WANG, Y., SHEN, J. a CHEN, N. Local lattice distortion in high-entropy alloys. *Physical Review Materials*, 1(2). DOI 10.1103/physrevmaterials.1.023404.
- [10] DIVINSKI, S. V., POKOEV, A. V., ESAKKIRAJA, N. a PAUL, A. A mystery of "sluggish diffusion" in high-entropy alloys: The truth or a myth? *Diffusion Foundations*, 17:69–104. DOI 10.4028/www.scientific.net/df.17.69.
- [11] XIA, S., WANG, Z., YANG, T. a ZHANG, Y. Irradiation behavior in high entropy alloys. *Journal of Iron and Steel Research International*, 22(10):879–884. DOI 10.1016/s1006-706x(15)30084-4.
- [12] AYYAGARI, A., HASANNAEIMI, V., GREWAL, H., ARORA, H. a MUKHERJEE, S. Corrosion, erosion and wear behavior of complex concentrated alloys: A review. *Metals*, 8(8):603. DOI 10.3390/met8080603.
- [13] PALČEK, P., HADZIMA, B. a CHALUPOVÁ, M. *Materiálové charakteristiky*. EDIS, Žilina, 2004. ISBN 978-80-8070240-3.

- [14] MCCAFFERTY, E. *Introduction to corrosion science*. Springer, New York, 2010. ISBN 978-1-44190454-6.
- [15] REVIE, R., REVIE, W. a UHLIG, H. H. *Corrosion Control 4e*. John Wiley & Sons, New York, 2008. ISBN 978-0-470-27725-6.
- [16] PEŠIČKA, J., KRÁL, R., DANIŠ, S., MINÁRIK, P., VESELÝ, J., ŠÍMA, V. a ŠMILAUEROVÁ, J. Structure and mechanical properties of FeAlCrV and FeAlCrMo medium-entropy alloys. *Materials science and engineering a-Structural materials properties microstructure and processing*, 727:184–191, 2018. DOI 10.1016/j.msea.2018.04.062.
- [17] Thyssenkrupp Materials. *Data sheet stainless steel 304*. Dostupné z: <https://www.thyssenkrupp-materials.co.uk/stainless-steel-304-14301.html>, 2020. [Online; cit. 4. 5. 2020].
- [18] MILAD, M., ZREIBA, N., ELHALOUANI, F. a BARADAI C. The effect of cold work on structure and properties of AISI 304 stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 203(1-3):80–85. DOI 10.1016/j.jmatprotec.2007.09.080.
- [19] KNAPEK, M., MINÁRIK, P., ČAPEK, J., KRÁL, R., KUBÁSEK, J. a CHMELÍK, F. Corrosion of pure magnesium and a WE43 magnesium alloy studied by advanced acoustic emission analysis. *Corrosion Science*, 145:10–15. DOI 10.1016/j.corsci.2018.09.006.
- [20] Matematicko-fyzikální fakulta. Univerzita Karlova, Fyzikální praktikum. *Optická versus elektronová mikroskopie*. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_331.pdf, 2020. [Online; cit. 15. 4. 2020].
- [21] Matematicko-fyzikální fakulta. Univerzita Karlova, Fyzikální praktikum. *Využití rentgenové energií disperzní analýzy v materiálovém výzkumu*. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_424.pdf, 2020. [Online; cit. 15. 4. 2020].
- [22] Matematicko-fyzikální fakulta. Univerzita Karlova, Fyzikální praktikum. *Určení strukturních parametrů krystalických látek metodami scanovací elektronové mikroskopie (SEM)*. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_418.pdf, 2020. [Online; cit. 30. 4. 2020].
- [23] SHI, Y., YANG, B. a LIAW, P. Corrosion-resistant high-entropy alloys: A review. *Metals*, 7(2):43. DOI 10.3390/met7020043.
- [24] GULBRANSEN, E. A., ANDREW, K. F. a BRASSART, F. A. Oxidation of molybdenum 550° to 1700°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 110(9):952, 1963. DOI 10.1149/1.2425918.
- [25] CHEN, R.Y. Review of the high-temperature oxidation of iron and carbon steels in air or oxygen. *Oxidation of Metals*, 59(5/6):433–468, 2003. DOI 10.1023/a:1023685905159.

- [26] GORR, B., AZIM, M., CHRIST, H.-J., MUELLER, T., SCHLIEPHAKE, D. a HEILMAIER, M. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 624:270–278. DOI 10.1016/j.jallcom.2014.11.012.
- [27] KELLER, J. G. a DOUGLAS, D. L. The high-temperature oxidation behavior of vanadium-aluminum alloys. *Oxidation of Metals*, 36(5-6):439–464. DOI 10.1007/bf01151591.

Seznam obrázků

1.1	Základní typy růstu vrstvy oxidu	6
2.1	Polarizační křivka v oblasti okolo E_{kor}	8
2.2	Úplná polarizační křivka oceli v roztoku H_2SO_4 [13]	9
2.3	Schéma použité aparatury [19]	10
3.1	Původní mikrostruktura zkoumaných vzorků	12
3.2	Korozní křivky pro 0,5M roztok H_2SO_4	13
3.3	Korozní křivky pro 3,5% roztok NaCl	14
3.4	Růst vrstvy oxidů jednotlivých vzorků pro různé teploty	15
3.5	Růst vrstvy oxidů při 600 °C	16
3.6	Snímky a analýza složení FeAlCrMo po oxidaci při 600 °C	16
3.7	Snímky a analýza složení FeAlCrV po oxidaci při 600 °C	17
3.8	Růst vrstvy oxidů při 700 °C	18
3.9	Snímky oceli po oxidaci při 700 °C	19
3.10	Snímky a analýza složení FeAlCrV po oxidaci při 700 °C	19
3.11	Snímky a analýza složení FeAlCrMo po oxidaci při 700 °C	20
3.12	Růst vrstvy oxidů při 750 °C	21
3.13	Snímky a analýza složení FeAlCrV po oxidaci při 750 °C	22
3.14	Snímky oceli po oxidaci při 750 °C	22
3.15	Snímky a analýza složení FeAlCrMo po oxidaci při 750 °C	23
3.16	Růst vrstvy oxidů při 800 °C	24
3.17	Snímky a analýza složení FeAlCrV po oxidaci při 800 °C	25
3.18	Snímky oceli po oxidaci při 800 °C	25
3.19	Snímky a analýza složení FeAlCrMo po oxidaci při 800 °C	26

Seznam tabulek

1.1	Složení slitin [16]	6
3.1	Parametry určené z potenciodynamických testů v 0,5M roztoku H ₂ SO ₄	13
3.2	Parametry určené z potenciodynamických testů v 3,5% roztoku NaCl	14

Seznam použitých zkratek

BSE – Back scattered electrons – zpětně odražené elektrony

EDX (analýza) – Energy dispersive x-ray spectroscopy – energeticky disperzní analýza charakteristického záření

HEA – High entropy alloys – vysokoentropické slitiny

CCA – Complex concentrated alloys – komplexně koncentrované slitiny

SE – Secondary electrons – sekundární elektrony

SCE – Saturated calomel electrode – saturovaná kalomelová elektroda