

NĚKTERÉ VLASTNOSTI FÁZOVÉHO ROZHRAŇÍ MEZÍ OCELÍ A SMALTOVÝMI POVLAKY

BLAHOSLAV KOLMAN* ■), FRANTISEK ŠTOREK*, VÁCLAV BOUŠE**,
JIŘÍ GRUNT**, JAROSLAV PITTER**, KAREL VOLENÍK**

*Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobrá u Frýdku-Místku, pob. Karlštejn,
267 18 Karlštejn

**Státní výzkumný ústav ochrany materiálu G. V. Akimova, 250 97 Praha 9 — Běchovice

Došlo 24. 6. 1981

Pro studium fázového rozhraní mezi nízkouhlíkovou ocelí a dvěma typy smaltových povlaků byla použita řádkovací elektronová mikroskopie, liniová a plošná analýza pomocí elektronového mikroanalýzátoru a kvalitativní rentgenografická fázová analýza. K posouzení přilnavosti povlaků k oceli byla použita ohybová zkouška. Předběžná úprava povrchu ocele před nanášením povlaků spočívala jednak v moření, jednak v otryskání korundem. Byly zjištěny nejtypičtější morfologické vlastnosti fázového rozhraní. Výsledky liniové a plošné analýzy ukazují jednak výrazné obohacení povlaku železem v blízkosti fázového rozhraní, jednak existenci lokálních maxim koncentrace niklu a kobaltu v této oblasti. V těsné blízkosti fázového rozhraní je možno ve smaltu pozorovat systém kovových inkluzí, tvořených slitinami na bázi Fe—Ni resp. Fe—Co. Přilnavost povlaků závisí jednak na předběžné povrchové úpravě ocele, jednak na mikroskopickém zdrsnění fázového rozhraní, ke kterému dochází při tepelném zpracování povlaku. V souladu s dosavadními představami lze předpokládat, že toto mikroskopické zdrsnění vzniká jako důsledek lokálních elektrochemických reakcí, které probíhají na rozhraní mezi ocelí a taveninou smaltu.

Vytváření sklovitých smaltových povlaků je jednou z nejstarších antikoročních povrchových úprav kovů, především ocelí. Jako u všech ochranných povlaků, i u smaltů je velmi důležitou vlastností dobrá přilnavost ke kovovému materiálu. Otázky přilnavosti však u sklovitých smaltových povlaků dosud nejsou dořešeny. To se v poslední době zvláště výrazně projevuje v souvislosti s nedostatkem některých surovin, sloužících jako přísady do povlaků a používaných pro dosažení technicky přijatelné přilnavosti. Týká se to zvláště kobaltu, který se přidává do frit, tvořících výchozí materiál pro přípravu smaltů, ve formě tzv. přídržného oxidu CoO. Jiným v praxi používaným přídržným oxidem je NiO. Aby bylo umožněno ekonomičtější využití těchto oxidů, popř. jejich náhrada jinými materiály, je nutno podrobně prostudovat poměry na fázovém rozhraní mezi kovovým podkladem a smaltovými povlaky, zvláště z hlediska funkce obou uvedených oxidů. V této souvislosti je třeba sledovat i vliv předběžné povrchové úpravy kovového materiálu, která silně působí na poměry na fázovém rozhraní i na přilnavost povlaků. Cílem této práce bylo zatím zjištění základních vlastností fázového rozhraní mezi nízkouhlíkovou ocelí jediného typu a dvěma typy smaltových povlaků běžně používaných v technické praxi.

PŘÍPRAVA VZORKŮ

Jako základní kovový materiál byla použita zastudena válcovaná nízkouhlíková ocel ČSN 41 1321.1 o tloušťce 2 mm. Vzorky měly rozměry 25×40 mm. Kromě toho však byly použity i vzorky ve tvaru dlouhých pásků (25×200 mm), které sloužily pro hodnocení přilnavosti povlaků ohybovou zkouškou.

■) nyní Ústav geologie a geotechniky ČSAV, V Holešovičkách 41, 180 00 Praha 8

Povrchová úprava vzorků před nanášením smaltových povlaků byla dvojího druhu:

a) moření v HCl (15 %) při 20 °C s následujícím oplachem a neutralizací ve 2 % vodném roztoku Na₂CO₃ při 100 °C;

b) otryskání bílým korundem o rozměrech zrna definovaných tak, že zrno projde sítím, které má oka čtvercového tvaru o straně 0,45 mm.

Předmětem výzkumu byly dva typy smaltových povlaků. Předně to byl tzv. základní smalt KZ, jehož funkcí v povlakových systémech je zajištění dobré přilnavosti. Tento povlak tedy funguje jako adhezni mezivrstva, nemá však chemickou odolnost, jaká se požaduje od povlaků určených pro dlouhodobou antikorozi ochranu ocele. Vlastnosti druhého typu, tzv. přímého smaltu P 468, jsou kompromisem mezi požadavky uspokojivé přilnavosti a chemické odolnosti povlaku a umožňují vytvoření celého ochranného systému ve formě jediné vrstvy.

Výchozím materiálem pro přípravu smaltu KZ jsou 3 frity, z jejichž směsi doplněné mlýnskými přísadami (křemen, modrý jíl, NaNO₂, Na₂B₄O₇ · 10 H₂O) se po rozemletí připravuje vodní suspenze, která se pak nanáší na povrch ocele a tepelným zpracováním se vytvoří smaltový povlak. Podobně smalt P 468 se připravuje ze tří frit jiného složení a jako mlýnské přísady slouží křemen, modrý jíl, NaNO₂, H₃BO₃ a Sb₂O₃. Neuvádíme zde složení jednotlivých frit ani koncentrace jednotlivých mlýnských přísad. Tabulka I obsahuje pro stručnost pouze údaje o konečném oxidickém složení obou vysušených suspenzí, stanoveném výpočtem z použitých návážek. Složení fluoridů je uvedeno v přepočtu na SiO₂, alkalické oxidy a F₂.

Tabulka I

Složení vysušených suspenzí, použitých pro přípravu smaltových povlaků

Složka	Koncentrace (hmot. %)	
	smalt KZ	smalt P 468
Al ₂ O ₃	8,68	2,30
B ₂ O ₃	16,05	9,82
BaO	—	0,32
CaO	3,63	1,33
K ₂ O	2,55	2,66
Li ₂ O	—	2,64
MnO	0,20	0,36
Na ₂ O	14,65	10,31
SiO ₂	51,63	66,01
Sb ₂ O ₃	—	0,22
TiO ₂	—	2,48
F ₂	2,48	0,33
NiO	0,99	0,36
CoO	0,14	0,97

Tepelné zpracování smaltových povlaků bylo prováděno při teplotě 840 °C (smalt KZ) nebo 810 °C (smalt P 468). Doba potřebná k vytvoření povlaku tak, aby získal obvyklé technicky požadované vlastnosti, byla 7 minut (včetně ohřevu z pokojové teploty na vypalovací teplotu). Kromě toho však byly sledovány i vzorky připravené při zkrácené (5 min) a prodloužené (9 min) době tepelného zpracování.

EXPERIMENTÁLNÍ METODIKA

Práce se skládala ze dvou částí, a to ze studia morfologických vlastností fázového rozhraní mezi ocelí a smaltovými povlaky a z analýzy smaltových povlaků v blízkosti fázového rozhraní. Kromě toho byla kvalitativně charakterizována přílnavost povlaků.

Pro studium morfologických vlastností muselo být fázové rozhraní zpřístupněno pozorování, což bylo provedeno úplným rozpuštěním základního kovového materiálu v roztoku jódu v methanolu metodou popsanou v [1] a obnažením vnitřního povrchu smaltového povlaku. Morfologické vlastnosti tohoto povrchu je možno pokládat za vlastnosti fázového rozhraní, pokud lze zanedbat případnou existenci dutin mezi povrchem ocele a smaltovým povlakem. Předpokladu o neexistenci takových dutin bylo nutno se přidržet, i když ho není možno ověřit, protože pomocí nedestruktivních metod není možno fázové rozhraní pozorovat a není známa metoda pro kvantitativní odstranění smaltu bez porušení kovové fáze.

Aby bylo rozpouštění kovové fáze usnadněno, byla část materiálu z rubové strany jednostranně smaltovaného vzorku odstraněna frézováním tak, že ve vzorku vznikla válcovitá prohlubeň o průměru 18 mm, hluboká cca 1,5 mm. Kovové dno této prohlubně mělo tedy tloušťku cca 0,5 mm, což stačilo k tomu, aby při frézování nedošlo k mechanické deformaci povlaku. Zbývající kovovou fází pak bylo možno během 5 až 8 hodin úplně odstranit uvedenou metodou [1], čímž vzniklo v kovovém vzorku okénko, překryté pouze smaltovým povlakem. Úlomky takto separovaného povlaku pak byly použity k pozorování řádkovacím elektronovým mikroskopem. Sledovaná strana povlaku byla ve vakuu pokryta velmi tenkou vrstvou uhlíku a pak zlata za rotace. Tato vrstva dokonale kopíruje tvar povrchu a přitom zaručuje dostatečnou elektrickou vodivost povrchu vzorku. Studium řádkovacím elektronovým mikroskopem bylo prováděno zčásti na přístroji PHILIPS PSEM 500 v Ústavu anorganické chemie v Ústí nad Labem, zčásti na přístroji JEOL JSM-25 S II.

Metoda použitá pro separaci povlaků byla původně vyvinuta pro kvantitativní snímání oxidických vrstev, vznikajících při vysokoteplotní oxidaci železa a ocelí. Oxidy železa nejsou při separaci nijak porušovány, a tím spíše to lze předpokládat o smaltových povlácích. Ověřeno to bylo u smaltu KZ. Separovaný povlak o ploše 2 cm² byl vystaven leptacímu roztoku na dobu 30 hodin. Úbytek jeho hmotnosti byl analytickými vahami neměřitelný.

Úlomky separovaného smaltového povlaku byly použity i pro kvalitativní rentgenografickou fázovou analýzu. Ta byla provedena pomocí přístroje MIKROMETA 1 semifokusační odrazovou metodou při použití záření CrK_α.

Příprava příčných výbrusů pro mikroanalýzu spočívala v zalisování skupiny vzorků do válečku z polymethylmethakrylátu tak, že rovina vzorků byla rovnoběžná s osou válečku. Pak byl váleček rozříznut diamantovou pilou kolmo k ose, a tedy kolmo k povrchu vzorků. Řezná plocha pak byla zpracována jako metalografický výbrus leštěný diamantovou pastou a vakuově pouhlikována. Na elektronovém mikroanalyzátoru EMX-SM (APPLIED RESEARCH LABORATORIES) pak byla prováděna liniová analýza ve směru kolmém k fázovému rozhraní a ve vybraných místech i plošná analýza, tj. zobrazení části povrchu výbrusu pomocí charakteristického rentgenového záření vybraných prvků a kromě toho i pomocí absorbovaných elektronů.

Při liniové analýze je pro získání kvantitativních výsledků důležitá kalibrace stupnice koncentrací jednotlivých prvků a stanovení signálu odpovídajícího nulové koncentraci (tj. pozadí). Stupnice koncentrací jednotlivých prvků byly kalibrovány

pomocí těchto standardů: pro Fe a Si byl použit minerál kaersutit, pro Ni a Co čisté kovy, vesměs bez korekcí ZAF. Stanovení nulových hodnot koncentrace se provádělo v látkách s nulovým obsahem daného prvku, a to vždy zvlášť v kovové fázi o středním atomovém čísle blízkém k železu, a kromě toho ve sklovité fázi o středním atomovém čísle blízkém studovaným sklům. Na získaných grafech jsou nulové hodnoty koncentrací v kovu a ve skle většinou vzájemně posunuty.

Liniová analýza byla prováděna ve směru kolmém k fázovému rozhraní a při každém měření bylo nutno jednoznačně určit polohu fázového rozhraní v získaném záznamu. Stanovení této polohy se opíralo o současnou registraci proudu absorbovaných elektronů. Ve skle se elektrony absorbují podstatně víc než v kovu. Proto při přechodu primárního svazku elektronů přes fázové rozhraní se zaregistruje výrazná změna hodnoty proudu absorbovaných elektronů, která tedy označuje polohu fázového rozhraní na záznamu. Jednoznačnost určení polohy fázového rozhraní je ovšem ovlivněna tím, že fázové rozhraní není rovinné (ukazují to dále uvedené výsledky studia separovaných povlaků řádkovacím elektronovým mikroskopem).

Kvalitativní posouzení přilnavosti povlaků umožňovala ohybová zkouška, která se prováděla na vzorcích o rozměrech 25×200 mm. Vzorek byl ohýbán kolem válce o průměru 35 mm tak, že vrcholový úhel na ohnutém vzorku byl 146° . Hodnocen byl vzhled deformované oblasti na konvexní straně vzorku. Pro posouzení přilnavosti povlaku byla zvolena tato empirická stupnice:

Stupeň 1 - porušení uvnitř smaltu, kovový povrch není obnažen.

Stupeň 2 - místní (nitkovité) prosvítání kovového povrchu, převládá šedá barva typická pro vnitřní oblast povlaku v blízkosti fázového rozhraní.

Stupeň 3 - v oblasti ohybu přibližně z poloviny prosvítá kovový povrch.

Stupeň 4 - souvislé odloupení povlaku, ale v malé šířce, u okrajů zbytky šedé vrstvy.

Stupeň 5 - kov obnažen ve velké šířce, zbytky šedé vrstvy nejsou ani při okrajích.

EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

1. Morfologické vlastnosti fázového rozhraní

Na obr. 1—4 jsou snímky vnitřní strany separovaných smaltových povlaků, získané řádkovacím elektronovým mikroskopem. Na obr. 1 a 2 jde o smalt KZ, na obr. 3 a 4 o smalt P 468. Kromě toho je na obr. 5 znázorněna hrana lomové plochy a vnitřní strany smaltového povlaku P 468. Pro srovnání uvádíme též snímky povrchu ocelového základního materiálu po provedení popsaných předběžných povrchových úprav. Na obr. 6 je to mořený povrch, na obr. 7 povrch otryskaný korundem.

Podle obr. 1 (smalt KZ na mořeném povrchu) je vidět, že při tepelném zpracování povlaku vznikne velmi nerovné fázové rozhraní. Je poměrně rovnoměrně pokryto útvary o rozměrech několika μm , jejichž tvar vyplývá z obrázku. Otryskání povrchu před nanášením smaltu způsobuje menší pravidelnost v rozložení těchto útvarů, celkově je však charakter fázového rozhraní zachován (obr. 2). Vnitřní strana smaltového povlaku P 468 je poněkud méně členitá a tavenina napadá přednostně hranice zrn ocelového materiálu. Obr. 3 se týká povrchu povlaku P 468 tepelně zpracovaného pouze 5 minut a ukazuje, že typické morfologické znaky fázového rozhraní se objevují i po zkrácené době tepelného zpracování povlaku. Charakter fázového rozhraní ovlivněného otryskáním povrchu ocele je vidět na obr. 4. Jde opět o smalt P 468, v tomto případě však byla doba tepelného zpracování prodloužena na 9 minut. Vše-

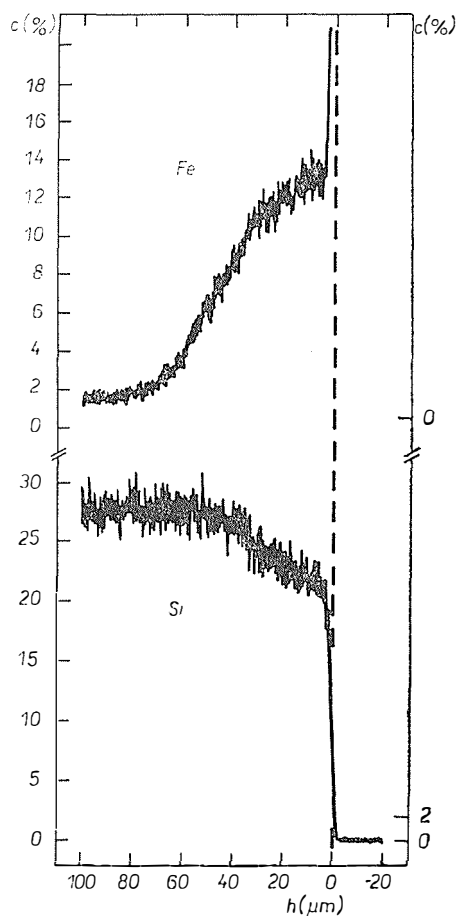
obecně se ukazuje, že morfologické vlastnosti fázového rozhraní jsou téměř nezávislé na době tepelného zpracování v mezích 5 až 9 minut.

Pro oba smaltové povlaky je typická přítomnost velkého množství bublin různých velikostí, které vznikají vlivem intenzivního vývinu plynů ve sklovině při tepelném zpracování povlaku. Jedna z těchto bublin o značných rozměrech je patrna na snímku hrany lomové plochy a vnitřní strany povlaku na obr. 5. Ojedinelé trhliny v povlaku v blízkosti fázového rozhraní mohly vzniknout vlivem značného namáhání při lomu povlaku a zřejmě nejsou typické pro neporušený povlak.

Při tepelném zpracování povlaku nepochybně dochází k zásadním změnám morfologických vlastností fázového rozhraní. Pro srovnání s uvedenými snímky, které se týkají tepelně zpracovaných povlaků, jsou na obr. 6 a 7 snímky mořeného a otryskaného povrchu ocele před nanášením povlaku.

2. Výsledky liniové mikroanalýzy

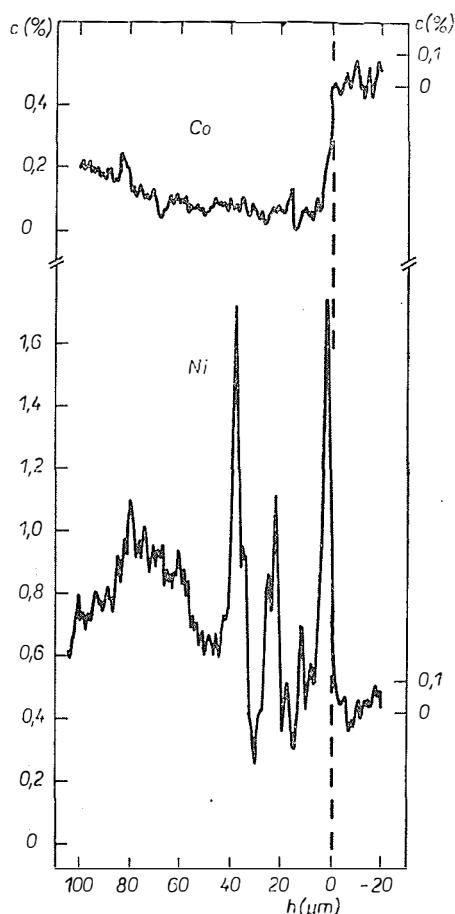
Typické výsledky ukazují obr. 8 až 12. Charakteristické je především značné obohacení smaltu železem v blízkosti fázového rozhraní (obr. 8). Průběh koncentrace železa v závislosti na vzdálenosti od fázového rozhraní však neodpovídá pouze di-



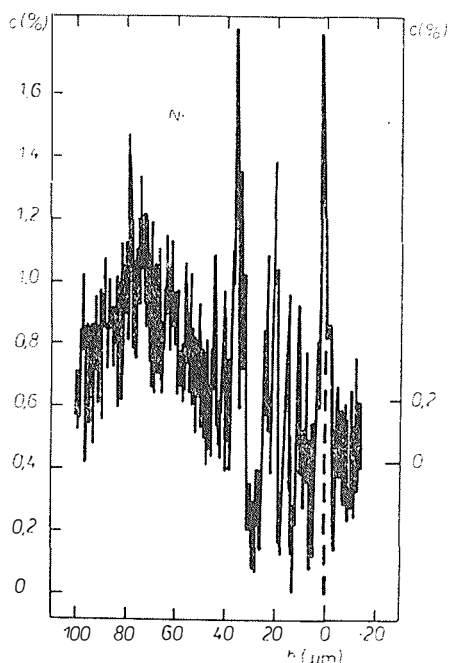
Obr. 8. Závislost koncentrace železa a křemíku na vzdálenosti od fázového rozhraní mezi ocelí a smaltem KZ. Povrch ocele předem mořen. Tepelně zpracováno 7 min. Tlustá čárkovaná přímka označuje polohu fázového rozhraní. Časová konstanta zapisovače 0,5 s. Koncentrace c je vyjádřena v hmot. %. h — vzdálenost od fázového rozhraní ($h < 0$ v oceli, $h > 0$ ve smaltu). Orientace horizontální stupnice je dána směrem pohybu stopy elektronového svazku (z kovu do smaltu) a zapisovačem.

fúzi železa z jedné fáze do druhé, ale je zřejmě důsledkem rozpuštění tenké povrchové vrstvy ocele v tavenině smaltu a současně probíhající difúze. Průběh koncentrace křemíku odpovídá snížení obsahu křemíku ve smaltu v místech, kde došlo k obohacení železem, takže součet koncentrací železa a křemíku je v každém místě přibližně konstantní.

Průběh koncentrace kobaltu a niklu ve smaltovém povlaku na témž vzorku (smalt KZ, mořený povrch) je patrný na obr. 9. V oblasti, jejíž tloušťka je blízká tloušťce vrstvy smaltu obohacené železem, je koncentrace kobaltu i niklu nižší než jejich průměrná koncentrace v povlaku. Přitom však v této oblasti existuje několik velmi výrazných maxim koncentrace niklu, z nichž jedno leží v těsné blízkosti fázového rozhraní. Podle obr. 9 je ve stejné oblasti koncentrace kobaltu velmi nízká bez lokálních maxim, tento jev se však podél fázového rozhraní nevyskytuje zcela systema-



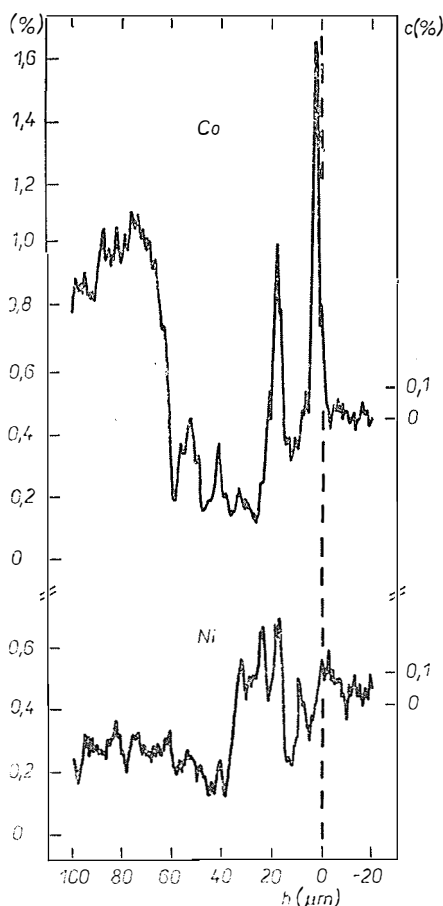
Obr. 9. Závislost koncentrace kobaltu a niklu na vzdálenosti od fázového rozhraní mezi ocelí a smaltem. Týž vzorek jako na obr. 8. Časová konstanta zapisovače 5 s.



Obr. 10. Záznam průběhu koncentrace niklu v těsné blízkosti místa analyzovaného na obr. 9. Časová konstanta zapisovače 0,5 s.

tický. Lze najít místa, kde i koncentrace kobaltu má lokální maximum těsně u fázového rozhraní, zatím co maximum koncentrace niklu je tam méně výrazné. Obr. 10 ilustruje jeden z metodických problémů, které souvisejí s liniovou analýzou. Záznam znázorněný na obr. 8 byl registrován s časovou konstantou 0,5 s, která v daném oboru hodnot poměru signálu k šumu plně vyhovuje. Při nízké koncentraci měřeného prvku a při téže časové konstantě však méně výrazná lokální maxima mohou být jen obtížně odlišitelná od šumu, což právě ukazuje obr. 10. Zde byla liniová analýza provedena v těsné blízkosti místa analyzovaného na obr. 9, kde však byla použita časová konstanta 5 s. Tato hodnota pak byla použita při všech liniových analýzách při stanovení kobaltu a niklu.

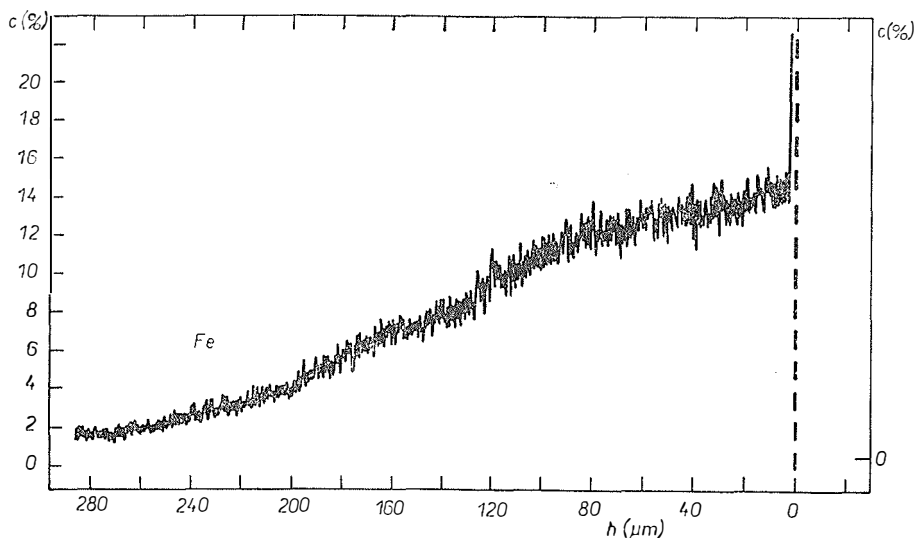
Na obrázku 11 jsou typické průběhy koncentrace kobaltu a niklu v povlaku P 468. Charakter záznamů je podobný jako v předchozím případě, ovšem poměr koncentrací Co a Ni je opačný. I zde existuje v blízkosti fázového rozhraní několik lokálních maxim koncentrací kobaltu a niklu, z nichž jedno (obvykle nejvýraznější)



Obr. 11. Závislost koncentrace kobaltu a niklu na vzdálenosti od fázového rozhraní mezi ocelí a smalttem P 468. Povrch ocele předem otryskán. Tepelně zpracováno 7 min. Časová konstanta zapisovače 5 s.

je vždy těsně u fázového rozhraní. Také zde jsou v různých místech vzorku maxima koncentrací kobaltu a niklu různě intenzivní, převládá ovšem kobalt.

Obr.12 ukazuje průběh koncentrace železa ve smaltu v závislosti na vzdálenosti od fázového rozhraní při prodloužené době tepelného zpracování smaltu (9 min). Je vidět, že železo proniklo téměř celou tloušťkou povlaku, tj. do hloubky přibližně 280 μm , přičemž tloušťka povlaku je cca 300 μm .



Obr. 12. Závislost koncentrace železa na vzdálenosti od fázového rozhraní ocele a smaltu P 468. Povrch ocele předem mořen. Tepelně zpracováno 9 min. Časová konstanta zapisovače 0,5 s.

Nehomogenita smaltových povlaků ovlivňuje reprodukovatelnost liniové analýzy v různých místech téhož vzorku. Až na nevýznamné podrobnosti se však ve všech případech systematicky zachovává jednak charakter závislosti koncentrace železa na vzdálenosti od fázového rozhraní, jednak existence lokálních maxim koncentrace Ni nebo Co, popř. obou současně. Orientačně bylo provedeno měření koncentrace několika dalších prvků (Al, Ca, K, Na), avšak v blízkosti fázového rozhraní se u nich nezjistily zřetelnější odchylky od objemového složení smaltu.

3. Výsledky plošné mikroanalýzy

Tato analýza byla prováděna vždy v témž místě vzorku (příčného výbrusu) pomocí charakteristického rentgenového záření Fe, Si, Co a Ni a též pomocí absorbovaných elektronů. Byla snímkována vždy ploška, obsahující úzkou oblast kovové fáze a poměrně širokou oblast povlaku do vzdálenosti cca 50 μm od fázového rozhraní. Základním vodítkem při posuzování charakteru analyzovaných útvarů byly snímky v absorbovaných elektronech. Intenzita zčernání je přímo závislá na středním atomovém čísle materiálu v analyzovaném místě, což dává v tomto případě i nepřímou informaci o kovovém či nekovovém charakteru sledovaných objektů. U snímků v charakteristickém záření jednotlivých prvků platí, že čím větší je koncentrace daného prvku, tím větší hustota světlých bodů se pozoruje v příslušném místě snímku.

Snímky získané při plošné analýze vzorků mořené ocele se smaltem KZ jsou na obr. 13. Řez ocelí je vždy v dolní části snímku. Na snímku získaném pomocí absorbovaných elektronů je vidět, že fázové rozhraní je ve skle lemováno řetězcem kovových inkluzí o rozměrech řádu jednotek μm . Tyto inkluze obsahují železo a nikl, prakticky neobsahují křemík a v daném případě ani kobalt. Ze snímku v charakteristickém záření kobaltu je zřejmé, že pozadí v místech s kovovou fází je mnohem vyšší než v oblasti sklovité fáze. Nikl je soustředěn nejen v kovových inkluzích v blízkosti fázového rozhraní, ale i v dalších částicích nepravidelně rozmístěných v objemu skla do vzdálenosti několika desítek μm od fázového rozhraní. Tyto částice však neobsahují ve větší míře železo a podle snímku v absorbovaných elektronech většinou nemají kovový charakter. Dá se předpokládat, že inkluze v těsné blízkosti fázového rozhraní jsou tvořeny slitinou na bázi Fe-Ni , zatím co ve větší vzdálenosti od fázového rozhraní jde o nezreagovaný NiO nebo spíš o silikát bohatý niklem. Kvalitativně je výskyt obou typů inkluzí v souhlasu s obr. 9, kde výrazné maximum koncentrace niklu těsně u fázového rozhraní odpovídá kovové inkluzi, ostatní maxima nekovovým částicím bohatým na nikl.

Kulovitá dutina, která je zřetelně vidět na snímku v absorbovaných elektronech, se na ostatních snímcích projevuje nepatrně a neovlivňuje plošnou analýzu v této oblasti povlaku.

Obr. 14 ukazuje výsledky plošné analýzy vzorku otryskané ocele s týmž smaltovým povlakem. Z tohoto obrázku lze odvodit podobné závěry jako z předcházejícího, ovšem fázové rozhraní je makroskopicky značně nerovné. Část kovových inkluzí v blízkosti fázového rozhraní je obohacena i kobaltem, i když obohacení niklem i zde převládá. Lépe než na předcházejících snímcích je zde vidět pokles koncentrace železa ve smaltu se vzdáleností od fázového rozhraní. Lokální obohacení o křemík v několika místech ve značné vzdálenosti od fázového rozhraní zřejmě odpovídá krystalům SiO_2 , které se při tepelném zpracování povlaku nerozpustily ve sklovině. Takové krystaly jsou mnohem zřetelněji vidět na obr. 15 (otryskaný povrch, smalt P 468). Kromě toho však z obr. 15 vyplývá i existence jiných rozměrných (několik desítek μm) krystalů o nízkém středním atomovém čísle, prakticky neobsahujících železo ani křemík. Nejspíš jde o nezreagovaný Al_2O_3 . Kromě již dříve popsaných charakteristických vlastností okolí fázového rozhraní vyplývá z obr. 15 především to, že kovové inkluze v blízkosti fázového rozhraní obsahují hlavně železo a kobalt a jen místy jsou obohaceny niklem.

Krystaly SiO_2 a ojediněle i Al_2O_3 bylo možno dobře indikovat i při liniové analýze, kde v mnoha místech se vyskytovaly oblasti s anomálně vysokou koncentrací Si nebo Al (tento prvek byl ovšem měřen jen orientačně ve velmi omezeném počtu případech) a s prakticky nulovou koncentrací Fe a ostatních kovových prvků. Pro jednoduchost však byly pro obr. 8–12 vybrány výsledky liniové analýzy v takových místech, kde se tyto nezreagované částice nevyskytovaly.

4. Výsledky kvalitativní rentgenografické fázové analýzy

Separované smaltové povlaky byly studovány semifokusační odrazovou metodou zvlášť z každé strany povlaku.

Snímky získané z vnější strany povlaku obsahují řídké bodové reflexe tvořící málo zřetelné difrakční linie, které lze přiřadit α -křemeni a které svědčí o přítomnosti malých množství krystallů tohoto materiálu o rozměrech kolem $10 \mu\text{m}$ a větších. Výraznější jsou u smaltu P 468, zatím co u smaltu KZ se dají stěží identifikovat. Jiné

předpokládané fáze (Al_2O_3) nebyly nalezeny. Jejich koncentrace v povlaku je zřejmě příliš nízká.

Výsledky získané na vnitřní straně povlaků svědčí o ještě menším množství krystalického křemene, avšak ukazují jednoznačně přítomnost kovových fází. U smaltu KZ je to γ -Fe, u smaltu P 468 α -Fe. Navíc byl zjištěn krystalický wüstit (FeO), avšak pouze u smaltu P 468. Částice kovových fází zjištěné rentgenograficky jsou zcela obklopeny sklem, protože roztok použitý pro separaci povlaků rozpustí veškerý kovový materiál, který je pro tento roztok přístupný. Naproti tomu wüstit může být přítomen jako mezivrstva mezi ocelí a smaltovým povlakem (veškeré kysličníky železa jsou v použitém roztoku zcela nerozpustné).

5. Výsledek hodnocení přilnavosti povlaků

Tabulka II udává pro stručnost pouze výsledky hodnocení povlaků tepelně zpracovaných po dobu 7 minut. Tytéž povlaky tepelně zpracované odlišnou dobu (5 nebo 9 minut) dávají až na nepatrné odchylky stejné výsledky.

Tabulka II

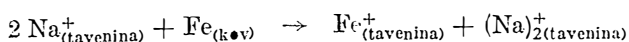
Stupeň přilnavosti povlaků, zjištěný ohybovou zkouškou

Typ smaltu	Předběžná úprava povrchu	Stupeň přilnavosti
KZ	moření	3—4
KZ	otryskání	1
P 468	moření	4
P 468	otryskání	2

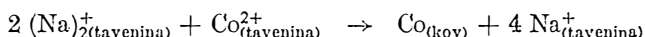
ROZBOR VÝSLEDKŮ

Z výsledků hodnocení přilnavosti povlaků vyplývá, že podmínkou dobré přilnavosti smaltu je vhodná předběžná úprava povrchu, která musí vytvořit dostatečně velké nerovnosti o vhodném tvaru, zaručující dobré mechanické zakotvení povlaku. Z tohoto hlediska je zvláště výhodné otryskání. Kromě toho však ovlivňují přilnavost velmi podstatně i mikronerovnosti, které buď pokrývají rovnoměrně celou stykovou plochu mezi smaltem a ocelí (obr. 1—2), nebo jsou soustředěny přednostně v místech hranic zrn ocelového materiálu (obr. 3—4). Na základě literatury je možno předpokládat, že vznik těchto mikronerovností při tepelném zpracování povlaku souvisí s přítomností přidržných oxidů. Práce uveřejněné v posledních letech celkem souhlasně vysvětlují vznik těchto nerovností na základě představ, jejichž princip publikoval Dietzel již ve třicátých letech. Jde o lokální naleptání povrchu ocele při elektrochemickém ději na rozhraní ocele a taveniny. Jsou-li v materiálu smaltu přítomny oxidy CoO nebo NiO , dojde na povrchu ocele ke vzniku částic kovového kobaltu nebo niklu. Tyto částice vytvoří spolu s ocelí, se kterou jsou v kontaktu, lokální články, a protože jde o kovy elektropozitivnější než ocel, vede elektrochemická reakce k intenzivnímu lokálnímu rozpouštění ocelového materiálu. Jednotlivé práce se však neshodují ve vysvětlení, jak dojde ke vzniku částic kovového kobaltu nebo niklu na fázovém rozhraní. Podle [2] se např. CoO redukuje na kovový kobalt při současně oxidaci wüstitu na magnetit. Další autoři [3] pokládají za rozhodující vliv „subiontů“

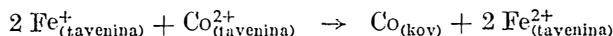
sodíku $(\text{Na})_2^+$ nebo draslíku $(\text{K})_2^+$ o nichž předpokládají, že vznikají při rozpouštění železa v tavenině podle rovnice



Jako výsledek této reakce tedy tavenina obsahuje jednak jednomocné ionty železa, jednak „subionty“ sodíku (případně draslíku, za jehož přítomnosti probíhá obdobná reakce). Takto vzniklé „subionty“ vstupují za přítomnosti např. CoO , rozpuštěného v tavenině, do reakce:



Stejní autoři však v jiné práci uvádějí možnost jiné reakce [4]:



Redukce CoO rozpuštěného v tavenině resp. redukce iontů Co^{2+} se vysvětluje také působením plynného vodíku, který vzniká při tepelném zpracování povlaku [5].

Rozvinutí původních představ Dietzela je obsaženo v práci [6]. V podstatě jde o redukci Co^{2+} kovovým železem, která probíhá na povrchu ocele v kontaktu s taveninou, popř. o redukci wüstitem, který vzniká oxidací ocelového povrchu v počátečním stadiu tepelného zpracování povlaku.

Přes vysvětlení vzniku částic kovového kobaltu nebo niklu, podané v uvedených pracích, zůstává nedořešena otázka, proč kovové inkluze ve smaltu v blízkosti fázového rozhraní jsou ve skutečnosti složeny ze slitin. Je pravděpodobné, že zmíněné představy o vyredukování čistého kobaltu nebo niklu je třeba pozměnit v tom smyslu, že ve skutečnosti vzniká slitina $\text{Fe}-\text{Co}$ nebo $\text{Fe}-\text{Ni}$ od samého začátku tohoto procesu, takže lokální článek je tvořen dvojicí ocel—příslušná slitina. Příčiny vzniku částic uvedených slitin však dosud nejsou jednoznačně objasněny.

Výsledky hodnocení přilnavosti povlaků ukazují, že při stejné předběžné úpravě povrchu ocele je přilnavost povlaku P 468 porěkad horší než povlaku KZ. Je to pochopitelné, protože jak již bylo řečeno, složení povlaku P 468 je určitým kompromisem a smalt je formulován tak, aby jednvrstvý povlak měl současně uspokojivou chemickou odolnost i přilnavost.

ZÁVĚR

Cílem této práce zatím bylo shrnout empirické údaje o fázovém rozhraní mezi nízkouhlíkovou ocelí a dvěma typy smaltových povlaků. Šlo o smalty používané v technické praxi, jejichž složení je značně komplikované. Oba smalty obsahují nikl i kobalt, ovšem v různých koncentracích. Proto zatím není možno vliv těchto prvků, popř. i dalších faktorů, od sebe oddělit. Dosavadní výsledky je možno shrnout do 3 bodů:

- a) Při tepelném zpracování smaltu probíhá intenzivní lokální naleptání povrchu ocele taveninou. Lze předpokládat, že podstatou tohoto jevu jsou elektrochemické reakce probíhající na fázovém rozhraní mezi ocelí a taveninou. Smalt, připravený ze suspenze s vyšší koncentrací NiO a nižší CoO , vytváří poměrně rovnoměrně v celé ploše fázového rozhraní drobné výběžky, které značně přispívají k dobrému zakotvení povlaku na povrchu ocele. U smaltu, připraveného ze suspenze s vyšší koncentrací CoO , jsou tyto nerovnosti méně výrazné, **zato** však jsou silně naleptány hranice zrn ocele.

- b) Tepelné zpracování smaltu v kontaktu s nízkouhlíkovou ocelí vede ke značnému obohacení smaltu železem do poměrně značné vzdálenosti od fázového rozhraní.
- c) Při tepelném zpracování povlaku se vytváří uvnitř smaltu v těsné blízkosti fázového rozhraní systém kovových inkluzí. Jsou to částice slitin, jejichž hlavními složkami jsou železo a nikl nebo železo a kobalt.

Bezprostřední vztah k přilnavosti povlaku má bod a). U bodů b) a c) není existence takového vztahu jednoznačně potvrzena, avšak podle představ o elektrochemických dějích, probíhajících na styku ocele a taveniny, je možno předpokládat, že vznik kovových inkluzí a nerovností fázového rozhraní vytvořených lokálním naleptáním povrchu ocele spolu úzce souvisí.

Autoři děkují Ing. K. Turecké za pečlivé provedení rentgenografických měření.

Literatura

- [1] Voleník K., Seberín M., Círák J.: Izv. AN LatvSSR, serija chim., 294 (1977).
- [2] Ghodsi M., Deric R., Prossnitz J. P.: Mitt. Vereins deutscher Emailfachl. 26, 167 (1978).
- [3] Alejnikov F. K., Azovkina M. G.: Trudy AN LitovSSR, serija B, vyp. 6 (97), 29 (1976).
- [4] Alejnikov F. K., Azovkina M. G., Podkletnov E. N.: Trudy AN Litov SSR, serija B, vyp. 1 (98), 39 (1977).
- [5] Gladuš V. M., Markina L. V., Bukelič S. B.: Voprosy chimii i chim. technologii (Charkov), vyp. 44, 90 (1976).
- [6] Dietzel A.: Mitt. Vereins deutscher Emailfachl. 27, 6 (1979).

SOME PROPERTIES OF THE INTERFACE BETWEEN STEEL AND ENAMEL COATINGS

Blahoslav Kolman*, František Štorek*, Václav Bouše**, Jiří Grunt**, Jaroslav Pitter**, Karel Voleník**

*Iron and Steel Research Institute, Dobruška

**State Research Institute for the Protection of Materials „G. V. Akimov“, Praha

The properties of the interface between low-carbon steel and two types of vitreous enamel coatings were studied using scanning electron microscopy, electron probe microanalysis and qualitative X-ray phase analysis. A bending test was used for checking the adherence of the coatings. The preliminary surface treatment of steel consisted in pickling or in blasting by corundum particles. The results of scanning electron microscopy show the typical morphological features of the interface. The results of electron probe microanalysis of the coating region near the interface give evidence of strong enrichment in iron. In addition, the existence of local concentration maxima of nickel and cobalt was revealed by this method. A system of metallic inclusions composed of Fe—Ni and/or Fe—Co base alloys can be observed in the coatings in the vicinity of the interface. The results of X-ray phase analysis confirm the presence of metallic particles in the coatings. The adherence of the coatings depends on the preliminary steel surface treatment, i. e. on the surface roughness produced by this treatment. Moreover, the adherence is strongly affected by microscopic surface roughness developed during the thermal treatment of the coating. The results are in agreement with the electrochemical hypothesis according to which the microscopic roughness of the interface is formed in consequence of electrochemical reactions on steel surface in contact with the enamel melt.

Fig. 1. Scanning electron micrograph of the internal surface of enamel coating KZ. Steel surface pickled before coating deposition. Coating thermally treated for 7 min.

Fig. 2. Scanning electron micrograph of the internal surface of enamel coating KZ. Steel surface blasted by corundum before coating deposition. Coating thermally treated for 7 min.

- Fig. 3. Scanning electron micrograph of the internal surface of enamel coating P 468. Steel surface pickled before coating deposition. Coating thermally treated for 5 min.
- Fig. 4. Scanning electron micrograph of the internal surface of enamel coating P 468. Steel surface blasted by corundum before coating deposition. Coating thermally treated for 9 min.
- Fig. 5. Scanning electron micrograph of the edge of fracture plane and internal surface of enamel coating P 468. Steel surface pickled before coating deposition. Coating thermally treated for 7 min.
- Fig. 6. Scanning electron micrograph of steel surface pickled in HCl (15 %) at 20 °C.
- Fig. 7. Scanning electron micrograph of steel surface blasted by corundum particles.
- Fig. 8. Concentration of iron and silicon versus distance from the interface between steel and enamel coating KZ. Steel surface pickled before coating deposition. Coating thermally treated for 7 min. Heavy dashed line denotes the position of the interface. Time constant of the plotter 0,5 s.
c (wt - %) — concentration, h — distance from the interface (h < 0 in steel, h > 0 in the coating).
- Fig. 9. Concentration of cobalt and nickel versus distance from the interface between steel and enamel coating. The same sample as in Fig. 8. Time constant of the plotter 5 s.
- Fig. 10. Concentration of nickel versus distance from the interface. Result of linear analysis carried out in close vicinity of the region analyzed in Fig. 9. Time constant of the plotter 0,5 s.
- Fig. 11. Concentration of cobalt and nickel versus distance from the interface between steel and enamel coating P 468. Steel surface blasted by corundum before coating deposition. Coating thermally treated for 7 min. Time constant of the plotter 5 s.
- Fig. 12. Concentration of iron versus distance from the interface between steel and enamel coating P 468. Steel surface pickled before coating deposition. Coating thermally treated for 9 min. Time constant of the plotter 0,5 s.
- Fig. 13. Results of concentration mapping of a cross section of steel sample with enamel coating KZ. Steel surface pickled before coating deposition. Coating thermally treated for 7 min.
AE — micrograph imaged by absorbed electrons.
- Fig. 14. Results of concentration mapping of a cross section of steel sample with enamel coating KZ. Steel surface blasted by corundum before coating deposition. Coating thermally treated for 7 min.
- Fig. 15. Results of concentration mapping of a cross section of steel sample with enamel coating P 468. Steel surface blasted by corundum before coating deposition. Coating thermally treated for 7 min.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА РАЗДЕЛА ФАЗ МЕЖДУ СТАЛЬЮ И СТЕКЛОВИДНЫМИ ЭМАЛЕВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Благослав Колман*, Франтишек Шторек*, Вацлав Боуше**, Иржи Грунт**, Ярослав Пинтер**, Карел Воленек**

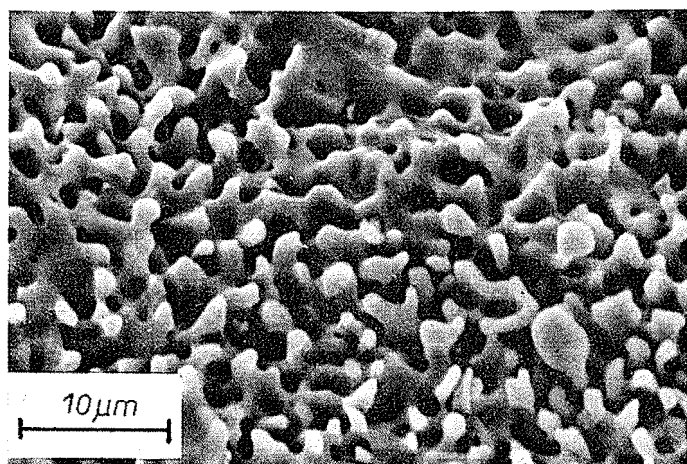
*Научно-исследовательский институт стали, Добра

**Государственный исследовательский институт защиты материалов им. Г. В. Ангелова, Прага

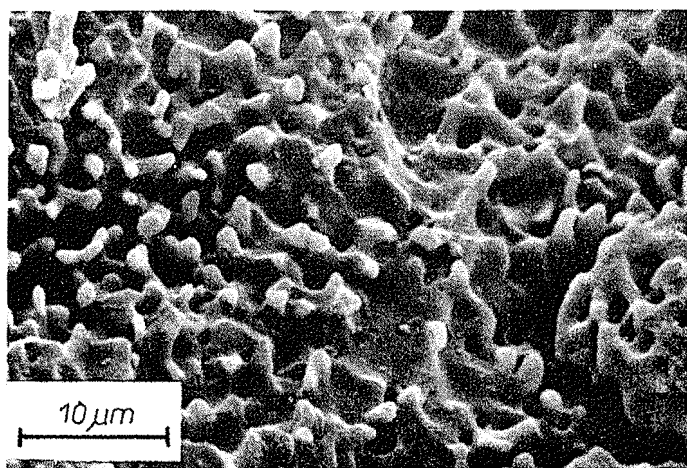
Методами изучения раздела фаз между малоуглеродистой сталью и двумя типами эмалевых покрытий служили сканирующая электронная микроскопия, локальный анализ при помощи электронного микроскопа и качественный рентгенографический фазовый анализ. Для оценки прочности сцепления покрытий со сталью применяли испытание на изгиб. Предварительная обработка поверхности стали заключалась в травлении или в дробеструйной обработке корундом. При помощи сканирующей электронной микроскопии установлены характеристические морфологические черты раздела фаз. Результаты локального анализа показали сильное обогащение эмали железом вблизи раздела фаз. Кроме того обнаружены в этой области локальные максимумы концентрации никеля и кобальта. Непосредственно у раздела фаз присутствуют в эмали металлические включения состоящие из сплавов на основе Fe-Ni или Fe-Co.

О металлических частицах в эмали можно судить также по результатам рентгенографического фазового анализа. Испытания на изгиб показали, что адгезия покрытий обусловлена предварительной поверхностной обработкой стали и зависит от шероховатости поверхности, созданной вследствие этой обработки. На адгезию кроме того сильно влияет микроскопическая шероховатость раздела фаз, которая возникает в результате термообработки покрытия. В соответствии с существующими представлениями можно предполагать, что эта микроскопическая шероховатость является следствием локальных электрохимических реакций, протекающих на поверхности стали в контакте с расплавом эмали.

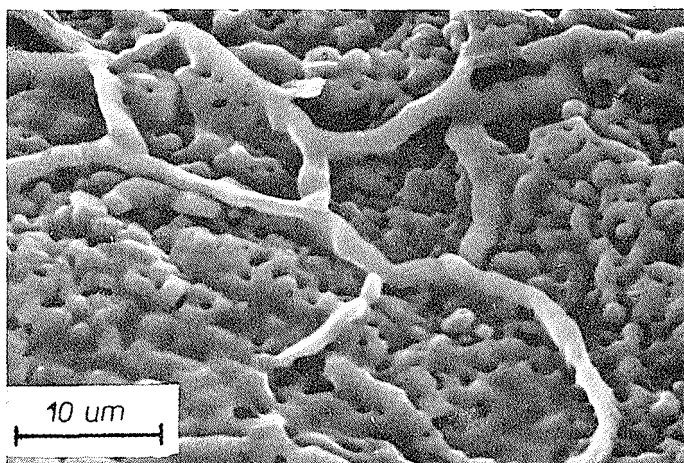
- Рис. 1. Микрофотография внутренней поверхности эмалевого покрытия KZ, нанесенного на протравленную поверхность стали. Термообработка 7 мин.
- Рис. 2. Микрофотография внутренней поверхности эмалевого покрытия KZ, нанесенного на поверхность стали после дробеструйной обработки корундом. Термообработка 7 мин.
- Рис. 3. Микрофотография внутренней поверхности эмалевого покрытия P 468, нанесенного на протравленную поверхность стали. Термообработка 5 мин.
- Рис. 4. Микрофотография внутренней поверхности эмалевого покрытия P 468, нанесенного на поверхность стали после дробеструйной обработки корундом. Термообработка 9 мин.
- Рис. 5. Микрофотография ребра плоскости излома и внутренней поверхности эмалевого покрытия P 468, нанесенного на протравленную поверхность стали. Термообработка 7 мин.
- Рис. 6. Микрофотография поверхности стали после травления в HCl (15%) при 20 °C.
- Рис. 7. Микрофотография поверхности стали после дробеструйной обработки корундом.
- Рис. 8. Зависимость концентрации железа и кремния от расстояния от раздела фаз между сталью и эмалевым покрытием KZ, нанесенным на протравленную поверхность стали. Термообработка 7 мин. Штрихованная прямая линия обозначает положение раздела фаз. Постоянная времени самописца 0,5 сек. c (%) — массовая доля элемента, h — расстояние от раздела фаз ($h = 0$ в стали, $h = 0$ в покрытии).
- Рис. 9. Зависимость концентрации кобальта и никеля от расстояния от раздела фаз в том же образце. Постоянная времени самописца 5 сек.
- Рис. 10. Зависимость концентрации никеля от расстояния от раздела фаз, определенная вблизи места, измеренного на рис. 9. Постоянная времени самописца 0,5 сек.
- Рис. 11. Зависимость концентрации кобальта и никеля от расстояния от раздела фаз между сталью и покрытием P 468, нанесенным на поверхность стали после дробеструйной обработки корундом. Термообработка 7 мин. Постоянная времени самописца 5 сек.
- Рис. 12. Зависимость концентрации железа от расстояния от раздела фаз между сталью и эмалевым покрытием P 468, нанесенным на протравленную поверхность стали. Термообработка 9 мин. Постоянная времени самописца 0,5 сек.
- Рис. 13. Результаты плоскостного анализа поперечного сечения образца с эмалевым покрытием KZ, нанесенным на протравленную поверхность стали. Термообработка 7 мин. AE — микрофотография в поглощенных электронах.
- Рис. 14. Результаты плоскостного анализа поперечного сечения образца с эмалевым покрытием KZ, нанесенным на поверхность стали после дробеструйной обработки корундом. Термообработка 7 мин.
- Рис. 15. Результаты плоскостного анализа поперечного сечения образца с эмалевым покрытием P 468, нанесенным на поверхность стали после дробеструйной обработки корундом. Термообработка 7 мин.



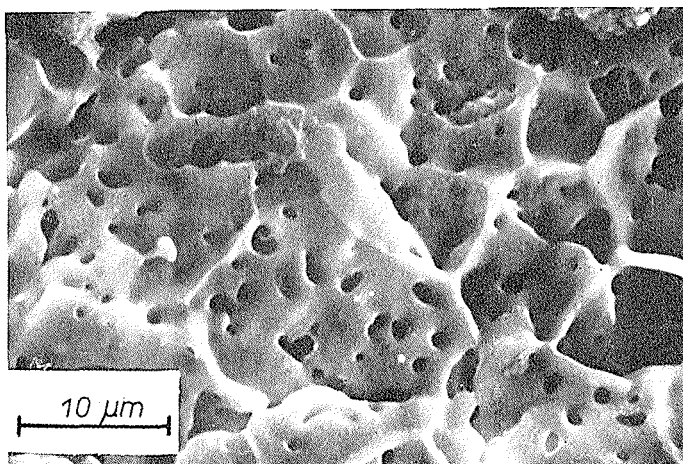
Obr. 1. Snímek vnitřní strany povlaku KZ, pořízený řádkovacím elektronovým mikroskopem. Povrch ocele předem mořen. Tepelně zpracováno 7 min.



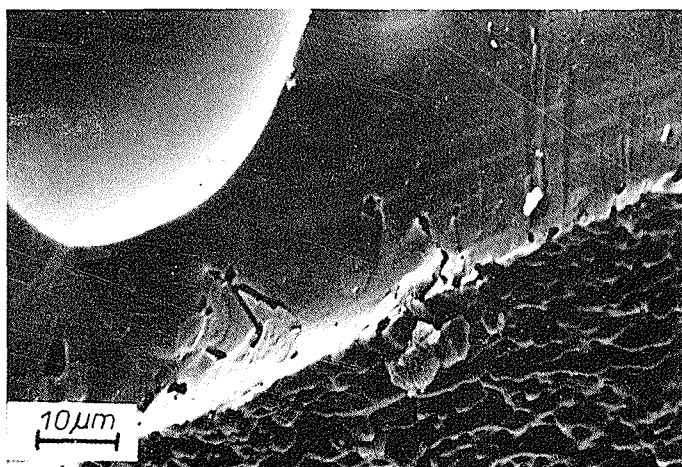
Obr. 2. Snímek vnitřní strany povlaku KZ. Povrch ocele předem otryskán. Tepelně zpracováno 7 min.



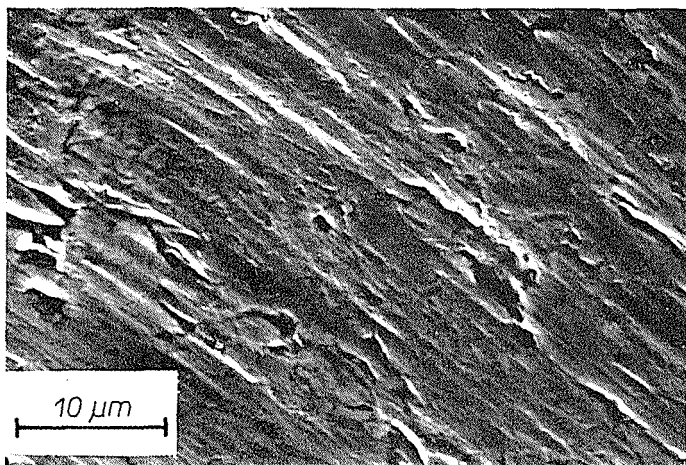
Obr. 3. Snímek vnitřní strany povlaku P 468. Povrch ocele předem mořen. Tepelně zpracováno 5 min.



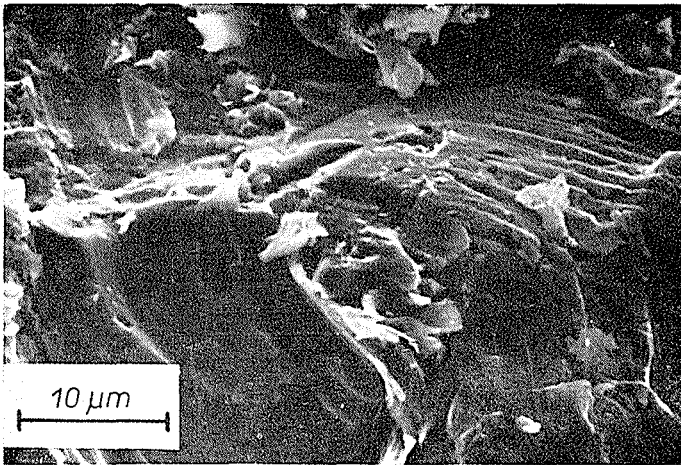
Obr. 4. Snímek vnitřní strany povlaku P 468. Povrch ocele předem otryskán. Tepelně zpracováno 9 min.



Obr. 5. Snímek hrany lomové plochy a vnitřní strany povlaku P 468. Povrch ocele předem mořen. Tepelně zpracováno 7 min.

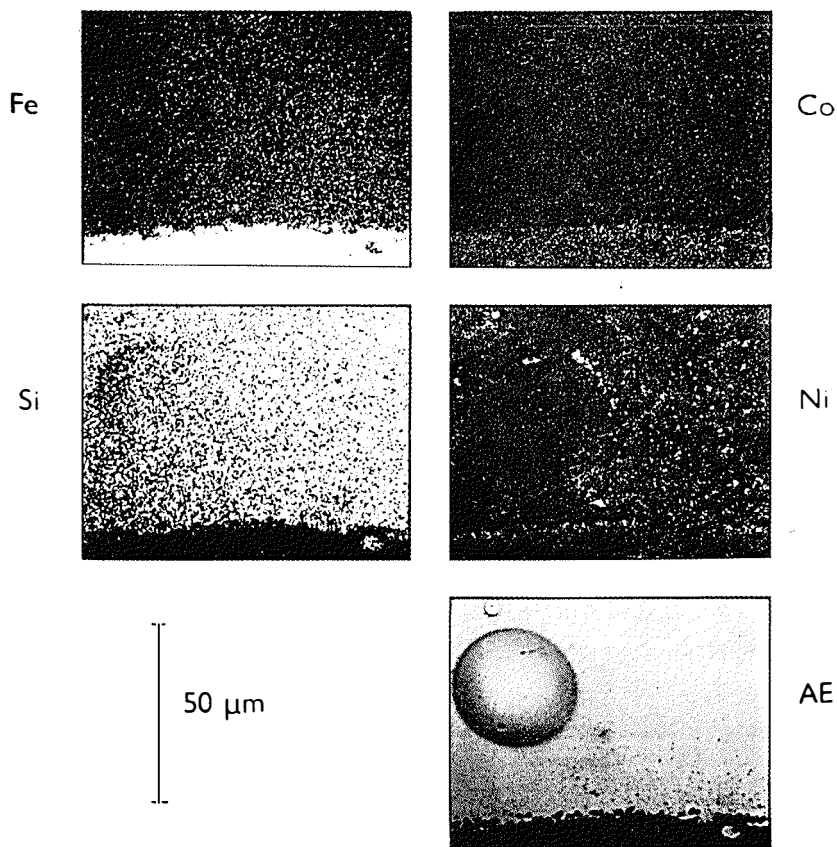


Obr. 6. Snímek povrchu ocele po moření v HCl (15 %) při 20 °C.

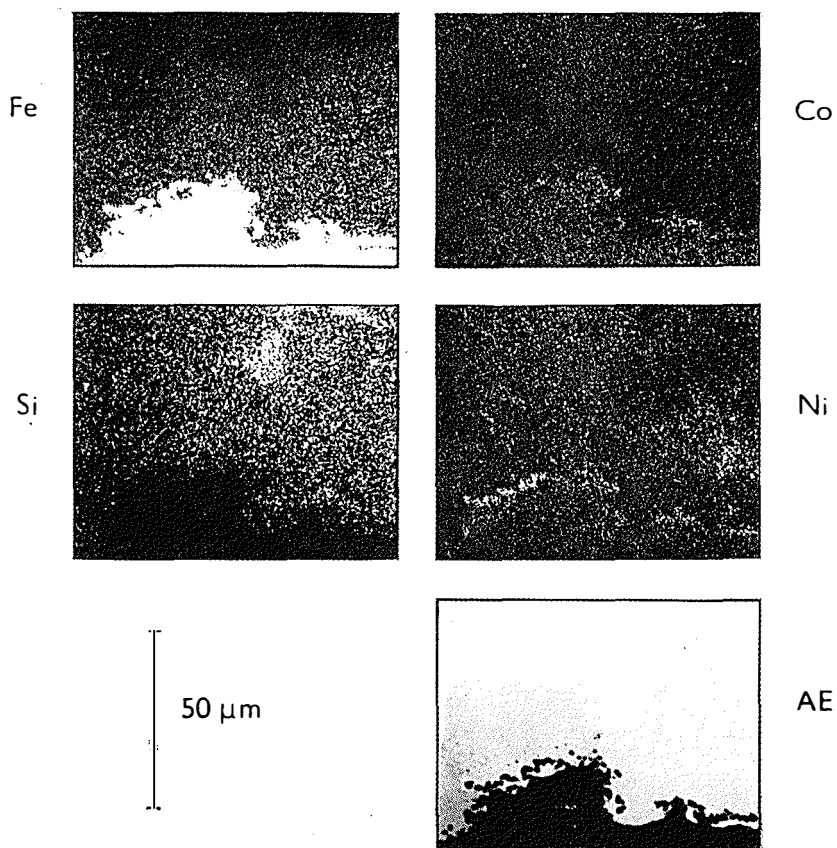


Obr. 7. Snímek povrchu ocele po otryskání korundem.

Některé vlastnosti fázového rozhraní mez ocelí a smaltovanými povlaky

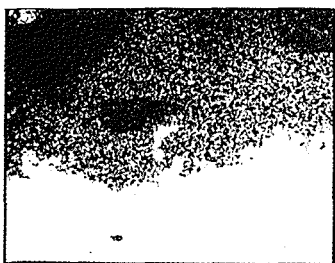


*Obr. 13. Výsledky plošné analýzy příčného výbrusu vzorku ocele se smaltem KZ. Povrch ocele předem
mořen. Tepelně zpracováno 7 min.
AE --- snímek v absorbovaných elektronech.*

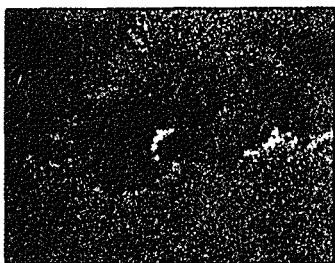


Obr. 14. Výsledky plošné analýzy příčného výbrusu vzorku ocele se smaltem KZ. Povrch ocele předem otryskán. Tepelně zpracováno 7 min.

Fe



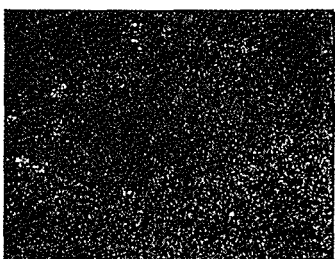
Co



Si

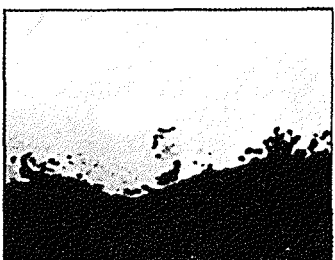


Ni



50 μm

AE



Obr. 15. Výsledky plošné analýzy příčného výbrusu ocele se smaltom P 468. Povrch ocele předem otryskán. Tepelně zpracováno 7 min.